

Autoreferat

1 Imię i Nazwisko

Robert Zaleśny

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

2007 – Stopień doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia nadany uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 24 października 2007 roku. Tytuł rozprawy: „*Nieliniowe właściwości optyczne modelowych układów molekularnych*”, promotor pracy: dr hab. inż. Wojciech Bartkowiak.

2002 – Dyplom magistra inżyniera w zakresie inżynierii materiałowej, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska.

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Od 2010 – Adiunkt naukowo-dydaktyczny, Zakład Chemii Fizycznej i Kwantowej, Politechnika Wroclawska.

2008–2010 – Asystent naukowo-dydaktyczny, Zakład Chemii Teoretycznej, Politechnika Wroclawska.

2006–2008 – Asystent naukowo-dydaktyczny, Katedra Chemii Fizycznej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika.

2004–2006 – Starszy referent inżynierijno-techniczny, Zakład Chemii Kwantowej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika.

4 Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy

Cykl publikacji powiązanych tematycznieⁱ.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

„Wpływ otoczenia i efektów anharmonicznych w stanach oscylacyjnych na właściwości elektrooptyczne cząsteczek”

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

Odnosiniki do prac z cyklu stanowiącego osiągnięcie naukowe opatrzone zostały przedrostkiem H. Dla wszystkich cytowanych prac, których jestem współautorem, podano w nawiasach wartości wskaźnika Impact Factor (IF) czasopism, w których się ukazały (według Journal Citation Reports), zgodnie z rokiem opublikowania. Dla prac które ukazały się drukiem w 2016 roku podano wartości wskaźnika za rok 2015. Sumaryczny wskaźnik IF dla prac z cyklu habilitacyjnego (H1-H9) wynosi 34,045, co daje średnią wartość wskaźnika na artykuł równą 3,782.

- H1** R. Zaleśny (✉), I. W. Bulik, W. Bartkowiak, J. M. Luis, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos i P. Krawczyk, “Electronic and vibrational contributions to first hyperpolarizability of donor–acceptor-substituted azobenzene”, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 244308 (IF₂₀₁₀: 2.921). DOI: [10.1063/1.3516209](https://doi.org/10.1063/1.3516209)
- H2** R. Zaleśny (✉), “Anharmonicity contributions to the vibrational first and second hyperpolarizability of para-disubstituted benzenes”, *Chemical Physics Letters* **2014**, *595-596*, 109–112 (IF₂₀₁₄: 1.897). DOI: [10.1016/j.cplett.2014.01.041](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.01.041)
- H3** R. Zaleśny (✉), A. Baranowska-Łączkowska (✉), M. Medved’ i J. M. Luis, “Comparison of property-oriented basis sets for the computation of electronic and nuclear relaxation hyperpolarizabilities”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 4119–4128 (IF₂₀₁₅: 5.301). DOI: [10.1021/acs.jctc.5b00434](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00434)
- H4** R. Zaleśny (✉), G. Tian, C. Hättig, W. Bartkowiak i H. Ågren (✉), “Toward assessment of density functionals for vibronic coupling in two-photon absorption: A case study of 4-nitroaniline”, *Journal of Computational Chemistry* **2015**, *36*, 1124–1131 (IF₂₀₁₅: 3.648). DOI: [10.1002/jcc.23903](https://doi.org/10.1002/jcc.23903)
- H5** R. Zaleśny (✉), N. A. Murugan, G. Tian, M. Medved’ i H. Ågren, “First-principles simulations of one- and two-photon absorption band shapes of the bis(BF₂) core complex”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 2323–2332 (IF₂₀₁₅: 3.187). DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b09726](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09726)

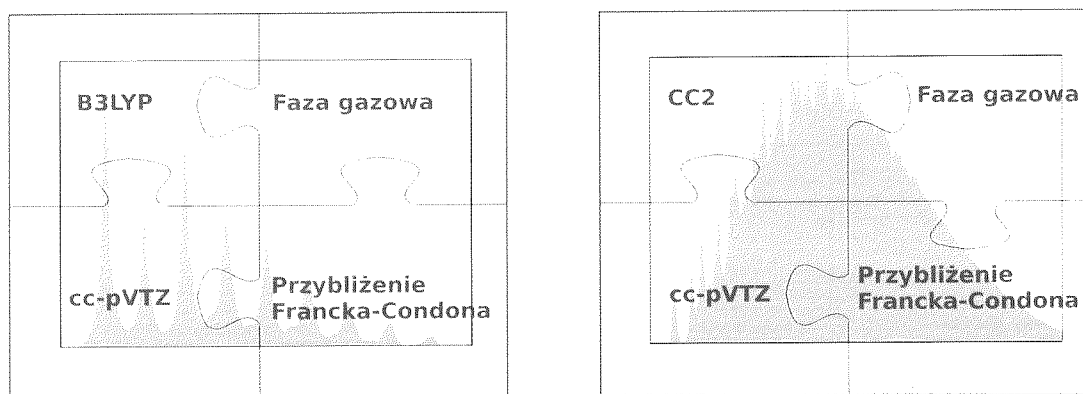
ⁱ W rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

- H6 R. Zaleśny (✉), N. A. Murugan, F. Gel'mukhanov, Z. Rinkevicius, B. Ośmiałowski, W. Bartkowiak i H. Ågren (✉), "Toward fully nonempirical simulations of optical band shapes of molecules in solution: A case study of heterocyclic ketoimine difluoroborates", *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 5145–5152 (IF₂₀₁₅: 2.883, Jacopo Tomasi Festschrift). DOI: [10.1021/jp5094417](https://doi.org/10.1021/jp5094417)
- H7 R. Zaleśny, R. W. Góra (✉), J. Kozłowska, J. M. Luis, H. Ågren i W. Bartkowiak (✉), "Resonant and nonresonant hyperpolarizabilities of spatially confined molecules: A case study of cyanoacetylene", *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3463–3472 (IF₂₀₁₃: 5.310). DOI: [10.1021/ct400410m](https://doi.org/10.1021/ct400410m)
- H8 R. Zaleśny (✉), R. Góra, J. M. Luis i W. Bartkowiak (✉), "On the particular importance of vibrational contributions to the static electrical properties of model linear molecules under spatial confinement", *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 21782–21786 (IF₂₀₁₅: 4.449). DOI: [10.1039/c5cp02865e](https://doi.org/10.1039/c5cp02865e)
- H9 R. Zaleśny (✉), M. Garcia-Borrás, R. W. Góra, M. Medved' i J. M. Luis (✉), "On the physical origins of interaction-induced vibrational (hyper)polarizabilities", *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 22467–22477 (IF₂₀₁₅: 4.449). DOI: [10.1039/C6CP02500E](https://doi.org/10.1039/C6CP02500E)

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

W przeciągu półwiecza od jej powstania, optyka nieliniowa stała się dyscypliną dojrzałą, a nieliniowe zjawiska optyczne znalazły liczne zastosowania. Dość wymienić w tym kontekście np. generowanie podwójnej harmonicznego promieniowania, który to proces pozwala modulować długość fali emitowanego światła laserowego, czy chociażby dwukwantowo wzbudzaną polimeryzację, wykorzystywaną w mikrofabrykacji. W moim przekonaniu najbardziej fascynujący obszar zastosowania nieliniowych zjawisk optycznych to spektroskopia molekularna [10–12]. Dla przykładu, zjawisko absorpcji dwukwantowej jest wykorzystywane w bioobrazowaniu [13], w badaniach elektronowych stanów wzbudzonych, do których przejścia są zabronione w procesie absorpcji jednofotonowej ze względu na symetrię, oraz w celu uzyskania widm o dużej rozdzielczości [14]. Techniki spektroskopowe wykorzystujące proces generowania częstości sumarycznej dostarczają zaś niezwykle cennych informacji m.in. o strukturze granicy międzyfazowej [15, 16]. Rezultaty symulacji komputerowych stanowić mogą wartościowe uzupełnienie doświadczalnych danych spektroskopowych jedynie pod warunkiem, że model fizyczny opisu zjawiska jest poprawny, a obliczeniowe metody cechuje duża moc predykcyjna. Nie będzie nadużyciem stwierdzenie, że protokoły symulacji widm nieliniowych spektroskopii znajdują się wciąż we wczesnej fazie rozwoju. Jak pokazały badania przeprowadzone przez szereg autorów oraz przy moim współudziale, w przypadku opisu nieliniowych właściwości optycznych molekuł, nieodpowiedni dobór elementów protokołu obliczeniowego prowadzić może do błędnych rezultatów [17–20]. Za



Rysunek 1: Struktura oscylacyjna pasma odpowiadającego dwukwantowemu wzbudzeniu cząsteczki 4-nitroaniliny do stanu $\pi\pi^*$.

przykład niech posłuży rys. 1, który przedstawia strukturę oscylacyjną pasma absorpcji w dwukwantowym elektronowym widmie cząsteczki 4-nitroaniliny – zastosowanie funkcjonu korelacyjno-wymennego B3LYP prowadzi do zupełnie innego kształtu pasma absorpcji, w porównaniu z rezultatami symulacji przeprowadzonymi w oparciu o metodę sprzężonych klasterów [H4]. Ze względu na brak systematycznych badań nad konsekwencjami stosowania licznych przybliżeń stosowanych w obliczeniach właściwości elektrooptycznych cząsteczek z uwzględnieniem oscylacji, w cyklu prac podjąłem próbę chociaż częściowego uzupełnienia tej luki. Przybliżenia o których mowa obejmują zarówno wybór modelu fizycznego dla oddziaływania pola elektromagnetycznego z cząsteczkami, jak i odpowiedni dobór obliczeniowych metod chemii kwantowej¹. Szczególnie istotnym zagadnieniem jest również sposób opisu efektów związanych z wpływem otoczenia na wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych cząsteczek i temu wątkowi poświęciłem sporo miejsca w dziewięciu publikacjach [H1–H9] stanowiących osiągnięcie naukowe. Cykl prac habilitacyjnych został podzielony na trzy główne wątki:

- efekty anharmoniczności a nierezonansowe właściwości elektrooptyczne cząsteczek ([H1–H3]),
- wkłady Herzberga-Tellera a struktura oscylacyjna pasm w absorpcyjnych widmach dwukwantowych ([H4, H5]),
- efekty otoczenia a wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych ([H6–H9]).

¹ Ten ostatni wątek poruszyłem w rozprawie doktorskiej, dokonując analizy wpływu efektów korelacji ruchu elektronów na wkłady elektronowe i oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności cząsteczek. Rezultaty badań przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały jednakże uzyskane zaniedbując efekty anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej.

