



Robert W. Góra

***TEORETYCZNE BADANIA NATURY ODDZIAŁYWAŃ W
DUŻYCH UKŁADACH MOLEKULARNYCH.***

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. Szczepana Roszaka
w Zakładzie Modelowania Molekularnego

WYRAZY WdziĘczNOŚCI

Szczególne podziękowania składam mojemu opiekunowi naukowemu **dr hab. Szczepanowi Roszakowi** za wielką pomoc i życzliwość oraz cenne uwagi, które w sposób znaczący przyczyniły się do powstania tej pracy.

Pragnę również wyrazić moje serdeczne podziękowania wszystkim osobom, z którymi możliwość współpracy i dyskusji była dla mnie niezwykle stymulująca. W szczególności **prof. Jerzemu Leszczyńskiemu**, **prof. Andrzejowi Sokalskiemu**, **dr Wojciechowi Bartkowiakowi** oraz **dr Andrzejowi Nowkowi**. Autor wdzięczny jest również **prof. Roberto Cammi** za cenne uwagi, dotyczące zaproponowanej w rozdziale czwartym metody uwzględniania wpływu otoczenia na naturę oddziaływań międzycząsteczkowych.

Autor składa podziękowania:

- Komitetowi Badań Naukowych (grant nr 7 T09A 056 21).
- Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (Stypendium Krajowe dla Młodych Naukowców, edycja 2002).
- Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu.
- Interdyscyplinarnemu Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego w Warszawie.
- Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu.
- Army High Performance Computing Research Center.
- Mississippi Center for Supercomputing Research.

Karolinie i Justynce

SPIS TREŚCI

Spis Treści	i
Spis Tabel	iii
Spis Rysunków	v
1. Wstęp	1
1.1 Cel Pracy.	3
2. Teoretyczne Metody Badania Natury Oddziaływań	7
2.1 Natura Oddziaływań Międzycząsteczkowych.....	9
2.1.1 Oddziaływania elektrostatyczne.	10
2.1.2 Oddziaływania indukcyjne.	12
2.1.3 Oddziaływania dyspersyjne.	14
2.1.4 Oddziaływania bliskozasięgowe.	17
2.1.5 Nieaddytywność oddziaływań.....	22
2.2 Metody oparte na rachunku zaburzeń.....	25
2.2.1 Polaryzacyjny rachunek zaburzeń.....	25
2.2.2 Rachunki zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT).....	29
2.3 Metody supermolekularne.	33
2.3.1 Błąd superpozycji bazy funkcyjnej.....	33
2.3.2 Metoda Kitaury-Morokumy (KM).....	37
2.3.3 Równoważenie bazowe w metodzie Kitaury-Morokumy.	40
2.3.4 Modyfikacje schematu Morokumy.	42
2.3.5 Inne metody.	44
2.4 Metoda wariacyjno-perturbacyjna.....	47
2.4.1 Nieaddytywność oddziaływań.....	52
2.5 Oprogramowanie wykorzystane w obliczeniach.....	55
3. Mikrosolvatacja – Badania Teoretyczne	57
3.1 Kompleksy anionów chlorowców z cząsteczkami wody.....	57
3.1.1 Szczegóły obliczeń.	59
3.1.2 Kompleksy $X(H_2O)$ $X=Cl, Br, I$ oraz ich neutralne analogi. ¹⁴⁻¹⁶	61
3.1.3 Mikrosolvatacja anionów halogenów na przykładzie anionu chloru. ¹⁴	79
3.1.4 Wnioski.	89
3.2 Powłokowa struktura klastrów z kationem metylowym.....	91
3.2.1 Szczegóły obliczeń.	92
3.2.2 Powłokowa struktura klastrów? ¹⁷	93
3.2.3 Kompleksy z atomami argonu. ¹⁸	99
3.2.4 Wnioski.	113
4. Wpływ Otoczenia na Naturę Oddziaływań. ⁷²	115
4.1 Szczegóły proponowanego podejścia teoretycznego.	115

4.2 Szczegóły obliczeń.....	123
4.3 Dyskusja otrzymanych rezultatów.....	127
4.4 Wnioski.....	137
5. Podsumowanie.....	139
Streszczenie.....	143
Dodatek A. Publikacje Autora.....	145
Piśmiennictwo Cytowane.....	147

SPIS TABEL

- Tab. 3.1 Wybrane wartości częstości drgań w kompleksach jonowych wyznaczone eksperymentalnie oraz otrzymane w obliczeniach ab-initio wraz z wybranymi wartościami parametrów strukturalnych. Długości wiązań podane w Å, wartości kątów w stopniach, częstości w cm^{-1} . Literaturowe wyniki obliczeń ab-initio w nawiasach: okrągłych MP2/aug-cc-pVDZ dla chloru i MP2/6-31++G(d,p) dla bromu z pracy [321], w nawiasach kwadratowych MP2/6-311++G(d,p) (RECP dla jodu) z pracy [319] i w nawiasach klamrowych MP2/aug-cc-pVDZ z pracy [323]. Eksperymentalnie wyznaczone wartości (podkreślone) częstości drgań rozciągających O–H, jon–woda oraz pierwszego nadtonu drgania zginającego H-O-H z pracy [299] podane z dokładnością $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 64
- Tab. 3.2 Względne różnice energetyczne pomiędzy strukturą globalnego minimum a zlokalizowanymi strukturami stanów przejściowych i minimów lokalnych dla jonowych i neutralnych kompleksów chlorowców z wodą. Wartości otrzymane na poziomie metody CCSD(T) stosując poprawki ZPE pochodzące z obliczeń częstości metodą MP2 podano w kcal/mol..... 66
- Tab. 3.3 Teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia kompleksów jonowych i neutralnych. W obliczeniach na poziomie metody CCSD(T) uwzględniono wartości ZPE wyznaczone metodą MP2. W nawiasach podano wielkości skorygowane o błąd BSSE wyznaczony w procedurze FCP na poziomie metody MP2. Dla kompleksów wertykalnych (V) w miejsce D_0 podano wartości D_e . Cytowane dane doświadczalne: (a) oszacowane na podstawie eksperymentalnych wartości ΔH^0 z pracy [254], (b) różnicowe energie stabilizacji z pracy [271], (c) [254], (d) [243], (e) [247], (f) [242], (g) [248], (h) [290], (i) [288]. Energie i entalpie podane zostały w eV, entropie w $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 70
- Tab. 3.4 Teoretyczne i eksperymentalne wartości powinowactw elektronowych (EA) atomów halogenów oraz adyabatycznych (ADE) i wertykalnych (VDE) energii oderwania elektronu od kompleksów. Wartości ADE uwzględniają częstości drgań zerowych (ZPE) obliczone na poziomie MP2. Podane w nawiasach okrągłych wartości skorygowane zostały o błąd BSSE (komentarz w tekście). W nawiasach kwadratowych podane zostały powyższe wartości uwzględniające również poprawkę spin-orbitalną (L-S). Dane eksperymentalne zaczerpnięte zostały z (a) [271], (b) [375], (c) [376], (d) [377]. Wszystkie wartości podane zostały w eV.... 72
- Tab. 3.5 Wartości energii stabilizacji kompleksów neutralnych oszacowane na podstawie danych eksperymentalnych (komentarz w tekście). Zakresy dokładności otrzymano jako sumę błędów pomiaru wykorzystanych wielkości eksperymentalnych. Wszystkie wartości podane zostały w eV. 74
- Tab. 3.6 Wariacyjno-perturbacyjna dekompozycja energii oddziaływania w badanych kompleksach. Wszystkie wartości podane w kcal/mol ($1 \text{ eV} = 23.0605 \text{ kcal/mol}$). 75
- Tab. 3.7 Teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia dla reakcji (3.5). W nawiasach podano skorygowane o błąd BSSE energie oddziaływania $-\Delta E^{\text{MP2}}$ kolejno przyłączanych cząsteczek wody z resztą kompleksu. Podkreślone wartości wyznaczone korzystając z odpowiednich poprawek otrzymanych na poziomie metody B3LYP/6-31G(d,p). Cytowane dane doświadczalne: (a) oszacowane na podstawie eksperymentalnych wartości $-\Delta H_{n-1,n}^0$ z pracy [251], (b) różnicowe stabilizacje wyznaczone z przesunięć pików obserwowanych w widmach PES [271] (c) praca [251], błędy pomiaru entalpii i entropii wynoszą odpowiednio $\pm 0.026 \text{ eV}$ i $\pm 0.2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Energie i entalpie podane zostały w eV, entropie w $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 83
- Tab. 3.8 Teoretyczne i eksperymentalne wartości wertykalnych energii oderwania elektronu (VDE) od badanych kompleksów anionowych. Dane eksperymentalne zaczerpnięte zostały z pracy [271], błąd pomiaru wynosi $\pm 0.003 \text{ eV}$. Wszystkie wartości podane zostały w eV. 84
- Tab. 3.9 Wartości energii stabilizacji kompleksów neutralnych oszacowane na podstawie danych eksperymentalnych. Przedziały ufności otrzymano jako sumę błędów pomiaru wykorzystanych wielkości eksperymentalnych. Wszystkie wartości podane zostały w eV. 85