Efekty anharmoniczności a nierezonansowe właściwości elektrooptyczne cząsteczek

Jednym z fundamentalnych zagadnień w molekularnej optyce nieliniowej jest rola wibracji cząsteczek². W oparciu o przybliżenie Borna-Oppenheimera całkowitą (hiper)polaryzowalność P można podzielić, podług dwóch schematów, na wkład elektronowy P^e oraz wkłady oscylacyjne o jasnej interpretacji fizycznej [22]:

$$P = P^e + P^{zpva} + P^v \quad (1)$$

lub

$$P = P^e + P^{nr} + P^{curv}. \quad (2)$$

W powyższych równaniach człon P^{zpva} (zpva to skrótowiec od ang. *zero point vibrational averaging*) reprezentuje uśrednienie po podstawowym stanie oscylacyjnym, P^v jest tzw. wkładem „czysto” oscylacyjnym (ang. *pure vibrational contribution*), wkład oznaczony jako P^{nr} (ang. *nuclear relaxation*) pochodzi od zmiany położenia równowagowego jąder w obecności zewnętrznego pola elektrycznego, wreszcie P^{curv} reprezentuje zmianę krzywizny hiperpowierzchni energii potencjalnej w zewnętrznym polu elektrycznym (ang. *curvature contribution*). W przypadku oddziaływania molekuł z polem elektromagnetycznym o wysokiej częstotliwości³ należy oczekiwać, że dominujący wkład pochodzić będzie od zaburzeń gęstości elektronowej - jest to tzw. wkład elektronowy. W istocie, badania przeprowadzone przez Kirtmana i wsp. pokazują, że dla szeregu nierezonansowych nieliniowych procesów z udziałem pola elektrycznego o częstotliwości z zakresu widzialnego (np. w procesie generowania trzeciej harmonicznej, ang. *third harmonic generation*, THG), wkład oscylacyjny jest nieznaczny lub całkowicie zanedbywalny [23]. Jednakże w przypadku procesów w których następuje jednoczesne oddziaływanie cząsteczki z szybkozmiennym oraz ze stałym polem elektrycznym (por. stałoprądowy efekt Pockelsa, ang. *dc-Pockels effect*, dc-P) wkłady oscylacyjne mogą być znaczące i stanowić kilkadziesiąt procent wartości wkładów czysto elektronowych [23]. W przypadku procesów rezonansowych, jak na przykład absorpcja dwukwantowa, wkłady oscylacyjne muszą być uwzględnione, aby opisać strukturę oscylacyjną pasma absorpcji [24]. Celem przeprowadzenia charakterystyki ilościowej wkładów oscylacyjnych do (hiper)polaryzowalności, która została zaprezentowana w cyklu prac habilitacyjnych, wykorzystałem trzy metody: rachunek zaburzeń Bishopa-Kirtmana (BKPT, ang. *Bishop-Kirtman perturbation theory*) [25], metodę FF-NR (ang. *finite-field nuclear relaxation method*) [26, 27] oraz metodę FIC (ang. *field-induced coordinates method*) [28]. Ze względu na brak ugruntowanej w języku polskim terminologii, w dalszej części sekcji 4c) wykorzystane zostaną anglojęzyczne skrótowce na oznaczenie powyższych trzech metod. W celu związłego przedstawienia wykorzystywanej notacji oraz aby przybliżyć przedmiot badań, poniżej przedstawiony zostanie pobieżnie formalizm BKPT.

² W opisie nieliniowych właściwości optycznych molekuł najczęstszym podejściem jest potraktowanie rotacji w sposób klasyczny [21].

³ Przez pole elektromagnetyczne o dużej częstotliwości należy w tym kontekście rozumieć wartości ν przekraczające 400 THz.

Na początku ostatniej dekady minionego wieku, Bishop i Kirtman zaproponowali metodę opartą na rachunku zaburzeń, która pozwala wyznaczyć wkłady oscylacyjne do hiperpolaryzowalności wieloatomowych cząsteczek z uwzględnieniem poprawek pochodzących od anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej [25]. Zasadniczy element tego podejścia stanowi rozwinięcie w szereg potęgowy (względem współrzędnych normalnych, Q) operatora momentu dipolowego:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_a \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots, \quad (3)$$

oraz potencjału dla ruchu jąder:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_a \sum_b \sum_c F_{abc} Q_a Q_b Q_c + \dots \quad (4)$$

Człon zależny od kwadratu współrzędnej normalnej w równaniu (3) stanowi przyczynek pochodzący od anharmoniczności elektrycznej (w pierwszym rzędzie), natomiast człon zależny od trzeciej potęgi współrzędnej normalnej w równaniu (4) odpowiada anharmoniczności mechanicznej (również w pierwszym rzędzie). Bishop i Kirtman wprowadzili elegancką notację, która definiuje przyczynki anharmoniczne jako $[\]^{n,m}$, gdzie n i m oznaczają rząd anharmoniczności elektrycznej oraz mechanicznej. W oparciu o powyższą notację wkłady oscylacyjne do polaryzowalności (α), pierwszej (β) oraz drugiej (γ) hiperpolaryzowalności można przedstawić jako:⁴

$$\alpha^v = \underbrace{[\mu^2]^{0,0}}_{\alpha^{nr}} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1}, \quad (5)$$

$$\beta^v = \underbrace{[\mu\alpha]^{0,0} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1}}_{\beta^{nr}} + [\mu\alpha]^{2,0} + [\mu\alpha]^{1,1}, \quad (6)$$

$$\gamma^v = [\alpha^2]^{2,0} + [\alpha^2]^{0,2} + [\alpha^2]^{1,1} + [\mu\beta]^{2,0} + [\mu\beta]^{0,2} + [\mu\beta]^{1,1} + \underbrace{[\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1} + [\mu^4]^{2,0} + [\mu^4]^{0,2} + [\mu^4]^{1,1}}_{\gamma^{nr}}. \quad (7)$$

Jawną postać powyższych członów można znaleźć m.in. w pracy Bishopa i Kirtmana [25]; warto jednak w tym miejscu nadmienić, że wielkość podana w nawiasie jest sposobem zapisu sumy pochodnych tej wielkości po współrzędnych normalnych. Dla przykładu, wkład harmoniczny do niezależnej od częstości diagonalnej drugiej hiperpolaryzowalności $\gamma_{iiii}(0;0,0,0)$ dany jest wyrażeniem:

$$[\mu\beta]_{iiii}^{0,0}(0;0,0,0) = 4 \sum_a \frac{1}{\omega_a^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_a} \frac{\partial \beta_{iii}}{\partial Q_a}, \quad (8)$$

⁴ Hiperpolaryzowalności to wielkości tensorowe, jednakże w równaniach (5)-(7) wskaźniki zostały opuszczone dla zachowania przejrzystej notacji.

gdzie ω_a jest częstością dla drgania opisanego współrzędną normalną Q_a . Zaniedbanie w równaniach (5)-(7) wszystkich członów, gdzie $n + m > 0$ stanowi podstawę modelu podwójnie harmonicznego (ang. *double harmonic model*).

Ze względu na dużą złożoność numeryczną, wiarygodne badania (tj. w oparciu o metody uwzględniające korelację ruchu elektronów) nad wkładami anharmonicznymi do (hiper)polaryzowalności zostały przeprowadzone jedynie dla kilkuatomowych cząsteczek [29–31]. Znakomita większość dostępnych w literaturze danych dotyczących wkładów oscylacyjnych do nierezonansowych (hiper)polaryzowalności została uzyskana w oparciu o przybliżenie podwójnie harmoniczne. Cel jaki przed sobą postawiłem przystępując do badań stanowiła odpowiedź na pytanie czy poprawki do hiperpolaryzowalności wynikające z anharmoniczności są znaczące dla reprezentatywnej grupy cząsteczek π -elektronowych średniej wielkości, tj. kilkunastoatomowych. Do badań została wybrana grupa kilku modelowych cząsteczek, obejmująca dwie fotochromowe cząsteczki (pochodną azobenzenu [H1] i zasadę Schiffa [H3]) oraz 1,4-dwupodstawione pochodne benzenu, będące modelowymi układami typu donor- π -akceptor [H2]. W analizie roli anharmoniczności ograniczyłem się do tych członów, które stanowią wkład do β^{nr} oraz γ^{nr} (por. równania (5)-(7)). Najciekawsze rezultaty zostały zebrane w cyklu trzech publikacji [H1–H3]. W przypadku pochodnej azobenzenu, podstawionej elektronoakceptorową grupą nitrylową oraz elektronodonorową grupą aminową, przyczynek netto do diagonalnej pierwszej hiperpolaryzowalności pochodzący od sumy anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej jest znacznie większy w przypadku izomeru *cis* niż w przypadku izomeru *trans* (wkład harmoniczny stanowi odpowiednio 67% oraz 80% wartości β^{nr}) [H1]. Ponadto, poprawki anharmoniczne znoszą się częściowo wyłącznie w przypadku izomeru *trans*. Badania nad wkładami oscylacyjnymi do hiperpolaryzowalności azobenzenu przeprowadziłem w latach 2008–2010 i w tamtym okresie dostępne zasoby obliczeniowe nie umożliwiły mi opisu efektów wynikających z korelacji ruchu elektronów metodą wiarygodniejszą niż MP2. Rezultaty zebrane w publikacji [H2] zostały uzyskane z wykorzystaniem baz funkcyjnych o większych rozmiarach (zawierających bogatszy zestaw funkcji polaryzacyjnych oraz funkcje dyfuzyjne (rozmyte)) w oparciu o szerszą paletę metod *ab initio*, tj. MP2, CCSD oraz CCSD(T).⁵ Obliczenia wkładów elektronowych oraz oscylacyjnych, z uwzględnieniem poprawek na anharmoniczność elektryczną oraz mechaniczną, przeprowadziłem dla pięciu 1,4-dwupodstawionych pochodnych benzenu. Zestaw podstawników obejmował następujące pary: (NH₂,CHO), (NH₂,CN), (OH,CN), (OH,NO₂) oraz (NH₂,NO₂). Rezultaty obliczeń pokazały, że zaniedbanie poprawek anharmonicznych w przypadku dwóch cząsteczek prowadzi do niepoprawnego znaku orientacyjnie uśrednionej pierwszej hiperpolaryzowalności, zaś w przypadku trzech pozostałych cząsteczek poprawki te stanowią ok 40% wartości β^{nr} . Efekty anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej odgrywają równie istotną rolę w trzeciorzędowej odpowiedzi elektrooptycznej pochodnych benzenu, tj. przyczynki harmoniczne stanowią od 26% do 81% wartości diagonalnej składowej tensora γ^{nr} [H2]. Przykładem cząsteczki w przypadku której efekty anharmoniczności odgrywają istotną rolę jest fotochromowa zasada Schiffa [H3]. Rezultaty obliczeń, przepro-

⁵ W przypadku tej ostatniej metody zastosowano przybliżoną metodę szacowania wkładów oscylacyjnych; wątek ten zostanie omówiony w dalszej części sekcji 4c).

wadzonych metodą MP2 oraz z wykorzystaniem bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ, dowiodły, że suma wkładów anharmonicznych do pierwszej hiperpolaryzowalności blisko czterokrotnie przewyższa wkład harmoniczny [H3]. Wiarygodność przewidywań uzyskanych za pomocą metody MP2 została potwierdzona w oparciu o wyniki obliczeń przeprowadzonych metodą CCSD.

Omówione w poprzednim akapicie rezultaty zostały uzyskane metodami, które wychodzą poza przybliżenie cząstek niezależnych. Prace [H2] oraz [H3] zawierają porównanie wkładów oscylacyjnych uzyskanych metodami MP2 oraz CCSD i obydwie z nich, w przypadku badanych cząsteczek, dostarczają ilościowo zbieżnych rezultatów. Analiza efektów korelacji ruchu elektronów pochodzących od wyższych pobudzeń na wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych nie jest możliwa w przypadku cząsteczek średniej wielkości ze względu na ogromny koszt obliczeniowy.⁶ W celu oszacowania wpływu efektów korelacji ruchu elektronów i tych związanych z rozszerzeniem bazy funkcyjnej o dodatkowe funkcje polaryzacyjne na wkłady oscylacyjne do hiperpolaryzowalności z uwzględnieniem anharmoniczności, w publikacji [H2] zaproponowałem przybliżenie bazujące na metodzie FF-NR, której istotą jest różniczkowanie energii całkowitej obliczonej dla zestawu zrelaksowanych w polu elektrycznym geometrii. Przybliżony schemat polega natomiast na relaksacji geometrii w obecności zewnętrznego pola elektrycznego metodą mniej dokładną, przy czym energię całkowitą w zewnętrznym polu elektrycznym dla zrelaksowanej cząsteczki wyznacza się metodą dokładniejszą. Jak pokazały rezultaty wstępnych obliczeń zaprezentowane w publikacji [H2], ten prosty schemat, od którego nie należy oczekiwać ilościowej mocy predykcyjnej, może być użyteczny w określeniu kierunku zmian związanych z efektami korelacji ruchu elektronów i rozszerzenia bazy funkcyjnej.