Tab. 3.10 Wariacyjno-perturbacyjna dekompozycja energii oddziaływania kolejno przyłączanych cząsteczek wody z resztą kompleksu. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.....	85
Tab. 3.11 Analiza oddziaływań wielociałowych w badanych kompleksach przy wykorzystaniu wariacyjno-perturbacyjnej dekompozycji energii oddziaływania. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.....	87
Tab. 3.12 Energie dysocjacji kolejno przyłączanych cząsteczek wodoru oraz całkowite energie dysocjacji wszystkich związanych cząsteczek dla zlokalizowanych struktur kompleksów. Indeks FCP oznaczono kolumny z wartościami skorygowanymi o wyznaczony w procedurze równoważenia bazowego dla równowagowych geometrii błąd superpozycji bazy. Jako oznaczenia konfiguracji kompleksów przyjęto liczbę cząsteczek wodoru związanych w powłokach A, B i C zaznaczonych na Rys. 3.10. Wytłuszczonym drukiem zaznaczono przyłączane kolejno cząsteczki. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.....	96
Tab. 3.13 Harmoniczne częstości drgań rozciągających H-H dla cząsteczek wodoru należących do różnych powłok. Wartości częstości podano w cm^{-1}	97
Tab. 3.14 Składowe energie oddziaływania cząsteczek wodoru z pozostałym fragmentem kompleksu dla cząsteczek systematycznie wypełniających powłoki A, B i C (pozostałe powłoki pozostają w tym czasie nieobsadzone) oraz analogiczne wartości wyznaczone dla wszystkich cząsteczek związanych w największym badanym kompleksie. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.....	98
Tab. 3.15 Wybrane teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia, wyznaczone dla preferowanego energetycznie systematycznego przyłączania kolejnych atomów argonu (3.6). Zastosowane w kolumnie „K” oznaczenia odnoszą się do usytuowania przyłączonego atomu w powłokowej strukturze z Rys. 3.14. Wartości w nawiasach zostały skorygowane o poprawkę równoważenia bazowego (FCP) wyznaczoną w obliczeniach energii oddziaływania na poziomie metody MP2/B. Wartości empiryczne: (a) oszacowane na podstawie widm fotofragmentacji w podczerwieni [400], (b) wyznaczone z równania van't Hoffa w pomiarach techniką HPMS [428].	101
Tab. 3.16 Wariacyjno perturbacyjny podział energii oddziaływania kolejno przyłączanych atomów argonu z pozostałym fragmentem kompleksu dla preferowanego energetycznie zapelniania powłok. W obliczeniach wykorzystano najlepsze dostępne struktury oraz bazę funkcyjną B. Wszystkie wartości podane zostały w kcal/mol.	107
Tab. 3.17 Analiza oddziaływań wielociałowych w kompleksach kationu metylowego z atomami argonu przy wykorzystaniu wariacyjno-perturbacyjnego podziału energii oddziaływania. W przypadku składowych nieaddytywnych podano tylko przyczynki dwu- i trzyciałowe oraz sumaryczny efekt od składowych wyższych rzędów (indeks 4+). W obliczeniach wykorzystano najlepsze dostępne struktury oraz bazę funkcyjną B. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.	108
Tab. 4.1 Porównanie wybranych składowych energii oddziaływania dwóch cząsteczek fluorowodoru otrzymanych przez Cammi'ego i wsp. [81] oraz pochodzących z obecnej pracy. W obliczeniach wykorzystano geometrię kompleksu oraz bazę funkcyjną (4-31G) identyczne jak w pracy Cammi'ego i wsp. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.....	127
Tab. 4.2 Energie swobodne solwatacji dimeru wyznaczone w obecnej pracy (SCRF) oraz przez Cammi'ego i wsp. (PCM). Wszystkie wartości podano w kcal/mol.	128

SPIS RYSUNKÓW

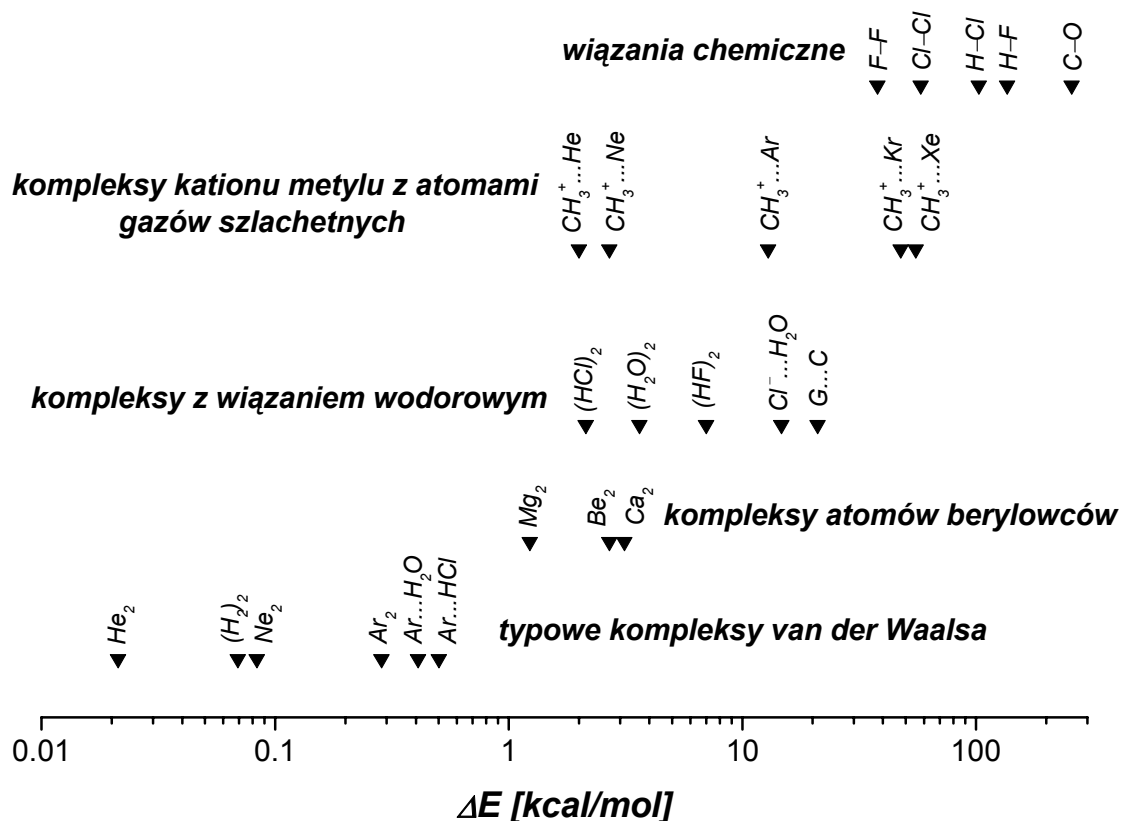
- Rys. 1.1 Energie stabilizacji wybranych kompleksów molekularnych i jonowych oraz przykładowe entalpie tworzenia wiązań chemicznych. Dane zaczerpnięte z prac [1],[9]-[11]..... 1
- Rys. 2.1 Uproszczony schemat oddziaływania polarnej cząsteczki z polaryzowalnym atomem..... 13
- Rys. 2.2 Oddziaływanie dyspersyjne oscylatorów Drude'a..... 15
- Rys. 2.3 Zależność całkowitej energii oddziaływania oraz jej składowych w kompleksie He...HF od odległości międzycząsteczkowej dla $\theta = 90^\circ$. Wartości poszczególnych składowych otrzymane zostały przez Moszyńskiego i wsp. [113] w rachunku SAPT..... 18
- Rys. 2.4 Przyjęte w tekście oznaczenia w opisie oddziaływania dwóch atomów wodoru. 19
- Rys. 2.5 Zależność wartości całek kulombowskich, wymiennych i nakładania, oraz energii oddziaływania dla kombinacji wiążącej i antywiążącej od odległości międzyatomowej w metodzie Heitlera-Londona. Skala wartości energii oraz poszczególnych całek wyrażona w $e^2(4\pi\epsilon_0 a_0)^{-1}$. Zaadoptowane z M. Rigby i wsp. [6]..... 21
- Rys. 2.6 Supermolekularne energie oddziaływania otrzymane dla dimeru wody w równowagowej geometrii. Dane zaczerpnięte z Halkier i wsp. [151] Wartości energii oddziaływania w kcal/mol. 35
- Rys. 3.1 Widma IRPD kompleksów $X(H_2O)$ gdzie X to odpowiednio jod (a), brom (b) i chlor (c). Pasma przypisane jako: IHB – drgania rozciągające związanej protonu, B – pierwszy nadton drgania zginającego cząsteczki wody w kompleksie, F – drgania rozciągające wolnych grup O-H. Na wykresie zaznaczono pasma będące wynikiem złożenia drgań IHB i niskiej częstotliwości drgania rozciągającego jon-woda. Obok widma liniowe z obliczeń ab-initio wykreślone dla względnych intensywności. Widma IRPD zaczerpnięte z pracy Ayotte i wsp. [299]. Częstotliwości drgań w cm^{-1} 62
- Rys. 3.2 Schematycznie przedstawione struktury odpowiadające minimom energetycznym i stanom przejściowym na powierzchni energii potencjalnej jonowych i neutralnych kompleksów. (a) minimum energetyczne kompleksu jonowego C_S (b) lokalne minimum kompleksu neutralnego C_S (c) globalne minimum kompleksu neutralnego C_{2V} (d) struktura stanu przejściowego kompleksów jonowych i neutralnych C_{2V} 63
- Rys. 3.3 Schematyczne przedstawienie krzywych energii potencjalnej jonowych i neutralnych kompleksów halogenów z cząsteczką wody. Krzywe otrzymano dla zrelaksowanych przekrojów powierzchni energii potencjalnej kompleksów z chlorem. 67
- Rys. 3.4 Schematyczne przedstawienie ścieżki reakcji izomeryzacji kompleksu neutralnego XHOH do bardziej stabilnej energetycznie formy XOH₂. Wykreślono dla wartości otrzymanych dla przekroju powierzchni energii potencjalnej kompleksu z chlorem..... 68
- Rys. 3.5 Przekroje różnicowej gęstości elektronowej w kompleksach: (a) $Cl^-...HOH$, (b) $Cl...HOH$, (c) $Cl...OH_2$. Dla pierwszych dwóch kompleksów przekroju dokonano w płaszczyźnie wiązania wodorowego, dla ostatniego zaś w płaszczyźnie utworzonej przez atomy tlenu i chloru oraz dwusieczną kąta HOH. Zaznaczone wartości konturów (w jednostkach elektron/bohr³) definiują jednocześnie krok przyjęty w celu ich wykreślenia. 77
- Rys. 3.6 Trójwymiarowe mapy różnicowej gęstości elektronowej kompleksu anionowego (a) oraz neutralnego $Cl...OH_2$ (b). Ciemniejsze powierzchnie wyznaczają obszary zwiększenia a jaśniejsze zmniejszenia się gęstości ładunku pod wpływem oddziaływania. W obu wypadkach mapy wykreślono dla konturu ± 0.005 elektron/bohr³. 78
- Rys. 3.7 Struktury kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ dla $n=2-6$, odpowiadające preferowanemu energetycznie rozbudowywaniu powłoki solwatacyjnej. W przypadku asymetrycznych kompleksów literą „d” zaznaczono kolejno przyłączone cząsteczki wody..... 81
- Rys. 3.8 Przekroje całkowitej (a) i trzyciałowej (b) różnicowej gęstości elektronowej wykreślone dla kompleksu $Cl^-(H_2O)_4$. Przekroju dokonano w płaszczyźnie utworzonej przez jedną z