Jako alternatywę dla baz funkcyjnych o bogatym zestawie funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych (te ostatnie są szczególnie istotne dla ilościowo poprawnych przewidywań właściwości elektrooptycznych cząsteczek) blisko od trzech dekad szeroka grupa uczonych wykorzystuje tzw. bazy funkcyjne optymalizowane na właściwości elektryczne [32–35]. Jak pokazały liczne doniesienia, w przypadku wkładów elektronowych do właściwości elektrycznych jest to dobra strategia. Niektórzy autorzy stosują jednak te bazy w obliczeniach wkładów oscylacyjnych, bądź właściwości elektrycznych na wybranych obszarach hiperpowierzchni, choć nie istnieją systematyczne studia czy taki wybór jest zasadny. Krytyczną analizę przydatności baz funkcyjnych o których mowa w obliczeniach wkładów oscylacyjnych podjąłem w publikacji [H3]. Do analizy zostały wybrane następujące bazy funkcyjne: def2-TZVPD, Pol, LPol-ds oraz ORP a obliczenia (hiper)polaryzowalności, z uwzględnieniem anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej, zostały wykonane dla zestawu pięciu cząsteczek: formaldehydu, dwutlenku węgla, diazenu oraz dwóch izomerów fotochromowej zasady Schiffa. Wyniki referencyjne dla małych molekuł zostały uzyskane z wykorzystaniem bazy funkcyjnej d-aug-cc-pVQZ (metodami MP2 oraz CCSD). Rezultaty obliczeń jednoznacznie wskazują, że w

⁶ W przypadku oscylacyjnych wkładów do właściwości elektrooptycznych metody oparte np. na dekompozycji Choleskiego nie stanowią alternatywy, gdyż z jednej strony brak implementacji algorytmów analitycznego obliczania właściwości elektrycznych wyższych rzędów, a z drugiej metody te nie oferują wystarczającej dokładności numerycznej.

przypadku małych cząsteczek bazy optymalizowane na właściwości nie oferują wystarczającej dokładności, gdyż przewidują wkłady oscylacyjne z wartościami błędów względnego od kilku do kilkudziesięciu procent [H3]. Redukcję średniego błędów względnego do wartości poniżej 1% pozwalają uzyskać natomiast bazy Dunninga typu *triple- ζ* i te o bogatszym zestawie funkcji polaryzacyjnych. W przypadku fotochromowej zasady Schiffa zastosowanie bazy def2-TZVPD prowadzi do katastrofalnych przewidywań wkładów anharmonicznych do pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności. Dla przykładu, wartość orientacyjnie uśrednionego tensora β^{nr} jest przeszacowana o około 200% w stosunku do wyników uzyskanych bazą funkcyjną aug-cc-pVTZ [H3]. Analiza jaką przeprowadziłem pozwoliła powiązać ten artefakt z wartością $(\partial\mu/\partial Q)/\omega^2$ dla modów drgań o niskich częstościach. Wkłady anharmoniczne do drugiej hiperpolaryzowalności zależą od wyższych potęg powyższego stosunku, zwiększając w ten sposób wartość błędów w przypadku γ^{nr} w porównaniu z β^{nr} (por. [H3], tab. 5). Obserwacja ta stanowiła punkt wyjścia do zaproponowania nowego schematu obliczeniowego, który opiera się na dwóch bazach funkcyjnych. Pierwsza z nich (o większych rozmiarach) jest wykorzystywana do wyznaczenia hesjanu oraz pochodnych $\partial\mu/\partial Q$, natomiast druga baza funkcyjna (o znacznie mniejszych rozmiarach, np. baza optymalizowana na właściwości) znajduje zastosowanie do wyznaczenia pozostałych pochodnych wyższych rzędów. Jak pokazały rezultaty obliczeń przedstawione w pracy [H3] jest to obliczeniowo niezwykle efektywne podejście i pozwala ono zredukować błąd wyznaczenia β^{nr} w oparciu o bazę def2-TZVPD oraz ORP odpowiednio z 200% do 4% oraz z 30% do 15%.

W podsumowaniu omawianego wątku należy podkreślić, że w przypadku kilkunastoatomowych cząsteczek π -elektronowych, model podwójnie harmoniczny jest niezwykle zawodny, a do ilościowej charakterystyki wkładów oscylacyjnych do hiperpolaryzowalności wymagane są obliczenia poprawek pochodzących zarówno od anharmoniczności elektrycznej jak i mechanicznej. Ponadto, bazy optymalizowane na właściwości winny być wykorzystywane w obliczeniach oscylacyjnych (hiper)polaryzowalności ze szczególną ostrożnością, gdyż błędy wyznaczenia przyczynków anharmonicznych mogą sięgać od kilku do kilkuset procent.

Wkłady Herzberga-Tellera a struktura oscylacyjna pasm w absorpcyjnych widmach dwukwantowych

Absorpcja dwukwantowa to proces jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów poprzez stan wirtualny. Metody opisu rezonansowych nieliniowych właściwości optycznych z uwzględnieniem oscylacji molekuł bazują na szeregu przybliżeń, których wiarygodność wciąż czeka na szerszą weryfikację. Najbardziej kompletny opis procesu absorpcji dwukwantowej⁷ został przedstawiony przez Bishopa, Luisa i Kirtmana [36]. Metoda perturbacyjna zaproponowana przez tych autorów została zastosowana tylko dla cząsteczki dwuatomowej. Jej rozszerzenie na układy wieloatomowe, z uwzględnieniem anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej, nie zostało jak dotąd zaprezentowane. Co prawda kilka zespołów badawczych przeprowadziło symulacje struktury oscylacyjnej pasm w absorpcyjnych widmach dwukwantowych, ale

⁷ Metoda zastosowana przez Bishopa i wsp. wykorzystuje przybliżenie polegające na zaniedbaniu wszystkich stanów elektronowych z wyjątkiem stanu podstawowego i stanu do którego następuje pobudzenie.

w oparciu o prostsze modele, niż ten wspomniany powyżej [37–43]. Wspólny mianownik tych podejść to brak rygorystycznego podejścia do uwzględnienia efektów anharmoniczności. Z formalnego punktu widzenia, efekty te w ogóle nie są uwzględnione w sposób jawny, gdyż modele o których mowa bazują jedynie na członie liniowym w rozwinięciu Herzberga-Tellera tensora momentu przejścia drugiego rzędu (jest ono analogiczne do równania (3)). W modelu LCM (ang. *linear coupling model*) [37, 38] poprawki anharmoniczne są jednak uwzględnione w czynnikach Huanga-Rhys, które oblicza się w oparciu o gradient energii w elektronowym stanie wzbudzonym. Tym samym anharmonizm uwzględniony jest w pewnym stopniu w obszarze przejścia wertykalnego. W przypadku cząsteczek zawierających układ sprzężonych wiązań typu π , przybliżenie Francka-Condon jest zazwyczaj wystarczające, aby poprawnie wysymulować strukturę oscylacyjną absorpcyjnych pasm odpowiadających jednofotonowym przejściom elektronowym o dużej wartości molowego współczynnika absorpcji. Jak pokazały liczne badania, uwzględnienie członu, który zależy liniowo od współrzędnej normalnej w równaniu (3) prowadzi zazwyczaj do lepszej zgodności obliczeń z danymi doświadczalnymi, choć nie zmienia znacząco kształtu pasma. Zupełnie inaczej jest w przypadku symulacji struktury oscylacyjnej pasm absorpcyjnych odpowiadających przejściom dwukwantowym. Obliczenia wykonane dla niewielkiej grupy cząsteczek organicznych pokazują, że przybliżenie Francka-Condon nie jest wystarczające i w celu poprawnych przewidywań kształtu pasma należy uwzględnić wkłady Herzberga-Tellera [39, 40]. Choć obliczenia kwantowo-chemiczne struktury oscylacyjnej pasm absorpcyjnych w elektronowych widmach dwukwantowych mogą być niezwykle pomocne w interpretacji danych eksperymentalnych, niestety, liczba prac poświęconych tej tematyce jest wciąż nad wyraz skromna. Aby rzucić więcej światła na omawiane zagadnienie, w cyklu prac habilitacyjnych podjąłem wątek symulacji struktury oscylacyjnej pasm w absorpcyjnych widmach dwukwantowych, mając na uwadze następujące aspekty:

- rolę wkładów Herzberga-Tellera w przewidywaniach struktury oscylacyjnej elektronowych pasm absorpcji w widmach dwukwantowych cząsteczek zawierających układ sprzężonych wiązań typu π ,
- przydatność teorii funkcjonałów gęstości w symulacjach widm dwukwantowych z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej pasm.

Ze względu na znaczny koszt obliczeniowy związany z symulacjami pasm absorpcyjnych w widmach dwukwantowych z uwzględnieniem ich struktury oscylacyjnej⁸, do badań wybrałem dwie cząsteczki: 4-nitroanilinę [H4], jako prototyp układów donor- π -akceptor, oraz cząsteczkę należącą do grupy difluoroborów (zawierającą grupę BF_2) [H5]. Ta ostatnia klasa

⁸ Znaczny koszt obliczeniowy związany jest z wyznaczeniem pochodnych tensora momentu przejścia drugiego rzędu po współrzędnych normalnych. W omawianych tu pracach [H4, H5] pochodne we współrzędnych kartezyjskich wyznaczone zostały numerycznie, a następnie przetransformowano je do współrzędnych normalnych, co pociąga za sobą konieczność obliczenia tensora momentu przejścia drugiego rzędu $18N+1$ razy (289 dla 4-nitroaniliny oraz 901 dla cząsteczki difluoroboru), gdzie N jest liczbą atomów. Sześć wychyleń atomu w każdym kierunku w kartezyjskim układzie współrzędnych gwarantuje zadowalającą stabilność numeryczną.

związków, obejmująca również BODIPY czy boranile, charakteryzuje się dużą wydajnością kwantową fluorescencji i ma potencjał do licznych zastosowań [44–48].

Ocenę przydatności teorii funkcjonałów gęstości w symulacjach widm dwukwantowych z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej pasm wykonałem dla cząsteczki 4-nitroaniliny [H4]. Obliczenia przeprowadziłem metodą sprzężonych klastrów (CC2) oraz trzema funkcjonalami korelacyjno-wymiennymi: B3LYP, BHandHLYP oraz CAM-B3LYP. Jak pokazały badania przeprowadzone przy moim współudziale [19, 20, 49], dwa ostatnie funkcjonały dostarczają dosyć wiarygodnych oszacowań nierezonansowych właściwości elektrooptycznych (zastosowanie teorii funkcjonałów gęstości w obliczeniach elektronowych i oscylacyjnych wkładów do nierezonansowych właściwości elektrooptycznych zostanie szerzej omówione w sekcji 5). Z kolei funkcjonal B3LYP jest najczęstszym wyborem w przypadku obliczeń licznych właściwości molekuł. W pracy [H4] przedstawiłem porównanie struktury oscylacyjnej pasma w elektronowym dwukwantowym widmie absorpcyjnym, które odpowiada przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$. Wykonałem również analizę porównawczą funkcjonałów w przewidywaniach wielkości wykorzystywanych w modelu LCM, tj. pochodnych tensora momentu przejścia drugiego rzędu po współrzędnych normalnych oraz czynników Huanga-Rhys. Analizę czynników Huanga-Rhys przeprowadziłem dla kilku kluczowych modów wyznaczających oscylacyjny wkład do energii reorganizacji. Jak pokazały przeprowadzone badania, każda z zastosowanych metod obliczeniowych przewiduje odmienną charakterystykę spektralną sprzężenia momentu przejścia drugiego rzędu ze współrzędnymi normalnymi (por. [H4], rys. 2). W przypadku oscylacyjnego wkładu do energii reorganizacji rozbieżności są również znaczące: 1253 cm^{-1} (B3LYP), 2212 cm^{-1} (CAM-B3LYP), 2323 cm^{-1} (BHandHLYP) oraz 3664 cm^{-1} (CC2). Warto zwrócić uwagę, że funkcjonały BHandHLYP oraz CAM-B3LYP przewidują podobną wartość tej wielkości. Moran oraz Kelley wyznaczyli w oparciu o dane eksperymentalne wkład oscylacyjny do energii reorganizacji dla 5 kluczowych drgań cząsteczki 4-nitroaniliny, a jego wartość wynosi 2058 cm^{-1} [50]. Wyniki przeprowadzonych obliczeń pokazują, że metoda CC2 dostarcza wiarygodnych oszacowań tej wielkości dla 5 kluczowych drgań (2045 cm^{-1}). Czynniki Huanga-Rhys mają kluczowe znaczenie dla rozkładu intensywności przejść pomiędzy stanami oscylacyjnymi w elektronowym stanie podstawowym i w stanie wzbudzone. Stąd, uzyskane rezultaty są nie tylko wartościowe dla symulacji widm dwukwantowych, ale również stanowią istotną wskazówkę co do wiarygodności funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w symulacjach struktury oscylacyjnej w widmach jednofotonowych (zarówno w przybliżeniu Francka-Condon jak również z uwzględnieniem wkładów Herzberga-Tellera). Porównanie kształtu pasm odpowiadających absorpcji dwukwantowej, z uwzględnieniem wkładów Herzberga-Tellera dla 4 zastosowanych metod, zostało przeprowadzone w sposób ilościowy w całym zakresie spektralnym (ν) w oparciu o następujący parametr:

$$\beta = \left[\frac{\int [I^{\text{CC2}}(\nu) - I^{\text{DFT}}(\nu)]^2 d\nu}{\int [I^{\text{CC2}}(\nu)]^2 d\nu} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

gdzie I odpowiada intensywności absorpcji dwukwantowej z uwzględnieniem wkładów Francka-Condon oraz Herzberga-Tellera. Wartość parametru β wynosi 0,990, 0,613 oraz

0,602 odpowiednio dla funkcjonału B3LYP, BHandHLYP oraz CAM-B3LYP. Należy zwrócić uwagę, że w sensie jakościowym rezultat ten jest zbliżony z przedstawionymi powyżej wynikami dla oscylacyjnego wkładu do energii reorganizacji. Zastosowanie metody CC2, która dostarcza wiarygodnego oszacowania czynników Huang-Rhys dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ dla cząsteczki 4-nitroaniliny, pozwoliło uzyskać ciekawy, a zarazem nowy rezultat: wkłady Herzberga-Tellera stanowią istotny przyczynek do intensywności przejścia dwukwantowego (inaczej niż przewiduje to teoria funkcjonałów gęstości). W pracy [H4] nie podjąłem próby symulacji kształtu pasma dla cząsteczki 4-nitroaniliny w roztworze, gdyż ze względu na dużą wartość poszerzenia niejednorodnego pasmo jest symetryczne i ma regularny kształt, który przybliżyć można funkcją Gaussa.

Wnioski z badań omówionych w poprzednim akapicie, dotyczące zastosowania teorii funkcjonałów gęstości w symulacjach widm dwukwantowych, wykorzystałem w badaniach nad absorpcyjnym widmem dwukwantowym cząsteczki difluoroboru (por. [H5], rys. 1). W pracy [H5] zaprezentowane zostały wyniki symulacji struktury oscylacyjnej pasma absorpcji odpowiadającego dwukwantowemu przejściu $2^1A_g \leftarrow 1^1A_g$ za pomocą funkcjonału korelacyjno-wymiennego BHandHLYP. Funkcjonał ten co prawda niedoszacowuje prawdopodobieństwo elektronowego przejścia dwukwantowego (w porównaniu z metodą CC2) lecz poprawnie przewiduje kształt pasma dla jednofotonowego wzbudzenia $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$. Wyniki symulacji dla cząsteczki difluoroboru, podobnie jak to zostało zaobserwowane w przypadku 4-nitroaniliny, pokazują konieczność uwzględnienia wkładów Herzberga-Tellera w symulacjach struktury oscylacyjnej w widmach dwukwantowych. Jednakże w przypadku jednofotonowego wzbudzenia $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ wkłady Herzberga-Tellera z dobrym przybliżeniem mogą być zaniedbane. Są to niezwykle cenne wskazówki o charakterze metodologicznym, gdyż badania nad absorpcją jedno- i dwufotonową barwników fluorescencyjnych zawierających grupę BF_2 zyskały w ostatnich latach na znaczeniu ze względu na potencjalne zastosowania takich układów m.in. w bio-obrazowaniu [47, 51].

Badania, których byłem pomysłodawcą, pokazały, że zaniedbanie wkładów Herzberga-Tellera nie jest dobrą strategią w przypadku symulacji struktury oscylacyjnej pasm absorpcyjnych dla przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach dwukwantowych cząsteczek organicznych. W moim przekonaniu następnym krokiem na drodze rozwoju uniwersalnego protokołu symulacji widm wielofotonowych powinna być ocena wpływu anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej na strukturę oscylacyjną pasm. Badania takie zainicjowałem w 2015 roku i uczestniczą w nich dr Heribert Reis oraz dr Josep M. Luis, z którymi mam przyjemność współpracować od 2007 roku.

Efekty otoczenia a wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych

W poprzedniej sekcji omówione zostały wyniki badań nad wkładami oscylacyjnymi do (hiper)polaryzowalności molekularnych *izolowanych* cząsteczek.⁹ W cyklu prac habilitacyjnych podjąłem również wątek badawczy, dotyczący opisu wpływu efektów otoczenia na wkłady

⁹ Wyjątek stanowią symulacje struktury oscylacyjnej pasma absorpcji w widmie dwukwantowym difluoroboru, które zostały wykonane dla cząsteczki w roztworze.

oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych. Główne aspekty, które znalazły się w obszarze moich zainteresowań obejmują:

- nieempiryczne symulacje kształtu pasm, z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej, w absorpcyjnych jedno- oraz dwukwantowych widmach elektronowych cząsteczek w roztworach,
- wkłady oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym,
- naturę oddziaływań międzycząsteczkowych a wkłady oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności kompleksów molekularnych.

Nieempiryczne symulacje struktury oscylacyjnej pasm w widmach jedno- oraz dwufotonowych

W trakcie stażu w Królewskim Instytucie Technologicznym w Sztokholmie, we współpracy z Profesorem Hansem Ågrenem realizowałem projekt finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej poświęcony symulacjom dwukwantowych widm absorpcyjnych cząsteczek barwników w roztworach. Badania obejmowały dwa zasadnicze wątki: wpływ rozpuszczalnika na dwufotonowe widma absorpcyjne oraz symulacje widm z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej pasm. Efekty otoczenia uwzględnione były w oparciu o hybrydowe podejście wykorzystujące dynamikę molekularną, w celu wyznaczenia konformacji cząsteczki rozpuszczonej i rozkładu cząsteczek rozpuszczalnika, oraz obliczenia kwantowo-chemiczne dla statystycznie nieskorelowanego zbioru konfiguracji cząsteczka rozpuszczona-rozpuszczalnik. Kluczowy element tego podejścia stanowi dyskretny model solwatacji uwzględniający wzajemną polaryzację cząsteczki rozpuszczonej i cząsteczek rozpuszczalnika [52], który w dalszej części będzie oznaczony skrótowcem PE (ang. *polarizable embedding*). Jeśli poszerzenie niejednorodne pasma jest znaczne (czy to na skutek dużej liczby konformerów cząsteczki barwnika czy też silnego oddziaływania z polarnym otoczeniem) wówczas, w oparciu o omawiane podejście, można oszacować szerokość połówkową pasma absorpcji¹⁰. W przypadku, gdy poszerzenie niejednorodne nie jest znaczące, wówczas w pasmach absorpcji w widmie elektronowym, odpowiadających jedno- oraz dwukwantowym wzbudzeniom, uwidaczniają się progresje oscylacyjne. W celu prowadzenia wydajnych symulacji kształtu takich pasm z zasad pierwszych zaproponowałem, wspólnie z Profesorem Hansem Ågrenem oraz Profesorem Farisem Gel'mukhanovem, nowy schemat obliczeniowy. Obejmuje on kilka etapów, a jego zasadniczym elementem jest metoda PE. W pierwszym kroku wykonywana jest dynamika molekularna dla chromoforu o zamrożonej geometrii w obecności cząsteczek rozpuszczalnika. Krok drugi stanowi oszacowanie poszerzenia niejednorodnego, które polega na wyznaczeniu rozkładu wertykalnych energii pobudzenia dla zbioru statystycznie nieskorelowanych konfiguracji cząsteczki rozpuszczonej i cząsteczek rozpuszczalnika w oparciu o

¹⁰ Poszerzenie niejednorodne z dobrym przybliżeniem można opisać funkcją Gaussa [53]. Wówczas szerokość połówkową pasma można obliczyć w oparciu o rozkład wertykalnych energii pobudzeń dla zbioru konfiguracji barwnik-rozpuszczalnik uzyskanych z obliczeń QM/MM.

model PE. Podczas tego etapu wykorzystałem zarówno implementację modelu PE w ramach teorii funkcjonałów gęstości (PE-DFT) [52], jak również połączenie modelu PE z metodą RI-CC2 (PERI-CC2, ang. *polarizable embedding resolution-of-identity CC2*) [54]. Kolejny krok obejmuje wyznaczenie przejść wibronowych (lub przejść pomiędzy stanami oscylacyjnymi w przybliżeniu Francka-Condon) z uwzględnieniem poszerzenia jednorodnego wynikającego ze skończonego czasu życia stanów wibronowych. Poszerzenie to jest zwykle nieznaczące i jego wielkość nie ma istotnego wpływu na kształt pasma absorpcji dla cząsteczki w roztworze. Etap ostatni obejmuje konwolucję pasma absorpcji z funkcją opisującą efekt poszerzenia niejednorodnego. W odróżnieniu od podejść powszechnie wykorzystywanych w literaturze, schemat obliczeniowy przedstawiony w pracy [H6] nie bazuje na arbitralnie wybranych wartościach parametrów istotnych dla symulacji kształtu pasma. Omawiane podejście zostało zastosowane w dwóch publikacjach z cyklu habilitacyjnego [H5, H6]. Pierwsza z publikacji zawiera rezultaty badań nad strukturą oscylacyjną jednokwantowych widm absorpcyjnych niesymetrycznych difluoroborów [H6]. Schemat obliczeniowy przedstawiony powyżej został zastosowany do symulacji kształtu pasm absorpcji trzech związków, różniących się swobodą konformacyjną. Rezultaty okazały się być niezwykle obiecujące. Warto nadmienić, o czym już była mowa powyżej, że kształt pasma jest silnie zależny od mocy predykcyjnej obliczeniowych metod chemii kwantowej. Druga publikacja prezentuje rezultaty symulacji kształtu pasm w widmie dwukwantowym cząsteczki difluoroboru i zawiera oryginalne porównanie poszerzenia niejednorodnego uzyskanego w oparciu o kilka metod [H5]. Obejmują one: PE-DFT, PERI-CC2, LR-PCM (ang. *linear response polarizable continuum model*), cLR-PCM (ang. *corrected linear response polarizable continuum model*) oraz SS-PCM (ang. *state specific polarizable continuum model*). W przypadku trzech ostatnich metod, poszerzenie niejednorodne wyznaczone zostało w oparciu o teorię Marcusa [55]. Na potrzeby porównania w/w metod, w pracy [H5] zaproponowałem prosty sposób oszacowania poszerzenia całkowitego z widma doświadczalnego, którego dominującą część stanowi efekt poszerzenia niejednorodnego pochodzący od oddziaływań cząsteczki rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem. Stąd, oszacowana wartość poszerzenia całkowitego stanowi górną granicę dla poszerzenia niejednorodnego wyznaczonego na drodze symulacji w oparciu o metodę PE lub teorię Marcusa. Wyniki zamieszczone w pracy [H5] pokazują, że metoda LR-PCM nie dostarcza wiarygodnych oszacowań poszerzenia niejednorodnego. Dokładność pozostałych metod wzrasta według następującej kolejności: PE-DFT, cLR-PCM/PERI-CC2, SS-PCM. Należy pamiętać, że obliczenia zostały przeprowadzone dla niepolarniej cząsteczki a poszerzenie niejednorodne jest nieznaczące - jest to więc niezwykle krytyczny test dla zastosowanych metod.