cząsteczek wody i atom chloru. Zaznaczone wartości konturów (w jednostkach elektron/bohr ³) definiują jednocześnie krok przyjęty w celu ich wykreślenia.	88
Rys. 3.9 Zmiany w wartości składowych energii oddziaływania jonu z rozbudowywaną powłoką solwatacyjną.	89
Rys. 3.10 Powłokowa struktura kompleksów powstających w procesie mikrosolvatacji kationu CH ₃ N ₂ ⁺ cząsteczkami wodoru na przykładzie największego badanego układu z dziewięcioma cząsteczkami. Liniami przerywanymi połączono cząsteczki przypisane arbitralnie do tej samej powłoki.	94
Rys. 3.11 Struktury geometrii równowagowych oraz lokalnych minimów i stanów przejściowych zlokalizowanych na powierzchni energii potencjalnej kompleksów kationu metylowego z jednym i dwoma atomami argonu.	100
Rys. 3.12 Struktury lokalnych minimów energetycznych kompleksów kationu metylowego z dwoma atomami argonu (a, c), oraz różnice w energiach całkowitych w odniesieniu do globalnego minimum (b).	102
Rys. 3.13 Zoptymalizowane struktury kompleksów kationu metylowego z trzema atomami argonu oraz ich względne różnice energetyczne.	103
Rys. 3.14 Hipotetyczna struktura powłokowa kompleksów kationu metylowego z atomami argonu. Pozycje koordynacyjne w powłoce C wyznaczono na podstawie optymalnych położenia dla dwóch najstabilniejszych kompleksów z trzema atomami argonu (Rys. 3.13).	104
Rys. 3.15 Schematycznie przedstawione preferowane energetycznie struktury kompleksów dla n=4,7.	105
Rys. 3.16 Zoptymalizowane struktury największych badanych kompleksów z ośmioma atomami argonu oraz ich względne różnice energetyczne. Struktura oznaczona jako TS jest punktem siodłowym drugiego rzędu na powierzchni energii potencjalnej kompleksu.	106
Rys. 3.17 Przekrój różnicowej gęstości elektronowej kompleksu kationu metylowego z argonem (po lewej) oraz jej przestrzenny refleks wykreślony dla konturu 0.005 elektronu/bohr ³ (ciemniejsze powierzchnie wyznaczają rejony wzrostu gęstości elektronowej). Na przekroju zaznaczono kontury otrzymane przy zastosowaniu identycznego kroku.	110
Rys. 3.18 Wykreślony dla dimeru kationu metylowego z argonem kształt orbitalu naturalnego o charakterze wiążącym, otrzymany na poziomie metody MP2/B. Wartości konturów podano w elektronach/bohr ³	111
Rys. 3.19 Krzywe energii potencjalnej kompleksów atomu argonu z kationem i rodnikiem metylowym wykreślone na podstawie zrelaksowanych przekrojów powierzchni energii potencjalnej otrzymanych na poziomie metody MP2/A.	112
Rys. 4.1 Rozpuszczalnik reprezentowany przez dielektryczne medium. Solwatuwany dimer wody.	115
Rys. 4.2 Dimer wody solwatuwany przez 6 i 18 cząsteczek wody reprezentowanych poprzez efektywne potencjały fragmentów. Dla porównania naniesiono również wnękę zastosowaną w obliczeniach na poziomie metody SCRF.	117
Rys. 4.3 Refleksy konturu gęstości elektronowej o wartości 0.001 e/bohr ³ wykonane dla kompleksu H ₂ O...HF przy zmniejszającej się odległości międzycząsteczkowej. Struktura po prawej stronie odpowiada geometrii równowagowej kompleksu.	120
Rys. 4.4 Analiza oddziaływań wielociałowych w badanych układach, gdzie trzy oddziałujące podukłady stanowią cząsteczki wody solwatuwanego kompleksu (A, B) oraz traktowane sumarycznie cząsteczki otoczenia (C).	124
Rys. 4.5 Wartości składowych energii oddziaływania w funkcji rosnącej stałej dielektrycznej ośrodka dla dimeru (HF) ₂ (a ₀ =2.80 Å). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].	129
Rys. 4.6 Zmiany w obliczonych wartościach składowych energii oddziaływania w zależności od zastosowanego promienia wneli (a ₀) dla dimeru (HF) ₂ (ε=78.5). Wyniki otrzymane zostały	

przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].	130
Rys. 4.7 Wartości składowych energii oddziaływania w funkcji rosnącej stałej dielektrycznej ośrodka dla dimeru (H ₂ O) ₂ (a ₀ =3.14 Å). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].	131
Rys. 4.8 Zmiany w obliczonych wartościach składowych energii oddziaływania w zależności od zastosowanego promienia wnęki (a ₀) dla dimeru (H ₂ O) ₂ (ε=78.5). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].	131
Rys. 4.9 Zmiany w wartościach składowych energii oddziaływania wraz z systematycznym rozbudowywaniem powłoki solwatacyjnej dimeru (H ₂ O) ₂ dla efektywnych potencjałów fragmentów uwzględniających jedynie oddziaływania polaryzacyjne (H2OEF2-POL). W kwantowo-chemicznym opisie dimeru zastosowano bazę AUG-cc-pVTZ.	133
Rys. 4.10 Zmiany w wartościach składowych energii oddziaływania wraz z systematycznym rozbudowywaniem powłoki solwatacyjnej dimeru (H ₂ O) ₂ uzyskane dla pełnej postaci efektywnych potencjałów fragmentów (H2OEF2). W kwantowo-chemicznym opisie dimeru zastosowano bazę AUG-cc-pVTZ.	134
Rys. 4.11 Analiza oddziaływań wielociałowych pomiędzy cząsteczkami dimeru i rozbudowywaną powłoką solwatacyjną (Rys. 4.4). Wyniki otrzymano na poziomie metody HF/DH(d,p).....	135

1. WSTĘP.

Cząsteczki są jedną z podstawowych form organizacji materii na poziomie mikroskopowym. Wiązania kowalencyjne utrzymujące atomy w cząsteczce są stosunkowo silne, zapewniając jej stabilność termodynamiczną w zwykle bardzo dużym zakresie temperatur. Jednakże siły, z jakimi cząsteczki oddziałują pomiędzy sobą wydają się być zanedbywalnie małe. Przykładowo entalpia tworzenia chlorowodoru wynosi 431 kJ/mol , podczas gdy entalpia sublimacji tylko 18 kJ/mol .¹ Oddziaływania te, choć zwykle bardzo słabe w stosunku do siły wiązań walencyjnych (Rys. 1.1), odpowiedzialne są jednak za wiele właściwości materii na poziomie makroskopowym, jak chociażby występowanie różnych jej stanów skupienia.²⁻⁸



Rys. 1.1 Energie stabilizacji wybranych kompleksów molekularnych i jonowych oraz przykładowe entalpie tworzenia wiązań chemicznych. Dane zaczerpnięte z prac [1],[9]-[11]

W wielu dziedzinach nauki wiedza dotycząca natury oddziaływań międzycząsteczkowych odgrywa niezwykle ważną rolę w zrozumieniu istoty zachodzących zjawisk. Wśród nich wymienić można chociażby tak gwałtownie rozwijające się w ostatnich latach biologię molekularną, czy też fizykochemię układów koloidowych i polimerów.⁸⁻¹³ Głównym celem badań, których rezultaty prezentowane są w tej pracy było poznanie natury oddziaływań międzycząsteczkowych w wybranych układach.