Wkłady oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym

Moje zainteresowanie tematyką właściwości elektrooptycznych cząsteczek w warunkach ograniczenia przestrzennego zawdzięczam Profesorowi Wojciechowi Bartkowiakowi, który był inicjatorem tego wątku badawczego w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej (ZChFiK) Politechniki Wrocławskiej. Wspólnie z pracownikami ZChFiK przeprowadziliśmy analizę wpływu ograniczenia przestrzennego na elektronowe wkłady do właściwości elektrooptycznych. Efekt ograniczenia reprezentowany był za pomocą modelowych potencjałów oraz

bazując na podejściu supermolekularnym. Badania o których mowa zaowocowały szeregiem doniesień [56–58]. Prace [H7, H8] z cyklu habilitacyjnego stanowią kontynuację omawianego wątku i zawierają analizę efektów związanych z relaksacją geometrii pod wpływem ograniczenia przestrzennego oraz jego wpływ na wkłady oscylacyjne do hiperpolaryzowalności (z uwzględnieniem anharmoniczności elektrycznej oraz mechanicznej). Warto nadmienić, że te ostatnie rezultaty stanowią nowy i oryginalny wkład do fizykochemii ograniczonych przestrzeni. Ze względu na znaczącą złożoność obliczeniową¹¹, badania przeprowadziłem tylko dla czterech liniowych cząsteczek: HCCCN [H7], CO₂ [H8], C₂H₂ [H8] oraz HCN [H8]. Wpływ ograniczenia przestrzennego reprezentowany był przez jednoelektronowy operator \hat{V}_{ogr} :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}_{\text{ogr}}, \quad (10)$$

gdzie \hat{H}^0 to Hamiltonian izolowanej cząsteczki. W badaniach, które miały na celu analizę właściwości elektrooptycznych w potencjale ograniczającym o topologii zbliżonej do nanorurki, wykorzystany został potencjał harmoniczny o symetrii cylindrycznej:

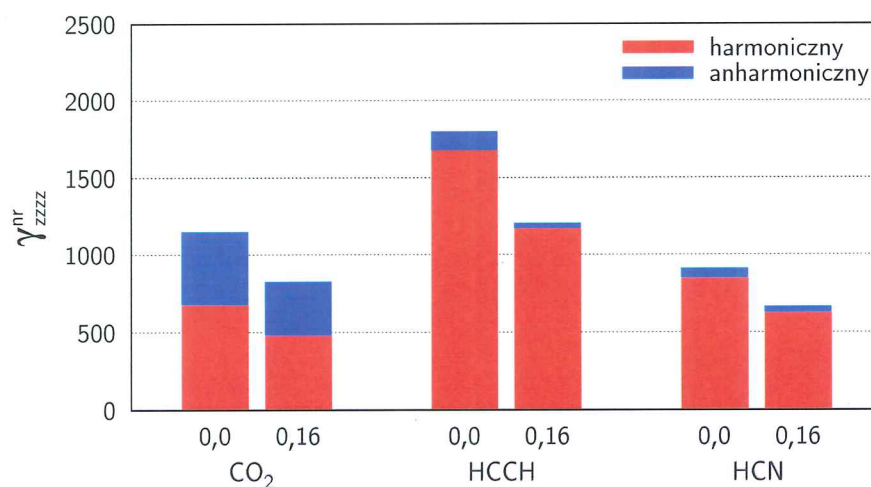
$$V_{\text{ogr}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \omega^2 \mathbf{r}_i^2 = \frac{1}{2} \omega^2 (x_i^2 + y_i^2), \quad (11)$$

gdzie ω jest amplitudą potencjału. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że zastosowany w badaniach potencjał działa wyłącznie na współrzędne elektronowe \mathbf{r}_i , tym samym relaksacja geometrii cząsteczki czy zmiana struktury oscylacyjnej w potencjale ograniczającym jest efektem *pośrednim*. W pracy [H7] zaproponowałem sposób wyboru wartości ω , mając na uwadze, aby potencjał stanowił możliwie najlepszą reprezentację otoczenia cząsteczki. Ze względu na fakt, iż potencjał dany równaniem (11) jest odpychający, wartość ω można dobrać w taki sposób, aby odpowiadał on wartości składowej wymiennej energii oddziaływania:

$$E(\omega) - E(0) \approx \Delta E_{\text{ex}}^{\text{HL}} \quad (12)$$

Rezultaty obliczeń zamieszczone w pracy [H7] pokazują, że wartość $\omega=0,32$ j.at. odpowiada składowej wymiennej energii oddziaływania dla cząsteczki HCCCN umieszczonej w nanorurce węglowej o średnicy 0,45 nm. W analogiczny sposób oszacowałem wartości amplitudy potencjału dla pozostałych trzech badanych układów (por. [H8], tab. 1). W oparciu o wyniki przedstawione w obydwu omawianych tu publikacjach [H7, H8] można dokonać kilku uogólnień. Po pierwsze, relaksacja geometrii w zewnętrznym potencjale harmonicznym o symetrii cylindrycznej prowadzi do skrócenia długości wiązań. Dla wartości amplitudy $\omega=0,24$ j.at. skrócenie to wynosi od 0,024 Å (długość wiązania węgiel-tlen w cząsteczce

¹¹ W tym przypadku, przez złożoność obliczeniową należy rozumieć całkowitą liczbę energii układu (N_{en}) jaka została obliczona w obecności potencjału ograniczającego (ω) i/lub pola elektrycznego. Jej wartość można oszacować następująco: $N_{\text{en}} = N_{\omega} \times N_{\text{opt}} \times N_{\text{grad}} \times N_F$, gdzie N_{ω} - liczba wartości ω , N_{opt} - liczba kroków w optymalizacji geometrii, N_{grad} - liczba kroków potrzebnych do wyznaczenia gradientu energii, N_F - liczba amplitud pola elektrycznego. Dla układów badanych w pracy [H7] całkowita liczba energii wyznaczonych metodą CCSD(T) wyniosła: 63×10^3 , 88×10^3 oraz 54×10^3 odpowiednio dla CO₂, C₂H₂ oraz HCN.



Rysunek 2: Podział oscylacyjnej hiperpolaryzowalności (podanej w j.at.) na wkład harmoniczny oraz anharmoniczny dla amplitudy potencjału ograniczającego $\omega=0,0$ oraz $\omega=0,16$ j.at.

CO₂) do 0,036 Å (długość wiązania węgiel-węgiel w cząsteczce acetyleny). Po drugie, efekty ograniczenia przestrzennego powodują nie tylko spadek, ale i wzrost wkładów elektronowych do (hiper)polaryzowalności¹². Dla przykładu, wkład elektronowy do pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki HCCCN (wyznaczony na zrelaksowanej geometrii) rośnie pod wpływem ograniczenia przestrzennego, podczas gdy elektronowa polaryzowalność oraz druga hiperpolaryzowalność maleją (por. [H7], tab. 2). Po trzecie, wpływ zewnętrznego potencjału harmonicznego jest dużo bardziej istotny w przypadku wkładów elektronowych niż oscylacyjnych. Stąd, te ostatnie wkłady zyskują na znaczeniu w przypadku ograniczenia przestrzennego (endohedralne kompleksy, kanały zeolitów, itp.). W pracy [H8] przeprowadziłem dekompozycję γ^{nr} na przyczynki harmoniczne i anharmoniczne. Rezultaty zostały przedstawione na rys. 2 i pokazują, że wpływ ograniczenia przestrzennego jest dużo mniej istotny w przypadku tych ostatnich wkładów. W podsumowaniu warto podkreślić, że zastosowanie modelowych potencjałów, jak ten dany równaniem (11), prowadzi do zaniedbania szeregu subtelnych efektów związanych z oddziaływaniami w układach typu gość-gospodarz. Z drugiej jednak strony, modelowe potencjały umożliwiają przejrzystą interpretację wpływu różnych typów oddziaływań na badane właściwości.

Natura oddziaływań międzycząsteczkowych a wkłady oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności kompleksów molekularnych

¹² Badania przeprowadzone dla reprezentatywnej grupy cząsteczek pokazują, że w znakomitej większości przypadków efekt ograniczenia przestrzennego prowadzi do spadku wartości bezwzględnej polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności.

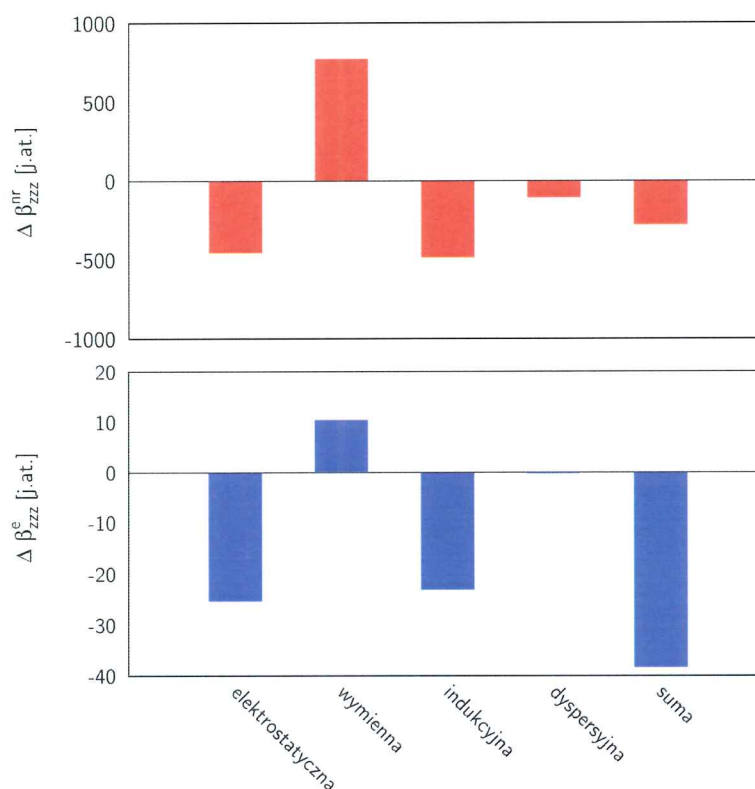
W poprzednim paragrafie omówione zostały wyniki badań poświęconych analizie wpływu składowych odpychających energii oddziaływania, reprezentowanych za pomocą modelowego potencjału, na wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych cząsteczek. W cyklu prac habilitacyjnych wykorzystałem również podejście supermolekularne do analizy wpływu oddziaływań na wkłady oscylacyjne do (hiper)polaryzowalności. Zasadniczo, właściwości kompleksu molekularnego różnią się od właściwości izolowanych podukładów, a różnicę można ująć ilościowo definiując wielkości nadmiarowe (zwane też wielkościami indukowanymi oddziaływaniem):

$$\Delta P = P(\mathbf{AB}) - P(\mathbf{A}) - P(\mathbf{B}), \quad (13)$$

gdzie \mathbf{AB} oznacza geometrię kompleksu, natomiast \mathbf{A} oraz \mathbf{B} oznaczają geometrie podukładów, które mogą odpowiadać geometriom równowagowym izolowanych podukładów lub geometriom takim, jakie występują w kompleksie. Ten ostatni wybór jest spójny z definicją energii oddziaływania [59]. Badania nadmiarowych właściwości elektrycznych kompleksów złożonych z atomów i/lub cząsteczek zostały przeprowadzone przez szereg autorów i dostarczyły one licznych obserwacji o charakterze zarówno poznawczym jak i metodologicznym [60–88]. Niezwykle interesujący wątek został podjęty przez Profesora Roberta Moszyńskiego, który jako pierwszy zastosował rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii w celu analizy źródeł fizycznych indukowanego oddziaływaniem właściwości elektrycznych dimeru helu [63]. W podobnym duchu zostały przeprowadzone badania dla kompleksów molekularnych [74, 75, 87, 88]. Wszystkie zacytowane powyżej prace poświęcone zostały wyłącznie dekompozycji nadmiarowych elektronowych (hiper)polaryzowalności na przyczynki pochodzące od składowych energii oddziaływania. W pracy [H9] zaproponowałem schemat pozwalający na rozszerzenie badań nad hiperpolaryzowalnościami nadmiarowymi o wkłady oscylacyjne. Podejście o którym mowa wykorzystuje metodę FF-NR i pozwala na dekompozycję α^{nr} , β^{nr} oraz γ^{nr} na wkłady pochodzące od składowych energii oddziaływania $E^{int,X}$:

$$\Delta P_{ij\dots}^{nr,X} = - \frac{\partial^n (E^{int,X}(\mathbf{F}, \mathbf{AB}_F) - E^{int,X}(\mathbf{F}, \mathbf{AB}))}{\partial F_i \partial F_j \dots}, \quad (14)$$

gdzie F jest zewnętrznym polem elektrycznym, a symbol \mathbf{AB}_F odpowiada geometrii kompleksu zrelaksowanej w zewnętrznym polu F . Publikacja [H9] zawiera wyniki badań dla dimeru cyjanowodoru, które zostały uzyskane w oparciu o wariacyjno-perturbacyjny schemat podziału energii oddziaływania MP2 [89, 90]. W przeciwieństwie do innych kompleksów z wiązaniem wodorowym, takich jak $\text{HF} \cdots \text{HF}$ czy $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, wielkość poprawek anharmonicznych do hiperpolaryzowalności w przypadku dimeru cyjanowodoru nie wskazuje, że rachunek perturbacyjny Bishopa-Kirtmana jest rozbieżny [91]. Przeprowadzone badania pokazują, że wkłady elektronowe oraz oscylacyjne do nadmiarowej polaryzowalności mają równorzędne znaczenie, zaś w przypadku hiperpolaryzowalności wkład oscylacyjny kilkukrotnie przewyższa wkład elektronowy [H9]. Jak wynika z rys. 3, rola poszczególnych typów oddziaływań jest dosyć podobna w przypadku wkładu elektronowego i oscylacyjnego do pierwszej hiperpolaryzowalności. Omówione w niniejszym paragrafie rezultaty są pierwszymi tego typu danymi w literaturze przedmiotu i do poczynienia jakichkolwiek uogólnień wymagane są dalsze badania. W moim przekonaniu jest to wątek zasługujący na głębszą analizę.



Rysunek 3: Podział oscylacyjnej i elektronowej hiperpolaryzowalności na przyczynki pochodzące od składowych energii oddziaływania.

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych prowadziłem badania w obszarze molekularnej optyki nieliniowej, spektroskopii molekularnej oraz dotyczące struktury i właściwości układów o dużym znaczeniu biologicznym. W licznych przypadkach impuls do podjęcia analizy konkretnych zagadnień pochodził od współpracowników, a moja rola ograniczyła się do efektywnego wykonania obliczeń i/lub krytycznej analizy uzyskanych rezultatów. Poniżej zostanie omówionych kilka, w mojej ocenie najciekawszych, wątków badawczych, które zostały zrealizowane przy moim aktywnym współudziale w przeciągu ostatnich 4 lat.

Aby projektowanie materiałów możliwe było *in silico*, należy dysponować protokołem obliczeniowym o dużej mocy predykcyjnej. Biorąc pod uwagę, że w obszarze zainteresowań inżynierów materiałowych, jako elementy materiałów hybrydowych, są cząsteczki kilkudziesięcioatomowe (i większe), teoria funkcjonałów gęstości jest częstym wyborem w symulacjach właściwości cząsteczek (materiałów). W cyklu prac [19, 20, 49, 92], których byłem jednym z pomysłodawców, przeprowadzona została analiza przydatności teorii funkcjonałów gęstości, w sformułowaniu zaproponowanym przez Kohna i Shama, w obliczeniach szerokiej palety

właściwości elektrycznych, tak elektronowych jak i oscylacyjnych.

Pierwszy etap badań obejmował analizę wkładów elektronowych do polaryzowalności, pierwszej oraz drugiej hiperpolaryzowalności elektronowej sześciu π -elektronowych cząsteczek organicznych [20]. W obliczeniach, obok metod *ab initio* uwzględniających korelację ruchu elektronów (MP2, CCSD, CCSD(T)), wykorzystano następujące funkcjonały korelacyjno-wymienne: BLYP, B3LYP, M06-2X, LC-BLYP, CAM-B3LYP oraz LC- ω PBE. Niestety, w oparciu o uzyskane rezultaty trudno wskazać funkcjonał oferujący zadowalającą dokładność przewidywań molekularnych hiperpolaryzowalności. Dla jednej z cząsteczek (zawierającej dwie grupy nitrylowe) żaden z funkcjonałów nie odtwarza poprawnie znaku diagonalnej składowej tensora hiperpolaryzowalności.

Kolejny etap badań dotyczył analizy indukowanych oddziaływaniami elektronowych momentów dipolowych, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności kompleksów molekularnych $\text{CO} \cdots (\text{HF})_n$ oraz $\text{N}_2 \cdots (\text{HF})_n$, gdzie $n=1-4$ [49]. Grupa analizowanych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych obejmowała: M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF, B3LYP, CAM-B3LYP, BLYP oraz LC-BLYP a rezultaty zostały porównane z wartościami uzyskanymi metodą CCSD(T). Wyniki badań dowodzą, że trudno jednoznacznie wskazać w powyższej grupie taki funkcjonał, który pozwala uzyskać zadowalające wyniki dla wszystkich kompleksów molekularnych. Jednakże zastosowanie funkcjonałów, które bazują na podziale Ewalda operatora oddziaływania elektronów (LC-BLYP, CAM-B3LYP), pozwala na uzyskanie błędu względnego (w odniesieniu do rezultatów CCSD(T)) mniejszego niż 20%.

Praca [19] prezentuje rezultaty obliczeń wkładów oscylacyjnych do polaryzowalności, pierwszej oraz drugiej hiperpolaryzowalności z uwzględnieniem anharmoniczności elektrycznej oraz mechanicznej. Metody opisu struktury elektronowej oraz oscylacyjnej obejmowały: metody *ab initio* uwzględniające korelację ruchu elektronów (MP2, CCSD, CCSD(T)) oraz teorię funkcjonałów gęstości (B3LYP, CAM-B3LYP, BLYP, LC-BLYP, HSE, PBE0, BHandHLYP). Obliczenia wykonano dla serii oligomerów $\text{H}(\text{HC}=\text{N})_{n-1}\text{CHNH}$, gdzie $n=2-8$. W przypadku większości procesów elektrooptycznych, dla których wyznaczono wkłady oscylacyjne, funkcjonał CAM-B3LYP charakteryzuje się największą mocą predykcyjną. Należy jednak podkreślić, że dla badanej grupy związków, żaden z zastosowanych funkcjonałów nie odtwarza poprawnie znaku hiperpolaryzowalności oscylacyjnej dla procesu indukowanej polem elektrycznym generowania drugiej harmonicznej. Publikacja [19] jest pierwszym tak systematycznym studium tego zagadnienia w literaturze przedmiotu.

Różnica w rozkładzie gęstości elektronowej pomiędzy stanami wzbudzonymi a stanem podstawowym, ujęta ilościowo jako różnica momentów dipolowych, jest kluczowym parametrem w tzw. racjonalnym projektowaniu nowych nieliniowych optycznych materiałów w oparciu o związki organiczne. W pracy [92] przedstawiono rezultaty obliczeń momentów dipolowych w elektronowych stanach wzbudzonych dla kilku fotoaktywnych cząsteczek organicznych, należących do grupy cząsteczek fotochromowych. W analizie wykorzystane zostały następujące funkcjonały korelacyjno-wymienne: BLYP, B3LYP, BHandHLYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, M06-2X oraz PBE0. Referencyjne wartości momentu dipolowego obliczone zostały metodą sprzężonych klasterów (CC2). W przypadku jednej z cząsteczek wyniki obliczeń porównane zostały z eksperymentalną wartością momentu dipolowego uzyskanego z pomiarów elektrochromowych. Analiza uzyskanych rezultatów pokazuje, że trudno wskazać

funkcjonał, którego przewidywania momentu dipolowego w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym byłyby wiarygodne dla całej grupy badanych cząsteczek fotochromowych. Uzyskane rezultaty zachęciły mnie do podjęcia próby reparametryzacji funkcyjonału CAM-B3LYP tak, aby zwiększyć jego moc predykcijną w obliczeniach zarówno momentu dipolowego w elektronowych stanach wzbudzonych jak i wertykalnej energii wzbudzenia. Zastosowany algorytm reparametryzacji w dalszym ciągu nie pozwolił na uzyskanie porównywalnej dokładności przewidywań obydwu parametrów - chociaż błąd wyznaczenia momentu dipolowego w stanie wzbudzonym został zredukowany o 50%. Dalsze badania nad polarnością stanów wzbudzonych rozszerzone zostały o analizę przydatności teorii funkcyjonałów gęstości w obliczeniach pochodnych różnicy momentów dipolowych po współrzędnych normalnych drgań, przy czym wielkość ta jest wykorzystywana w przybliżonym modelu służącym do symulacji struktury oscylacyjnej pasm w absorpcyjnych widmach dwukwantowych. Wyniki przeprowadzonych obliczeń pokazały, że żaden z funkcyjonałów nie przewiduje poprawnie sprzężenia różnicy momentów dipolowych ze współrzędnymi normalnymi drgań w szerokim zakresie spektralnym. Ponadto, każdy z zastosowanych funkcyjonałów dostarcza odmiennej charakterystyki spektralnej omawianego sprzężenia - wielkość ta wydaje się być niezwykle czuła na parametryzację funkcyjonałów.

W podsumowaniu należy podkreślić, że wnioski płynące z przeprowadzonych badań są wysoce pesymistyczne: pomimo intensywnych prac nad rozwojem funkcyjonałów korelacyjno-wymiennych ich moc predykcyjna jest wciąż mocno ograniczona w obszarze molekularnej optyki nieliniowej. Jest to główny powód dla którego w cyklu prac habilitacyjnych (por. [H2-H4, H7-H9]) podjąłem się czasochłonných obliczeń metodami *ab initio*, które uwzględniają korelację ruchu elektronów.

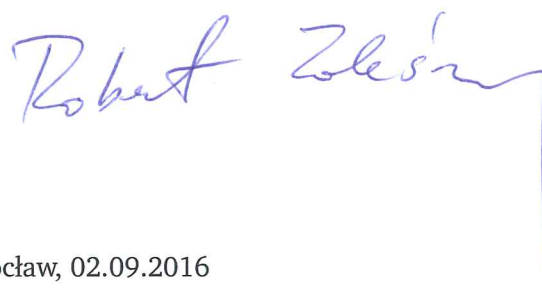
Za bardzo cenne doświadczenie w moim życiorysie naukowym uważam współpracę z Profesorem Markiem Samociem z Politechniki Wrocławskiej, który prowadzi badania eksperymentalne nad absorpcją wielofotonową. Wynikiem tej współpracy są trzy publikacje.

Pierwsza z nich zawiera rezultaty symulacji widm dwufotonowych organicznego barwnika znanego jako betaina Reichardta [93]. Pasma absorpcyjne tego związku, odpowiadające wzbudzeniu do niskoleżącego stanu o znaczącym wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu ładunku, wykazuje silny ujemny solwatochromizm. Absorpcyjne widmo dwufotonowe betainy Reichardta zostało zarejestrowane dla trzech rozpuszczalników (DMF, DMSO, woda) w laboratorium kierowanym przez Profesora Marka Samocia. Wyniki eksperymentalne zostały wsparte rezultatami symulacji QM/MM, które zostały przeprowadzone dla dwóch rozpuszczalników (DMSO, woda). Dla licznego zbioru statystycznie nieskorelowanych konfiguracji barwnika oraz cząsteczek rozpuszczalnika wykonałem obliczenia kwantowo-chemiczne w oparciu o model PE. Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla betainy Reichardta okazały się być w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi; m.in. udało się bardzo dokładnie odtworzyć doświadczalnie zaobserwowany spadek przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową przy zmianie rozpuszczalnika z mniej polarnego (DMSO) na bardziej polarny (woda). Obliczenia struktury elektronowej betainy Reichardta pozwoliły również wskazać parametry odpowiedzialne za zaobserwowany spadek.

Druga z wymienionych prac dotyczy analizy widma dwukwantowego barwnika organicznego Hoechst 33342 [94]. Barwniki z tej rodziny znalazły zastosowanie jako znaczniki DNA.

Charakteryzują się one intensywną absorpcją w nadfiolecie i dużą wydajnością kwantową fluorescencji. Optymalizacja dwukwantowo wzbudzonej fluorescencji, poprzez modyfikacje chemiczne barwnika, wymaga jednak interpretacji widma wielofotonowego w szerokim zakresie spektralnym. Zadania tego podjął się zespół kierowany przez Profesora Marka Samocia, który zmierzył techniką Z-scan widmo dwukwantowe barwnika Hoechst 33342 w zakresie 500-1500 nm. W zarejestrowanym widmie dwufotonowym występuje pasmo odpowiadające długości fali 850 nm, które nie ma swojego odpowiednika w absorpcyjnym widmie jednofotonowym. W celu wyjaśnienia charakteru tego przejścia elektronowego wspólnie z dr. Arulem Muruganem przeprowadziliśmy obliczenia w oparciu o hybrydową metodę QM/MM. Rezultaty symulacji pozwoliły sformułować hipotezę, że wspomniane pasmo absorpcji pochodzi od agregatów barwnika – w pomiarach widma dwufotonowego używano znacznie większych stężeń niż w pomiarach widma jednofotonowego.