1.1 CEL PRACY.

W rozdziale 2 zatytułowanym *"Teoretyczne Metody Badania Natury Oddziaływań"* prezentowany jest przegląd koncepcji, pojęć oraz metod stosowanych w teoretycznych badaniach natury oddziaływań międzycząsteczkowych. Wybór materiału, z konieczności ograniczony, podyktowany był jego ewentualną przydatnością w dalszej części pracy. Stąd niektóre bardzo ciekawe idee zostały zaledwie wspomniane, inne zaś zupełnie pominięte. W podrozdziale 2.1 przedstawione zostały tradycyjne koncepcje czterech podstawowych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych, oraz ich proste modele. W kolejnych podrozdziałach (2.2, 2.3) omawiane są wybrane kwantowo-chemiczne techniki opisu oddziaływań międzycząsteczkowych należące do dwóch podstawowych grup metod: opartych na rachunku zaburzeń oraz podejściu supermolekularnym. W ostatnim podrozdziale (2.4) omawiana jest, wykorzystywana często w tej pracy, metoda wariacyjno-perturbacyjna łącząca w sobie wiele zalet obu metod oraz pozbawiona niektórych ograniczeń związanych z ich stosowaniem.

Przedmiotem badań, których wyniki zebrane zostały w kolejnym rozdziale jest proces mikrosolvatacji anionów halogenów¹⁴⁻¹⁶ oraz kationu metylu.^{17,18} Ich głównym celem było poznanie natury oddziaływania w tych układach jak również uzyskanie lepszego wglądu w mechanizm zachodzącego na poziomie mikroskopowym procesu solwatacji. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono badaniom procesu mikrosolvatacji dodatnio i ujemnie naładowanych jonów.¹⁹⁻²² Ograniczona liczba stopni swobody w klastrach jonów oddziałujących z niewielką liczbą cząsteczek „rozpuszczalnika” pozwala na zastosowanie technik eksperymentalnych o wysokiej rozdzielczości. Znane obecnie metody wytwarzania i rozdziału wspomnianych układów umożliwiają uzyskiwanie wyników dla systematycznie powiększanych kompleksów. Uzyskane w ten sposób informacje pozwalają na prześledzenie procesu solwatacji począwszy od prostych dwuelementowych układów aż do momentu, w którym kompleks z uwagi na swój rozmiar przejawia już wiele cech układu makroskopowego. Ponadto niewielki rozmiar układów pozwala również na weryfikację wyników eksperymentalnych poprzez porównanie ich z rezultatami otrzymanymi w obliczeniach teoretycznych,

a w szczególności na zastosowanie metod chemii kwantowej *ab-initio*. Dotychczasowe badania zjawiska mikrosolvatacji jonów koncentrowały się z jednej strony na układach z kolejno przyłączanymi cząsteczkami polarnych rozpuszczalników, z drugiej zaś na systematycznie powiększanych kompleksach z atomami gazów szlachetnych.²³⁻⁴² Studia tego typu dostarczają nie tylko podstawowych informacji na temat struktury i dynamiki wspomnianych układów, ale również cennych informacji mogących mieć znaczenie w wielu różnych dziedzinach wiedzy poczynając od procesów chemicznych zachodzących wewnątrz mgławic międzygwiazdnych,⁴³ poprzez fizykochemię górnych warstw atmosfery^{24,44-47} oraz chemię roztworów i hydrometalurgię⁴⁸⁻⁵⁰ a na biochemii i farmakologii kończąc.^{51,52}

Istotnym założeniem tej części pracy było również dokładne przebadanie natury oddziaływań w najmniejszych, dwuelementowych kompleksach. W przypadku kompleksów anionów chlorowców z cząsteczką wody wyniki doświadczalne wykazują systematyczny spadek siły oddziaływania wraz ze wzrostem rozmiaru jonu. Niewiele wiadomo też, jaki wpływ może mieć oderwanie elektronu na strukturę i energetykę tych układów. Niezwykle interesujące wydają się być również kompleksy kationu metylowego z atomami gazów szlachetnych. Przedstawione na Rys. 1.1 empirycznie wyznaczone energie stabilizacji w tych układach sugerują, że wraz ze wzrostem rozmiaru atomu gazu szlachetnego gwałtownie wzrasta siła jego oddziaływania z kationem, aż do wartości porównywalnych z mocą wiązań chemicznych. Jest to raczej zaskakujący efekt, a ponieważ energia stabilizacji kompleksu kationu metylu z atomem argonu wydaje się być pośrednia pomiędzy wielkościami typowymi dla oddziaływań van der Waalsa i kowalencyjnymi, szczególną uwagę poświęcono temu właśnie kompleksowi.

Omawiane w rozdziale 3 kwantowo-chemiczne badania właściwości systematycznie powiększanych kompleksów jonowych niosą ze sobą wiele cennych informacji dotyczących istoty zachodzącego na poziomie mikroskopowym procesu solwatacji. Jednak specyfika metod teoretycznych oraz dostępność zasobów obliczeniowych powodują, że na dzień dzisiejszy obliczenia *ab-initio* ograniczone są do kompleksów o rozmiarach stosunkowo niewielkich z perspektywy układów makroskopowych. Powszechnie akceptowany podział efektów rozpuszczalnikowych na specyficzne i niespecyficzne (ang. *specific, non-*

specific)^{53,54} pozwala jednak na opis tych ostatnich w sposób bardzo uproszczony poprzez zastosowanie tzw. ciągłych modeli rozpuszczalnikowych.⁵⁵⁻⁵⁷ Rozpuszczalnik jest w nich reprezentowany w sposób uśredniony jako jednorodne medium o właściwościach dielektrycznych. Modele te dowiodły swej przydatności w opisie wpływu procesu solwatacji na właściwości cząsteczek oraz bardziej złożonych układów w sytuacji, gdy cząsteczki rozpuszczalnika są jedynie źródłem zewnętrznego pola i nie biorą bezpośredniego udziału w zachodzących przemianach.^{55,56,58-66} Często jednak efekty specyficzne, związane z oddziaływaniami cząsteczek rozpuszczalnika w bezpośredniej bliskości solwowanego układu nie mogą być zaniedbane. W celu poprawienia opisu tego typu efektów zaproponowano szereg tzw. dyskretnych modeli rozpuszczalnika, które są w stanie znacznie lepiej oddać anizotropię oddziaływania solwowanej cząsteczki z powłoką solwacyjną.⁵⁷⁻⁶⁸ Połączenie tych dwóch filozofii prowadzi do przybliżonych modeli, które w sposób jakościowo, a w znacznej mierze również ilościowo, poprawny oddają wpływ efektów rozpuszczalnikowych na właściwości cząsteczek, jak i termodynamikę zachodzących pomiędzy nimi reakcji chemicznych. Aczkolwiek w przypadku niektórych procesów natura zachodzących przemian powoduje, że przynajmniej część cząsteczek rozpuszczalnika musi być uwzględniona *explicite* w obliczeniach *ab-initio*.^{69,70}

Efekty związane z solwatacją układu molekularnego mogą mieć ogromny wpływ na jego właściwości. Przykładowo stałe reakcji zachodzących według mechanizmu S_N2 , w roztworze mogą ulec zmianie nawet o 20 rzędów wielkości w stosunku do ich wartości w fazie gazowej, a równie silne zmiany wywołane mogą być już samą tylko zmianą rozpuszczalnika na bardziej polarny.⁷¹ Stąd jednym z najważniejszych powodów badania procesu solwatacji może być próba wyjaśnienia wpływu rozpuszczalnika na zachodzącą w nim reakcję chemiczną. Ponieważ na wczesnych stadiach reakcji chemicznej często dochodzi do utworzenia kompleksu substratów, interesująca może być odpowiedź na pytanie o wpływ cząsteczek rozpuszczalnika na naturę oddziaływań pomiędzy substratami. Odpowiedź na tak postawione pytanie była podstawowym celem badań, których wyniki dyskutowane są w rozdziale 4. Przedstawiona została w nim, zaproponowana przez autora, metoda analizy wpływu otoczenia na naturę oddziaływań w kompleksie.⁷² Metoda ta bazuje na omówionym w rozdziale 2.4 wariacyjno-perturbacyjnym podziale energii oddziaływania oraz dwóch

przybliżonych modelach rozpuszczalnika: metodzie samouzgodnionego pola reakcji Kirkwood'a-Onsager'a (ang. *Self Consistent Reaction Field*, SCRF)⁷³⁻⁷⁵ oraz metodzie efektywnych potencjałów fragmentów (ang. *Effective Fragment Potential*, EFP).^{76,77} Podobna metoda bazująca na schemacie Kitaury-Morokumy (rozdział 2.3.2) oraz modelu PCM (ang. *Polarizable Continuum Model*)⁷⁸⁻⁸⁰ zaproponowana została już w 1988 roku przez Cammi'ego i wsp.⁸¹ Nie doczekała się ona jednak szerszych zastosowań i zgodnie z przekonaniem autora praca Cammi'ego i wsp. była jak dotąd jedyną tego typu próbą.