Trzecia publikacja poświęcona jest analizie dwukwantowego widma fotochromowej cząsteczki spiropiranu i fotoproduktu jej naświetlania [95]. Cząsteczki fotochromowe stanowią szczególną grupę fotoaktywnych układów, a ich absorpcja dwukwantowa już dwie dekady temu została zastosowana w trójwymiarowym zapisie informacji. Tym bardziej zdumiewający jest fakt, że pomiar widma dwukwantowego w szerokim zakresie spektralnym (przed i po transformacji indukowanej światłem) nie został przeprowadzony dla tej klasy układów wcześniej - zespół kierowany przez Profesora Marka Samocia zarejestrował widmo dwufotonowe dopiero w 2013 roku. Badany układ obejmował fotochromową cząsteczkę spiropiranu oraz fotoprodukt jej naświetlania. W jednofotonowym widmie elektronowym spiropiranu długofalowe pasmo absorpcji występuje przy długości fali równej 350 nm. Nie należy zatem oczekiwać dwukwantowych pasm absorpcyjnych przy długościach fali większych niż 700 nm. Doświadczalnie wyznaczone widmo dwukwantowe spiropiranu pokazuje pasmo absorpcji przy 900 nm, którego pochodzenie było niejasne. Ponadto, wartość zmierzonego przekroju czynnego na absorpcję dwukwantową spiropiranu dla pasma przy 700 nm jest znacząco większa od rezultatów symulacji. Dogłębna analiza zaobserwowanych rozbieżności pozwoliła sformułować hipotezę, że pod wpływem wiązki laserowej podczas pomiarów nieliniowej absorpcji dochodzi do fotokonwersji spiropiranu do merocyjaniny. W efekcie, w pewnych zakresach spektralnych mamy do czynienia z mieszaniną spiropiranu i merocyjaniny. Przeprowadzone przy moim współudziale symulacje komputerowe przyczyniły się do wyjaśnienia złożonej struktury widma dwukwantowego fotochromowego układu spiropiran/merocyjanina.



Wrocław, 02.09.2016

Bibliografia

Prace z cyklu habilitacyjnego:

- [H1] R. Zaleśny (✉), I. W. Bulik, W. Bartkowiak, J. M. Luis, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos i P. Krawczyk, “Electronic and vibrational contributions to first hyperpolarizability of donor–acceptor-substituted azobenzene”, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 244308 (IF₂₀₁₀: 2.921). DOI: [10.1063/1.3516209](https://doi.org/10.1063/1.3516209).
- [H2] R. Zaleśny (✉), “Anharmonicity contributions to the vibrational first and second hyperpolarizability of para-disubstituted benzenes”, *Chemical Physics Letters* **2014**, *595-596*, 109–112 (IF₂₀₁₄: 1.897). DOI: [10.1016/j.cplett.2014.01.041](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.01.041).
- [H3] R. Zaleśny (✉), A. Baranowska-Łączkowska (✉), M. Medved’ i J. M. Luis, “Comparison of property-oriented basis sets for the computation of electronic and nuclear relaxation hyperpolarizabilities”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 4119–4128 (IF₂₀₁₅: 5.301). DOI: [10.1021/acs.jctc.5b00434](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00434).
- [H4] R. Zaleśny (✉), G. Tian, C. Hättig, W. Bartkowiak i H. Ågren (✉), “Toward assessment of density functionals for vibronic coupling in two-photon absorption: A case study of 4-nitroaniline”, *Journal of Computational Chemistry* **2015**, *36*, 1124–1131 (IF₂₀₁₅: 3.648). DOI: [10.1002/jcc.23903](https://doi.org/10.1002/jcc.23903).
- [H5] R. Zaleśny (✉), N. A. Murugan, G. Tian, M. Medved’ i H. Ågren, “First-principles simulations of one- and two-photon absorption band shapes of the bis(BF₂) core complex”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 2323–2332 (IF₂₀₁₅: 3.187). DOI: [10.1021/acs.jpccb.5b09726](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b09726).
- [H6] R. Zaleśny (✉), N. A. Murugan, F. Gel’mukhanov, Z. Rinkevicius, B. Ośmiałowski, W. Bartkowiak i H. Ågren (✉), “Toward fully nonempirical simulations of optical band shapes of molecules in solution: A case study of heterocyclic ketoimine difluoroborates”, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 5145–5152 (IF₂₀₁₅: 2.883, Jacopo Tomasi Festschrift). DOI: [10.1021/jp5094417](https://doi.org/10.1021/jp5094417).
- [H7] R. Zaleśny, R. W. Góra (✉), J. Kozłowska, J. M. Luis, H. Ågren i W. Bartkowiak (✉), “Resonant and nonresonant hyperpolarizabilities of spatially confined molecules: A case study of cyanoacetylene”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3463–3472 (IF₂₀₁₃: 5.310). DOI: [10.1021/ct400410m](https://doi.org/10.1021/ct400410m).
- [H8] R. Zaleśny (✉), R. Góra, J. M. Luis i W. Bartkowiak (✉), “On the particular importance of vibrational contributions to the static electrical properties of model linear molecules under spatial confinement”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 21782–21786 (IF₂₀₁₅: 4.449). DOI: [10.1039/c5cp02865e](https://doi.org/10.1039/c5cp02865e).
- [H9] R. Zaleśny (✉), M. Garcia-Borrás, R. W. Góra, M. Medved’ i J. M. Luis (✉), “On the physical origins of interaction-induced vibrational (hyper)polarizabilities”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 22467–22477 (IF₂₀₁₅: 4.449). DOI: [10.1039/C6CP02500E](https://doi.org/10.1039/C6CP02500E).

Pozostałe cytowane prace:

- [10] C. Tian i Y. Shen, “Recent progress on sum-frequency spectroscopy”, *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 105–131.
- [11] S. Mukamel, D. Healion, Y. Zhang i J. D. Biggs, “Multidimensional Attosecond Resonant X-Ray Spectroscopy of Molecules: Lessons from the Optical Regime”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 101–127.
- [12] Y. Shen, “Phase-Sensitive Sum-Frequency Spectroscopy”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 129–150.
- [13] E. E. H. and J. A. Squier, “Advances in multiphoton microscopy technology”, *Nature Photonics* **2013**, *7*, 93–101.
- [14] H. J. Neusser i E. W. Schlag, “High Resolution Spectroscopy below the Doppler Width”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 263–273.
- [15] S. Roy, P. A. Covert, W. R. FitzGerald i D. K. Hore, “Biomolecular Structure at Solid–Liquid Interfaces As Revealed by Nonlinear Optical Spectroscopy”, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8388–8415.
- [16] H.-F. Wang, L. Velarde, W. Gan i L. Fu, “Quantitative Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Molecular Surfaces and Interfaces: Lineshape, Polarization, and Orientation”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 189–216.
- [17] B. Champagne, E. A. Perpète, D. Jacquemin, S. J. A. van Gisbergen, E. .-.J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins i B. Kirtman, “Assessment of conventional density functional schemes for computing the dipole moment and (hyper)polarizabilities of push–pull π –conjugated systems”, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4755–4763.
- [18] B. Champagne, E. A. Perpète, S. J. A. van Gisbergen, E. .-.J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins i B. Kirtman, “Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: An ab initio investigation of polyacetylene chains”, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10489–10498.
- [19] I. Bulik, R. Zaleśny (✉), W. Bartkowiak, J. Luis (✉), B. Kirtman, G. Scuseria, A. Avramopoulos, H. Reis i M. Papadopoulos, “Performance of density functional theory in computing nonresonant vibrational (hyper)polarizabilities”, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1775–1784 (IF₂₀₁₃: 3.601). DOI: [10.1002/jcc.23316](https://doi.org/10.1002/jcc.23316).
- [20] A. Baranowska-Łączkowska (✉), W. Bartkowiak, R. Góra, F. Pawłowski i R. Zaleśny (✉), “On the performance of long-range-corrected density functional theory and reduced-size polarized LPol-n basis sets in computations of electric dipole (hyper)polarizabilities of π –conjugated molecules”, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 819–826 (IF₂₀₁₃: 3.601). DOI: [10.1002/jcc.23197](https://doi.org/10.1002/jcc.23197).
- [21] D. Bishop i P. Norman. “Calculations of dynamic hyperpolarizabilities for small and medium sized molecules”. W: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. T. 9. Academic Press, San Diego, 2001.

- [22] D. Bishop, "Molecular vibration and nonlinear optics", *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *104*, 1–40.
- [23] D. M. Bishop, B. Kirtman, H. A. Kurtz i J. E. Rice, "Calculation of vibrational dynamic hyperpolarizabilities for H₂O, CO₂ and NH₃", *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8024–8030.
- [24] M. Drobizhev, N. S. Makarov, S. E. Tillo i T. E. H. and A. Rebane, "Two-photon absorption properties of fluorescent proteins", *Nature Methods* **2011**, *8*, 393–399.
- [25] D. M. Bishop i B. Kirtman, "A perturbation method for calculating vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities", *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2646–2658.
- [26] D. M. Bishop, M. Hasan i B. Kirtman, "A simple method for determining approximate static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities", *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4157–4159.
- [27] J. M. Luis, M. Duran, J. L. Andrés, B. Champagne i B. Kirtman, "Finite field treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities: On the role of the Eckart conditions, their implementation, and their use in characterizing key vibrations", *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 875–884.
- [28] J. M. Luis, M. Duran, B. Champagne i B. Kirtman, "Determination of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities using field-induced coordinates", *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5203–5213.
- [29] E. S. Naves, M. A. Castro i T. L. Fonseca, "Vibrational corrections to hyperpolarizabilities of the O₃, SO₂, N₂O and CO₂ molecules: A comparison between variational and perturbation methods", *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *608*, 130–135.
- [30] J. M. Luis, H. Reis, M. Papadopoulos i B. Kirtman, "Treatment of nonlinear optical properties due to large amplitude anharmonic vibrational motions: Umbrella motion in NH₃", *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034116.
- [31] M. Garcia-Borràs, M. Solà, D. Lauvergnat, H. Reis, J. M. Luis i B. Kirtman, "A Full Dimensionality Approach to Evaluate the Nonlinear Optical Properties of Molecules with Large Amplitude Anharmonic Tunneling Motions", *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 520–532.
- [32] A. J. Sadlej, "Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties", *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1995–2016.
- [33] Z. Benkova, A. J. Sadlej, R. E. Oakes i S. J. Bell, "Reduced-size polarized basis sets for calculations of molecular electric properties. I. The basis set generation", *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 145–153.
- [34] A. Baranowska i A. J. Sadlej, "Polarized basis sets for accurate calculations of static and dynamic electric properties of molecules", *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 552–560.
- [35] P. Rappoport i F. Furche, "Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations", *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.