2. TEORETYCZNE METODY BADANIA NATURY ODDZIAŁYWAŃ.

W rozdziale tym omówione zostaną wybrane metody analizy oddziaływań międzycząsteczkowych. Na wstępie warto przytoczyć powszechnie akceptowaną definicję energii oddziaływania, która stosowana jest konsekwentnie w niniejszej rozprawie. Energię oddziaływania ΔE pomiędzy dwiema cząsteczkami A i B zapisać można następująco,²

$$\Delta E(R, \xi, \Xi_A, \Xi_B) = E_{AB}(R, \xi, \Xi_A, \Xi_B) - E_A(\Xi_A) - E_B(\Xi_B) \quad (2.1)$$

gdzie R oznacza odległość międzycząsteczkową, Ξ_A i Ξ_B współrzędne wewnętrzne oddziałujących podukładów, zaś ξ to zbiór kątów określających ich wzajemną orientację w przestrzeni.

Jak już wspomniano w zasadzie wszystkie kwantowo-chemiczne metody badania natury oddziaływań podzielić można, ze względu na sposób otrzymywania całkowitej energii oddziaływania, na supermolekularne i perturbacyjne.⁸² W metodzie supermolekularnej energia oddziaływania wyliczana jest jako różnica pomiędzy całkowitą energią kompleksu a sumą energii podukładów.

$$\Delta E = \frac{\langle \Psi_{AB} | \hat{H}_{AB} | \Psi_{AB} \rangle}{\langle \Psi_{AB} | \Psi_{AB} \rangle} - \frac{\langle \Psi_A | \hat{H}_A | \Psi_A \rangle}{\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle} - \frac{\langle \Psi_B | \hat{H}_B | \Psi_B \rangle}{\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle} \quad (2.2)$$

Taka definicja energii oddziaływania ma wiele zalet. Można stosować ją w zasadzie dla dowolnej odległości i wzajemnej orientacji molekuł (rzecz jasna zależność to będzie również od metody użytej do obliczenia energii kompleksu i podukładów). Co więcej geometria izolowanych podukładów może różnić się od tej, jaką przyjmują one w kompleksie. Pozwala to na oszacowanie efektu energetycznego związanego ze strukturalną deformacją podukładów spowodowaną ich oddziaływaniem. W obliczeniach energii kompleksu i podukładów zastosować można dowolną, poprawnie skalującą się (ekstensywną) metodę ab-initio. Ponadto efekty wymienne (związane z zasadą wykluczenia Pauliego) zachodzące między układami, uwzględniane są automatycznie poprzez poprawną antysymetryzację funkcji falowych. Pewną wadą takiego podejścia jest fakt, że energia oddziaływania którą otrzymujemy jest zwykle kilka rzędów wielkości mniejsza od całkowitej energii kompleksu (np. w dimerze wody energia

oddziaływania będzie blisko 20000 razy mniejsza). Niezwykle ważna jest więc dbałość o odpowiednią dokładność obliczeń. Wiele problemów następcza również interpretacja efektów fizycznych, które złożyły się na taką właśnie wartość energii oddziaływania.

Fakt stosunkowo niewielkiej wartości oddziaływania można jednak wykorzystać traktując samo oddziaływanie jako nieznaczące zaburzenie stanu izolowanych podukładów. Energię oddziaływania wyliczyć można wtedy stosując rachunek zaburzeń zakładając, że znamy dokładne rozwiązania dla monomerów.

$$\Delta E = \langle \psi^0 | \hat{V} \psi \rangle \quad (2.3)$$

Funkcja ψ^0 w powyższym równaniu (zwanym często równaniem Blocha)⁸³ jest skonstruowana ze znanych rozwiązań dla monomerów, a \hat{V} to operator zaburzenia (w tym wypadku oddziaływania), względem którego rozwinięta jest funkcja ψ . Zaproponowano wiele metod konstrukcji funkcji ψ^0 jak również samego operatora zaburzenia, a szczegóły niektórych z nich dyskutowane będą w dalszej części tego rozdziału. Istotną zaletą podejścia perturbacyjnego jest fakt, iż energia oddziaływania otrzymana jest jako suma przyczynków, którym nadać można konkretną interpretację fizyczną. Rozwinięcie to będzie zbieżne dla dostatecznie małej wartości zaburzenia i odpowiednio skonstruowanej funkcji falowej zerowego rzędu. Problemem może jednak być szybkość tej zbieżności i komplikacja obliczeń gwałtownie rosnąca wraz z rzędem rachunku zaburzeń. Z uwagi na trudności w konstrukcji odpowiedniego rachunku zaburzeń, międzycząsteczkowe efekty wymienne z reguły uwzględniane są w sposób przybliżony bądź też zupełnie zaniedbywane, co również ogranicza stosowalność tego typu metod.

Zanim jednak szczegółowo omówione zostaną wybrane metody analizy oddziaływań międzycząsteczkowych oparte na zaawansowanych metodach kwantowo-chemicznych warto przypomnieć tradycyjne poglądy dotyczące natury sił działających pomiędzy zamkniętopowłokowymi cząsteczkami.

2.1 NATURA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH.

W swoich słynnych „Wykładach z Fizyki” Richard Feynman wyraził pogląd,⁸⁴ iż być może za największe dokonanie nauki należy uznać odkrycie faktu, że materia składa się z atomów – małych cząstek poruszających się bezustannie, przyciągających się, gdy są od siebie nieco oddalone, odpychających się zaś, gdy je zbyt ściśnięć. Wprawdzie hipoteza cząsteczkowej struktury materii, jak również spekulacje, co do natury wiążących je sił sięgają starożytności,⁸⁵ to współczesne poglądy na temat fizyki oddziaływań międzycząsteczkowych wyłaniać zaczęły się nie wcześniej niż w połowie XIX wieku. W 1873 roku van der Waals w swojej rozprawie doktorskiej pt. „*Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistofstoestand*” podał równanie stanu, wykazujące ciągłość pomiędzy ciekłym i gazowym stanem skupienia. Bazując na wcześniejszych rozważaniach Clausius’a oraz wynikach eksperymentalnych Andrews’a pokazał,⁸⁶ iż obserwowane dla gazów rzeczywistych odstępstwa od zachowania gazów doskonałych wytłumaczyć można oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy cząstkami gazu. W równaniu stanu van der Waals’a

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.4)$$

parametr a odzwierciedla siłę daleko-zasięgowego przyciągania się cząsteczek natomiast parametr b związany jest z odpychaniem się cząsteczek (traktowanych jako sztywne kule) na bliskich odległościach.^{87,88} Płyn opisany tak prostym modelem pozwala uzyskać jakościowo poprawny opis zachowania gazów rzeczywistych. Van der Waals nie tylko wykazał kluczowe znaczenie oddziaływań międzycząsteczkowych, ale także poprawnie zidentyfikował dwa główne ich komponenty (przyciąganie na dużych i odpychanie na małych odległościach). Jednak zadowalający obraz natury tych oddziaływań pojawił się dopiero wraz z ukształtowaniem się współczesnych poglądów na budowę atomu i cząsteczki. Szczególną rolę odegrały tu pionierskie prace Debye’a, Keesom’a, London’a oraz Eisenschitz’a.⁸⁹⁻⁹⁴ To właśnie na ich podstawie do dziś wyróżnia się cztery podstawowe rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych: elektrostatyczne, indukcyjne, dyspersyjne oraz odpychająco-wymienne (lub też inaczej bliskozasięgowe).^{3-8,11,12,95-97}

2.1.1 Oddziaływania elektrostatyczne.

W sytuacji, kiedy oddziałujące cząstki obdarzone są ładunkiem w oczywisty sposób pojawi się między nimi oddziaływanie elektrostatyczne, często jednak anizotropia rozkładu gęstości elektronowej obojętnych cząsteczek powoduje, iż obdarzone są one niezerowym momentem dipolowym i(lub) momentami wyższych rzędów. Gęstość elektronowa jest stosunkowo silnie zlokalizowana i na dużych odległościach potencjał elektrostatyczny cząsteczki będzie zbliżony do potencjału, jaki wytworzyłby punktowy rozkład ładunków zachowujący anizotropię rozkładu gęstości. Rozwijając potencjały dwóch cząsteczek A i B, reprezentowanych poprzez punktowe rozkłady ładunków $\{e_i, e_j\}$, w szereg Taylora względem wektora R określającego wzajemne położenie środków układów współrzędnych cząsteczek, energię oddziaływania elektrostatycznego zapisać można jako:

$$E_{el} = \mathbf{T} \xi^{(0)A} \xi^{(0)B} + \mathbf{T}_\alpha (\xi^{(0)A} \xi_\alpha^{(1)B} - \xi^{(0)B} \xi_\alpha^{(1)A}) + \frac{\mathbf{T}_{\alpha\beta}}{3} (\xi^{(0)A} \xi_{\alpha\beta}^{(2)B} + \xi^{(0)B} \xi_{\alpha\beta}^{(2)A} - 3\xi_\alpha^{(1)A} \xi_\beta^{(1)B}) + \dots + \frac{(-1)^{n'}}{(2n-1)!!(2n'-1)!!} \mathbf{T}_{\alpha\beta\dots\nu\alpha'\beta'\dots\nu'} \xi_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)A} \xi_{\alpha'\beta'\dots\nu'}^{(n')B} \quad (2.5)$$

Jest to tzw. rozwinięcie multipolowe,⁹⁸⁻¹⁰² przy czym kolejne momenty (ξ) oraz tensory kolejnych pochodnych (\mathbf{T}) zdefiniowane są odpowiednio jako:

$$\xi^{(0)} = \sum_i \mathbf{e}_i = q \quad (2.6)$$

$$\xi_\alpha^{(1)} = \sum_i \mathbf{e}_i r_{i\alpha} = \mu_\alpha \quad (2.7)$$

$$\xi_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{e}_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) = \Theta_{\alpha\beta} \quad (2.8)$$

$$\xi_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)} = (-1)^n \sum_i \mathbf{e}_i r_i^{2n+1} \nabla_\alpha \nabla_\beta \dots \nabla_\nu r_i^{-1} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{T} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} R^{-1} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{T}_\alpha = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \nabla_\alpha R^{-1} = -(4\pi\epsilon_0)^{-1} R_\alpha R^{-3} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \nabla_\alpha \nabla_\beta R^{-1} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) R^{-5} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta\dots\nu} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \nabla_\alpha \nabla_\beta \dots \nabla_\nu R^{-1} \quad (2.13)$$

gdzie r_i to wektor wodzący ładunku e_i , a indeksy α, β, \dots oznaczają sumowanie po wszystkich składowych kartezyjskich. W praktyce rozwinięcie takie jest zbieżne dla dużych odległości międzycząsteczkowych, przy czym do znacznej poprawy zbieżności (szczególnie dla niewielkich R) prowadzi zwykle zastąpienie opisywanego tu centralnego rozwinięcia multipolowego rozwinięciem wielocentrowym.¹⁰³⁻¹⁰⁶ Niestety jedynie dla najniższych niezerowych momentów tak obliczona wartość oddziaływania będzie niezależna od wyboru wewnętrznych układów współrzędnych. Pomimo dość dużych uproszczeń rozwinięcie to wykazuje jednak pewne istotne właściwości oddziaływania elektrostatycznego: silną zależność oddziaływania od wzajemnej orientacji cząsteczek oraz malejący wraz z odległością wkład coraz to wyższych momentów do oddziaływania. Dla układu neutralnych cząsteczek pierwsze człony rozwinięcia zapisać można w nieco bardziej czytelnej formie jako:

$$\mathbf{E}_{el} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \left[\frac{\mu_A \mu_B}{R^3} f_1(\omega) + \frac{\mu_A \Theta_B - \mu_B \Theta_A}{R^4} f_2(\omega) + \frac{\Theta_A \Theta_B}{R^5} f_3(\omega) + \dots \right] \quad (2.14)$$

gdzie funkcję $f(\omega)$ określa ich wzajemna orientacja, natomiast μ i Θ to momenty dipolowe i kwadrupolowe cząsteczek (równania (2.7) i (2.8)). Dla cząsteczek zmieniających swoją wzajemną orientację w czasie, oddziaływanie elektrostatyczne będzie uśrednione po wszystkich konfiguracjach. W sytuacji gdyby były one realizowane z równym prawdopodobieństwem, wypadkowe oddziaływanie dla neutralnych cząstek byłoby równe zeru. W rzeczywistości zgodnie z rozkładem Boltzmanna prawdopodobieństwo zrealizowania danej konfiguracji cząstek jest proporcjonalne do $\exp[-\beta E(\omega)]$ (gdzie $\beta = (kT)^{-1}$),¹⁰⁷ przez co orientacje o stabilizującym wkładzie energetycznym są realizowane z większym prawdopodobieństwem. Średnia wartość oddziaływania elektrostatycznego dla obojętnych cząstek (stosując przybliżenie ciągłe, oraz rozwijając czynnik eksponencjalny w szereg) będzie dana przez:^{6,82}

$$\langle \mathbf{E}_{el} \rangle = \frac{\int \mathbf{E}(\omega) [1 - \beta E(\omega) + \dots] d\omega}{\int [1 - \beta E(\omega) + \dots] d\omega} \quad (2.15)$$

$$\langle E_{el} \rangle = -(4\pi\epsilon_0)^{-2} \left[\frac{2}{3kT} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6} + \frac{1}{kT} \frac{\mu_A^2 \Theta_B^2 + \mu_B^2 \Theta_A^2}{R^8} + \frac{14}{5kT} \frac{\Theta_A^2 \Theta_B^2}{R^{10}} + \dots \right] \quad (2.16)$$

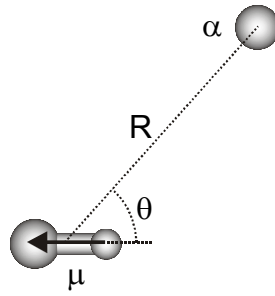
Wszystkie wkłady do uśrednionej energii elektrostatycznej są stabilizujące i odwrotnie proporcjonalne do temperatury, przy czym zależność od odległości międzycząsteczkowej jest silniejsza niż w przypadku oddziaływania dla sztywnych orientacji i zmienia się jak kwadrat obserwowanych wcześniej zależności.

2.1.2 Oddziaływania indukcyjne.

Opisywane powyżej oddziaływania elektrostatyczne dotyczyły rozkładów ładunków izolowanych cząsteczek. Jednak w sytuacji, kiedy cząsteczka umieszczona zostanie w zewnętrznym polu elektrycznym F , jej rozkład gęstości elektronowej zmieni się powodując powstanie wypadkowych momentów multipolowych. Efekt ten określa się mianem polaryzacji.^{89,90} Dla jednorodnego pola wyindukowany moment dipolowy zapisać można w postaci następującego rozwinięcia,^{82,98,108}

$$\mu_{ind} = \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (2.17)$$

gdzie α , β i γ to odpowiednio tensory polaryzowalności dipolowej i kolejnych hiperpolaryzowalności, a greckie indeksy oznaczają sumowanie po wszystkich składowych kartezyjskich. W podobny sposób przedstawić można również wyindukowane momenty wyższych rzędów.⁹⁸ Źródłem pola elektrycznego są również same cząsteczki obdarzone ładunkiem bądź posiadające trwałe momenty multipolowe. Stąd oddziałujące cząsteczki ulegać muszą wzajemnej polaryzacji. Związaną z tym efektem stabilizację nazywa się często oddziaływaniem indukcyjnym. Najprostszym możliwym przypadkiem, dla którego wystąpi oddziaływanie indukcyjne, jest oddziaływanie polaryzowalnego atomu z polarną cząsteczką lub jonem np. $He...HF$ (Rys. 2.1). Dla prostoty w dalszych rozważaniach pominięte zostaną inne efekty niż oddziaływanie statycznego pola elektrycznego generowanego przez dipol μ z atomem reprezentowanym przez punktową polaryzowalność α . Dla dużej odległości R można założyć jednorodność pola elektrycznego wytwarzanego przez dipol.



Rys. 2.1 Uproszczony schemat oddziaływania polarnej cząsteczki z polaryzowalnym atomem.