- [36] D. M. Bishop, J. M. Luis i B. Kirtman, “Vibration and two-photon absorption”, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9729–9739.
- [37] P. Macak, Y. Luo, P. Norman i H. Ågren, “Electronic and vibronic contributions to two-photon absorption of molecules with multi-branched structures”, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7055–7061.
- [38] P. Macak, Y. Luo i H. Ågren, “Simulations of vibronic profiles in two-photon absorption”, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 447–456.
- [39] E. Kamarchik i A. I. Krylov, “Non-Condon Effects in the One- and Two-Photon Absorption Spectra of the Green Fluorescent Protein”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 488–492.
- [40] M. Drobizhev, N. S. Makarov, S. E. Tillo, T. E. Hughes i A. Rebane, “Describing Two-Photon Absorptivity of Fluorescent Proteins with a New Vibronic Coupling Mechanism”, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1736–1744.
- [41] D. W. Silverstein i L. Jensen, “Vibronic coupling simulations for linear and nonlinear optical processes: Theory”, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064111.
- [42] D. W. Silverstein i L. Jensen, “Vibronic coupling simulations for linear and nonlinear optical processes: Simulation results”, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064110.
- [43] Y. Ai, G. Tian i Y. Luo, “Role of non-Condon vibronic coupling and conformation change on two-photon absorption spectra of green fluorescent protein”, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1316–1321.
- [44] S. G. Awuah i Y. You, “Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy”, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11169–11183.
- [45] A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung i K. Burgess, “BODIPY dyes in photodynamic therapy”, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77–88.
- [46] A. Bessette i G. S. Hanan, “Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices”, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342–3405.
- [47] K. Umezawa, D. Citterio i K. Suzuki, “New Trends in Near-Infrared Fluorophores for Bioimaging”, *Anal. Sciences* **2014**, *30*, 327–349.
- [48] H. N. Kim, W. X. Ren, J. S. Kim i J. Yoon, “Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions”, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3210–3244.
- [49] A. Baranowska-Łączkowska (✉), B. Fernandez i R. Zaleśny, “New basis sets for the evaluation of interaction-induced electric properties in hydrogen-bonded complexes”, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 275–283 (IF₂₀₁₃: 3.601). DOI: [10.1002/jcc.23124](https://doi.org/10.1002/jcc.23124).
- [50] A. M. Moran i A. M. Kelley, “Solvent effects on ground and excited electronic state structures of p-nitroaniline”, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 912–924.

- [51] Y. Ni i J. Wu, "Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging", *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3774–3791.
- [52] C. B. Nielsen, O. Christiansen, K. V. Mikkelsen i J. Kongsted, "Density functional self-consistent quantum mechanics/molecular mechanics theory for linear and nonlinear molecular properties: Applications to solvated water and formaldehyde", *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154112.
- [53] A. B. Myers, "Molecular electronic spectral broadening in liquids and glasses", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 267–95.
- [54] T. Schwabe, K. Sneskov, J. M. Haugaard Olsen, J. Kongsted, O. Christiansen i C. Hattig, "PERI-CC2: A Polarizable Embedded RI-CC2 Method", *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3274–3283.
- [55] F. J. A. Ferrer, R. Improta, F. Santoro i V. Barone, "Computing the inhomogeneous broadening of electronic transitions in solution: a first-principle quantum mechanical approach", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17007–17012.
- [56] A. Kaczmarek (✉), R. Zaleśny i W. Bartkowiak, "On the influence of confinement effects on electric properties: An ab initio study", *Chemical Physics Letters* **2007**, *449*, 314–318 (IF₂₀₀₇: 2.207). DOI: [10.1016/j.cpllett.2007.10.085](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2007.10.085).
- [57] R. Góra, R. Zaleśny, J. Kozłowska, P. Naciążek, A. Roztoczyńska, K. Strasburger (✉) i W. Bartkowiak (✉), "Electric dipole (hyper)polarizabilities of spatially confined LiH molecule", *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, (IF₂₀₁₂: 3.164). DOI: [10.1063/1.4748144](https://doi.org/10.1063/1.4748144).
- [58] J. Kozłowska, R. Zaleśny i W. Bartkowiak (✉), "On the nonlinear electrical properties of molecules in confined spaces - From cylindrical harmonic potential to carbon nanotube cages", *Chemical Physics* **2014**, *428*, 19–28 (IF₂₀₁₄: 1.652). DOI: [10.1016/j.chemphys.2013.10.007](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.10.007).
- [59] K. Szalewicz and B. Jeziorski, "Comment on "On the importance of the fragment relaxation energy terms in the estimation of the basis set superposition error correction to the intermolecular interaction energy" [J. Chem. Phys. 104, 8821 (1996)]", *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1198–1200.
- [60] A. Buckingham i K. Clarke, "Long-range effects of molecular interactions on the polarizability of atoms", *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 321–325.
- [61] P. W. Fowler, K. L. C. Hunt, H. M. Kelly i A. J. Sadlej, "Multipole polarizabilities of the helium atom and collision-induced polarizabilities of pairs containing He or H atoms", *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2932–2935.
- [62] R. Moszynski, T. G. A. Heijmen, P. E. S. Wormer i A. van der Avoird, "Ab initio collision-induced polarizability, polarized and depolarized Raman spectra, and second dielectric virial coefficient of the helium diatom", *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6997–7007.

- [63] T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer i A. van der Avoird, "Symmetry-adapted perturbation theory applied to interaction-induced properties of collisional complexes", *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 81–110.
- [64] C. Hättig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, B. Fernandez i A. Rizzo, "The effect of intermolecular interactions on the electric properties of helium and argon. I. Ab initio calculation of the interaction induced polarizability and hyperpolarizability in He₂ and Ar₂", *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10099–10107.
- [65] H. Koch, C. Hättig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, B. Fernandez i A. Rizzo, "The effect of intermolecular interactions on the electric properties of helium and argon. II. The dielectric, refractivity, Kerr, and hyperpolarizability second virial coefficients", *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10108–10118.
- [66] A. Rizzo, C. Hättig, B. Fernandez i H. Koch, "The effect of intermolecular interactions on the electric properties of helium and argon. III. Quantum statistical calculations of the dielectric second virial coefficients", *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2609–2618.
- [67] J. L. Cacheiro, B. Fernandez, D. Marchesan, S. Coriani, C. Hättig i A. Rizzo, "Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon", *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 101–110.
- [68] M. Jaszuński, A. Rizzo i P. Jørgensen, "Coupled-cluster calculation of dispersion contributions to interaction energies and polarizabilities", *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 251–258.
- [69] A. Chantzis i G. Maroulis, "Interaction-induced electric properties in Kr–Ne from ab initio and DFT calculations. Is there a discrepancy between theory and experiment for the dipole moment?", *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 42–47.
- [70] T. Bancewicz i G. Maroulis, "Validation of a model for the interaction-induced long-range first hyperpolarizability", *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 349–352.
- [71] D. Xenides, A. Hantzis i G. Maroulis, "Comparison of high-level post-Hartree-Fock and DFT methods on the calculation of interaction-induced electric properties of Kr–He", *Chem. Phys.* **2011**, *382*, 80–87.
- [72] A. Antušek, M. Jaszuński i A. Rizzo, "Ab initio study of interaction-induced NMR shielding constants in mixed rare gas dimers", *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 074303.
- [73] B.-Q. Wang, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Hao, J. Li i C.-C. Sun, "Ab Initio Study of the Interaction Hyperpolarizabilities of H-Bond Dimers between Two π -Systems", *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2464–2468.
- [74] Ż. Czyżnikowska, R. W. Góra, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, A. Baranowska-Łączkowska i J. Leszczynski, "The effect of intermolecular interactions on the electric dipole polarizabilities of nucleic acid base complexes", *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *555*, 230–234.

- [75] R. W. Góra i B. Błasiak, "On the Origins of Large Interaction-Induced First Hyperpolarizabilities in Hydrogen-Bonded π -Electronic Complexes", *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6859–6866.
- [76] M. Medved', Š. Budzak, A. D. Laurent i D. Jacquemin, "Direct and Indirect Effects of Dispersion Interactions on the Electric Properties of Weakly Bound Complexes", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3112–3124.
- [77] A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera i W. Bartkowiak, "On the potential application of DFT methods in predicting the interaction-induced electric properties of molecular complexes. Molecular H-bonded chains as a case of study", *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 3073–3086.
- [78] A. Baranowska, B. Fernandez i A. J. Sadlej, "Importance of electron correlation effects and basis set superposition error in calculations of interaction energies and interaction-induced electric properties in hydrogen-bonded complexes: a model study", *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 555–561.
- [79] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernandez, A. Rizzo i B. Jansik, "New basis sets for the evaluation of the CO-Ne van der Waals complex interaction induced electric dipole moment and polarizability surfaces", *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 2503–2512.
- [80] A. Baranowska, B. Fernandez, A. Rizzo i B. Jansik, "The CO-Ne van der Waals complex: ab initio intermolecular potential energy, interaction induced electric dipole moment and polarizability surfaces, and second virial coefficients", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9871–9883.
- [81] A. Baranowska, A. Zawada, B. Fernandez, W. Bartkowiak, D. Kędziera i A. Kaczmarek-Kędziera, "Interaction-induced electric properties and cooperative effects in model systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 852–862.
- [82] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernandez i R. Zalesny, "New Basis Sets for the Evaluation of Interaction-Induced Electric Properties in Hydrogen-Bonded Complexes", *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 275–283.
- [83] A. Baranowska-Łączkowska i B. Fernandez, "Small and efficient basis sets for the evaluation of accurate interaction-induced linear and non-linear electric properties in model hydrogen-bonded complexes", *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 3362–3369. DOI: [10.1080/00268976.2015.1023223](https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1023223).
- [84] G. Maroulis, "Quantifying the performance of conventional DFT methods on a class of difficult problems: The interaction (hyper)polarizability of two water molecules as a test case", *Int. J. Quant. Chem.* **2012**, *112*, 2231–2241.
- [85] B. Skwara, W. Bartkowiak, A. Zawada, R. W. Góra i J. Leszczynski, "On the cooperativity of the interaction-induced (hyper)polarizabilities of the selected hydrogen-bonded trimers", *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 116–123.
- [86] A. Zawada, R. W. Góra, M. M. Mikołajczyk i W. Bartkowiak, "On the Calculations of Interaction Energies and Induced Electric Properties within the Polarizable Continuum Model", *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4409–4416.

- [87] B. Skwara, A. Kaczmarek, R. W. Góra i W. Bartkowiak, “On decomposition of interaction-induced electric properties of HF dimer”, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 203–206.
- [88] R. W. Góra, R. Zaleśny, A. Zawada, W. Bartkowiak, B. Skwara, M. G. Papadopoulos i D. L. Silva, “Large Changes of Static Electric Properties Induced by Hydrogen Bonding: An ab Initio Study of Linear HCN Oligomers”, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4691–4700.
- [89] G. Chałasiński i M. M. Szczeńsiak, “On the connection between the supermolecular Møller–Plesset treatment of the interaction energy and the perturbation theory of intermolecular forces”, *Mol. Phys.* **1988**, *63*, 205–224.
- [90] S. M. Cybulski, G. Chałasiński i R. Moszyński, “On decomposition of second-order Møller–Plesset supermolecular interaction energy and basis set effects”, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4357–4363.
- [91] U. Eckart i A. J. Sadlej, “Vibrational corrections to electric properties of weakly bound systems”, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 735–743.
- [92] J. Bednarska, A. Roztoczyńska, W. Bartkowiak i R. Zaleśny (✉), “Comparative assessment of density functionals for excited-state dipole moments”, *Chemical Physics Letters* **2013**, *584*, 58–62 (IF₂₀₁₃: 1.991). DOI: [10.1016/j.cpllett.2013.08.079](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2013.08.079).
- [93] M. Wielgus, R. Zaleśny, N. Murugan, J. Kongsted, H. Ågren, M. Samoc i W. Bartkowiak (✉), “Two-photon solvatochromism II: Experimental and theoretical study of solvent effects on the two-photon absorption spectrum of Reichardt’s dye”, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3731–3739 (IF₂₀₁₃: 3.360). DOI: [10.1002/cphc.201300695](https://doi.org/10.1002/cphc.201300695).
- [94] J. Olesiak-Banska (✉), K. Matczyszyn, R. Zaleśny (✉), N. Murugan, J. Kongsted, H. Ågren, W. Bartkowiak i M. Samoc, “Revealing spectral features in two-photon absorption spectrum of Hoechst 33342: A combined experimental and quantum-chemical study”, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 12013–12019 (IF₂₀₁₃: 3.377). DOI: [10.1021/jp407144k](https://doi.org/10.1021/jp407144k).
- [95] K. Matczyszyn (✉), J. Olesiak-Banska, K. Nakatani, P. Yu, N. Murugan, R. Zaleśny, A. Roztoczyńska, J. Bednarska, W. Bartkowiak, J. Kongsted, H. Ågren i M. Samoc, “One- and two-photon absorption of a spiropyran - merocyanine system: Experimental and theoretical studies”, *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 1515–1522 (IF₂₀₁₅: 3.187). DOI: [10.1021/jp5071715](https://doi.org/10.1021/jp5071715).