Przyjmując liniową zależność odpowiedzi od przyłożonego pola, wyindukowany moment dipolowy atomu będzie proporcjonalny do natężenia pola elektrycznego. Przy czym z uwagi na izotropowość atomu i jednorodność pola kierunek wyindukowanego dipola będzie zgodny z kierunkiem pola.

$$\mu_{ind} = \alpha F \quad (2.18)$$

Energia oddziaływania wyindukowanego dipola z przyłożonym polem dana będzie jako:

$$E_{ind} = -\int_0^F \mu_{ind} dF = -\int_0^F \alpha F dF = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (2.19)$$

Dla rozważanego przypadku wartość pola elektrycznego generowanego przez moment dipolowy cząsteczki HF wynosi:

$$F(R, \theta) = \frac{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu}{R^3} \quad (2.20)$$

Stąd wartość energii oddziaływania dipol-dipol indukowany:

$$E_{ind} = -\frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha \mu^2}{R^6} \quad (2.21)$$

Postępując analogicznie jak w przypadku energii elektrostatycznej uzyskać można następujące wyrażenie na wartość uśrednioną po wszystkich orientacjach energii oddziaływania indukcyjnego.⁶

$$\langle E_{ind} \rangle = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha \mu^2}{R^6} \quad (2.22)$$

Gdy rozważany układ zastąpić dwiema identycznymi polarnymi cząsteczkami o polaryzowalności α , uzyskać można niemal identyczne wyrażenie

$$\langle E_{ind} \rangle = -\frac{2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha\mu^2}{R^6} \quad (2.23)$$

Uśredniona energia oddziaływania dipol-dipol indukowany wykazuje identyczną zależność od odległości międzycząsteczkowej, co analogiczny człon energii elektrostatycznej (2.16) i jest zwykle dominującą składową oddziaływania indukcyjnego. Oddziaływanie dipol-dipol indukowany oraz w ogólności oddziaływanie indukcyjne jest stabilizujące bez względu na wzajemną orientację cząsteczek. Jednak w odróżnieniu od oddziaływania elektrostatycznego, uśrednione oddziaływanie indukcyjne jest niezależne od temperatury. Uogólniając powyższe rozważania, wzajemne oddziaływanie indukcyjne polaryzowalnych cząsteczek A i B zapisać można w postaci następującego rozwinięcia:^{98,102}

$$\begin{aligned} E_{ind} = & -\frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta}^A F_\alpha^B F_\beta^B - \frac{1}{6}\beta_{\alpha\beta\gamma}^A F_\alpha^B F_\beta^B F_\gamma^B - \frac{1}{24}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^A F_\alpha^B F_\beta^B F_\gamma^B F_\delta^B - \dots \\ & -\frac{1}{3}\alpha_{\alpha\beta\gamma}^A F_\alpha^B F_\beta^B F_\gamma^B - \frac{1}{6}B_{\alpha\beta\gamma\delta}^A F_\alpha^B F_\beta^B F_\gamma^B F_\delta^B - \frac{1}{6}C_{\alpha\beta\gamma\delta}^A F_\alpha^B F_\beta^B F_\gamma^B F_\delta^B - \dots \\ & -\frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta}^B F_\alpha^A F_\beta^A - \frac{1}{6}\beta_{\alpha\beta\gamma}^B F_\alpha^A F_\beta^A F_\gamma^A - \frac{1}{24}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^B F_\alpha^A F_\beta^A F_\gamma^A F_\delta^A - \dots \\ & -\frac{1}{3}A_{\alpha\beta\gamma}^B F_\alpha^A F_\beta^A F_\gamma^A - \frac{1}{6}B_{\alpha\beta\gamma\delta}^B F_\alpha^A F_\beta^A F_\gamma^A F_\delta^A - \frac{1}{6}C_{\alpha\beta\gamma\delta}^B F_\alpha^A F_\beta^A F_\gamma^A F_\delta^A - \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

gdzie α , β i γ oraz A , B , C są tensorami polaryzowalności i hiperpolaryzowalności dipolowych i kwadrupolowych, natomiast F_α i $F_{\alpha\beta}$ to odpowiednio pole elektryczne i jego gradient.

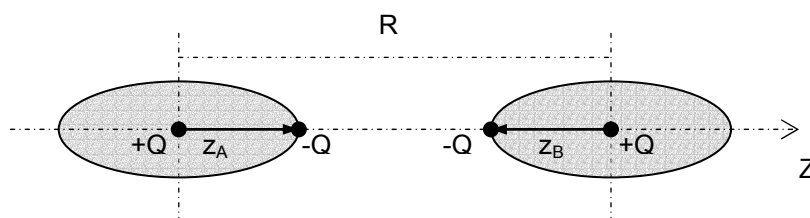
2.1.3 Oddziaływania dyspersyjne.

Omawiane dotychczas efekty elektrostatyczne i indukcyjne w żaden sposób nie tłumaczą daleko-zasięgowego przyciągania, występującego również pomiędzy atomami gazów szlachetnych. W istocie jedynie dla małych, silnie polarnych cząsteczek stanowią one dominujące źródło oddziaływań. Pominięty do tej pory rodzaj oddziaływania, występujący pomiędzy dowolnymi cząsteczkami i często determinujący wartość energii oddziaływania międzycząsteczkowego na dużych odległościach, to oddziaływanie dyspersyjne. Jako pierwszy zidentyfikował je London w 1930 roku.^{91,93} Wykorzystując przy tym rachunek zaburzeń Raileigh'a-

Schrödinger'a (RSPT),^{82,109} gdzie niezaburzony operator opisywał nieoddziałujące cząsteczki, zaś dokładny operator oddziaływania (zaburzenia) zastąpiony został jego rozwinięciem multipolowym. W ten sposób London otrzymał wyrażenie na energię dyspersyjną w postaci następującego rozwinięcia

$$E_{disp} = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (2.25)$$

Wprawdzie oddziaływania dyspersyjne są efektem kwantowo-mechanicznym związanym z międzycząsteczkową korelacją ruchu elektronów^{11,95,110} i w zasadzie nie da się powiązać współczynników tego rozwinięcia (C_6, C_8, \dots) z właściwościami cząsteczek na gruncie fizyki klasycznej, to często nadaje im się intuicyjną interpretację korzystając z pojęć z gruntu klasycznych.^{5,6} Wiąże ona wspomniane efekty z oddziaływaniami chwilowych momentów elektrycznych, które powstają na skutek fluktuacji w rozkładach gęstości elektronowych oddziałujących cząsteczek. Przybliżony model odwołujący się do klasycznych pojęć zaproponowany został przez Drude'a.⁶ W modelu tym, przedstawionym schematycznie na Rys. 2.2, każda z oddziałujących cząsteczek reprezentowana jest poprzez umieszczony centralnie punktowy ładunek dodatni, oraz ładunek ujemny oscylujący wokół niego z harmoniczną częstością $\nu = (2\pi)^{-1} \sqrt{k/m}$, gdzie k i m to odpowiednio stała siłowa oscylatora i masa ładunku. W pewnym sensie opisuje on więc oddziaływanie pomiędzy dwoma atomami Bohra.



Rys. 2.2 Oddziaływanie dyspersyjne oscylatorów Drude'a.

Dla jednoczesnego przemieszczania się ładunków ujemnych, pomimo, iż średni moment dipolowy będzie równy zeru, w chwili t cząsteczki A i B posiadać będą w kierunku Z chwilowe momenty dipolowe $\mu_A = Qz_A(t)$ i $\mu_B = Qz_B(t)$. Dla $R \rightarrow \infty$ energię układu obliczyć można korzystając z rozwiązania równania Schrödingera dla dwóch niezależnych oscylatorów harmoniczych.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_A^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_B^2} + \frac{1}{2} k z_A^2 \Psi + \frac{1}{2} k z_B^2 \Psi = (E_A + E_B) \Psi \quad (2.26)$$

Wartości własne E_A i E_B oraz najniższa dozwolona energia układu $E_{AB}(\infty)$ wynosić będą odpowiednio:

$$E_A = (n_A + 1/2) h \nu \quad (2.27)$$

$$E_B = (n_B + 1/2) h \nu \quad (2.28)$$

$$E_{AB}(\infty) = h \nu \quad (2.29)$$

Na mniejszych odległościach uwzględnić należy oddziaływanie elektrostatyczne chwilowych momentów dipolowych. Skutkiem tego obserwowana będzie zmiana częstości harmoniczych, a więc i energii układu zależnej od R. Dla antyrównoległej orientacji momentów dipolowych, w którym energia oddziaływania dipol-dipol wynosi,

$$E_{\mu\mu} = \frac{2\mu_A\mu_B}{(4\pi\epsilon_0)R^3} \quad (2.30)$$

równanie Schrödingera układu zapisać można zatem jak następuje.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_A^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_B^2} + \frac{1}{2} k z_A^2 \Psi + \frac{1}{2} k z_B^2 \Psi + \frac{2z_A z_B Q^2}{(4\pi\epsilon_0)R^3} = E_{AB} \Psi \quad (2.31)$$

Stosując podstawienia $Z_1 = 2^{-1/2}(z_A + z_B)$ i $Z_2 = 2^{-1/2}(z_A - z_B)$ wyrażenie to upraszcza się do postaci odpowiadającej złożeniu dwóch niezależnych oscylatorów harmoniczych (2.26).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_2^2} + \frac{1}{2} k_1 Z_1^2 \Psi + \frac{1}{2} k_2 Z_2^2 \Psi = E_{AB} \Psi \quad (2.32)$$

Przy czym $k_1 = k - \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$ i $k_2 = k + \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$ a stąd

$$v_1 = v \sqrt{1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 k} \frac{2Q^2}{R^3}} \quad (2.33)$$

$$v_2 = v \sqrt{1 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 k} \frac{2Q^2}{R^3}} \quad (2.34)$$

Najniższa możliwa do zrealizowania energia wynosi

$$E_{AB}(R) = \frac{1}{2} h(v_1 + v_2) \quad (2.35)$$

$$E_{AB}(R) = hv \left(1 - \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0 k)^2} \frac{Q^4}{R^6} \right) \quad (2.36)$$

Wykorzystując powyższe wyrażenia energię oddziaływania dyspersyjnego dla jednowymiarowego oscylatora Drude'a zapisać można jako:

$$E_{disp} = E_{AB}(R) - E_{AB}(\infty) = -\frac{hv}{2(4\pi\epsilon_0 k)^2} \frac{Q^4}{R^6} \quad (2.37)$$

Uwzględniając w analogiczny sposób oscylacje dla pozostałych składowych X, Y oraz przyjmując związek pomiędzy stałą siłową a polaryzowalnością cząsteczek jako $\alpha = Q^2/k$, natomiast jako wartość hv energię pierwszego potencjału jonizacji (E_I), energię dyspersyjną zapisać można jak następuje.

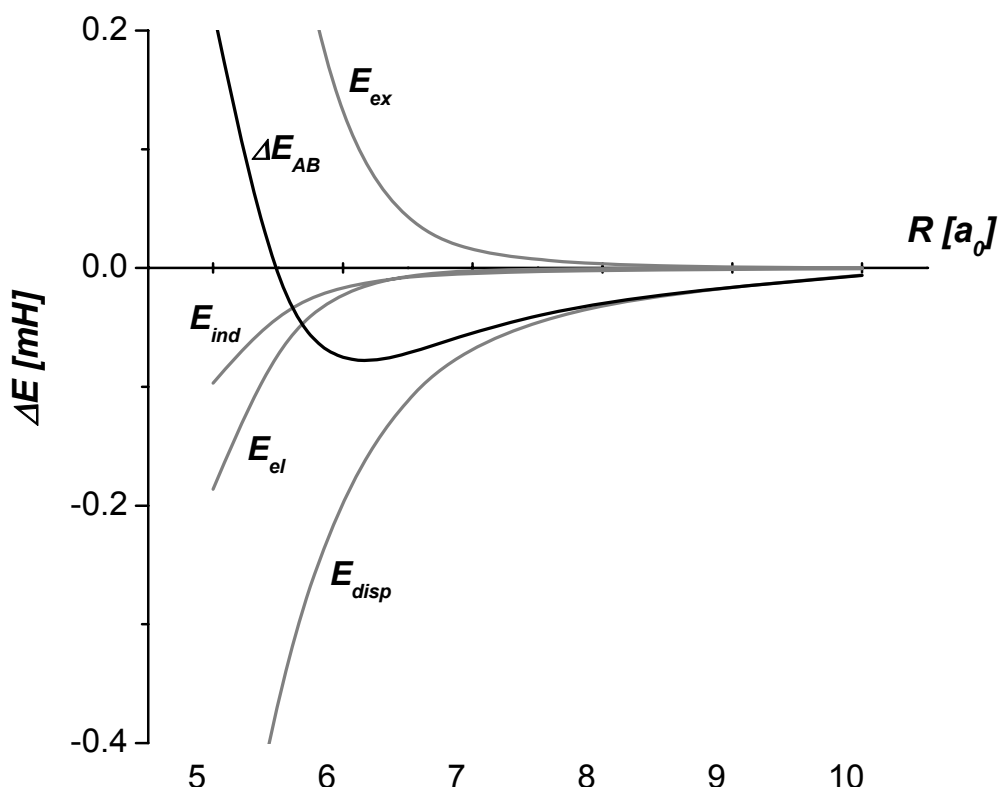
$$E_{disp} = -\frac{3E_I}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha^2}{R^6} \quad (2.38)$$

Tak wyznaczona energia dyspersyjna odpowiada w przybliżeniu wiodącemu członowi rozwinięcia Londona. Jej wkład jest zawsze stabilizujący, zaś zależność od odległości międzycząsteczkowej odpowiada tej obserwowanej dla oddziaływań dipol-dipol indukowany. W podobny sposób otrzymać można również wyrażenia na kolejne współczynniki w rozwinięciu (2.25), odpowiadające oddziaływaniom chwilowych momentów wyższych rzędów. Choć bardzo uproszczony, model Drude'a wciąż jest dość często wykorzystywany.^{111,112}

2.1.4 Oddziaływania bliskozasięgowe.

Dla oddziaływania *He...HF* (Rys. 2.1) zależność całkowitej energii oddziaływania, oraz rozważanych dotąd składowych: elektrostatycznej,

indukcyjnej i dyspersyjnej, od odległości międzycząsteczkowej przedstawiona została na Rys. 2.3. Dla odległości większych od równowagowej całkowita energia oddziaływania reprezentowana jest jakościowo poprawnie przez sumaryczny efekt pochodzący od składowych E_{el} , E_{ind} i E_{disp} , przy czym największy wkład mają tu oddziaływania dyspersyjne. Jednak różnice obserwowane na mniejszych odległościach wskazują wyraźnie, iż w dotychczasowych rozważaniach pominięty został pewien niezwykle istotny efekt.



Rys. 2.3 Zależność całkowitej energii oddziaływania oraz jej składowych w kompleksie He...HF od odległości międzycząsteczkowej dla $\theta = 90^\circ$. Wartości poszczególnych składowych otrzymane zostały przez Moszyńskiego i wsp. [113] w rachunku SAPT.^a

W myśl zasady wykluczenia Pauliego elektrony o tym samym spinie odpychają się znacznie silniej, niż by to wynikało z oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ich ładunkami. Gdy dwie cząsteczki zbliżą się do siebie na odległość dostatecznie bliską, aby doszło do nakładania się ich chmur elektronowych, odpychanie

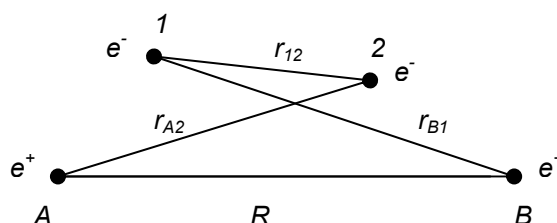
^a $E_{el} = E_{pol}^{(10)}$; $E_{ind} = E_{ind,resp}^{(20)}$; $E_{disp} = E_{disp}^{(20)}$; $E_{ex} = E_{exch}^{(10)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)}$

Pauliego prowadzi do zmniejszenia gęstości elektronowej w rejonie nakładania. Powoduje to wzrost elektrostatycznego odpychania pomiędzy ładunkami jąder atomowych oddziałujących cząsteczek, ekranowanych wcześniej w znacznym stopniu przez otaczające je chmury elektronowe.

W 1927 roku Heitler i London opublikowali rezultaty obliczeń dla cząsteczki wodoru, które dały początek współczesnym koncepcjom wiązania chemicznego.¹¹⁴ Cząsteczka wodoru w stanie trypletowym jest również najprostszym układem chemicznym pozwalającym uzyskać pewien wgląd w naturę oddziaływania cząstek na bliskich odległościach. Z tego względu warto przybliżyć nieco wyniki otrzymane przez Heitlera i Londona (szczególnie, że termin „oddziaływanie Heitlera-Londona” bardzo często pojawiać się będzie w dalszej części tej rozprawy). Kiedy dwa atomy wodoru (*A* i *B*) są od siebie odseparowane, wtedy funkcję falową układu zapisać można w postaci iloczynu funkcji atomowych:

$$\Psi_{AB} = \chi_A(1)\chi_B(2) \quad (2.39)$$

gdzie $\chi_A(1)$ to funkcja falowa elektronu 1 zlokalizowana w pobliżu jądra *A*. Jednak na mniejszych odległościach taka funkcja falowa staje się nieadekwatna, gdyż nie jest antysymetryczna względem wymiany elektronów, nie spełnia zatem wymagań stawianych przez zasadę wykluczenia Pauliego.



Rys. 2.4 Przyjęte w tekście oznaczenia w opisie oddziaływania dwóch atomów wodoru.

Heitler i London zaproponowali, aby funkcję falową dla oddziałujących atomów zapisać w postaci następujących kombinacji liniowych, które w poprawny sposób uwzględnią wymianę elektronów między atomami.

$$\Psi_{AB}^{\pm} = \chi_A(1)\chi_B(2) \pm \chi_A(2)\chi_B(1) \quad (2.40)$$

Przyjmując układ współrzędnych jak na Rys. 2.4, oraz wprowadzając następujące oznaczenia dla całek pojawiających się w rozwiązaniu równania Schrödingera (odpowiednio kulombowskich, wymiennych i nakładania),⁶

$$J = \int \chi_A(1)\chi_B(2)V_e d\tau \quad (2.41)$$

$$K = \int \chi_A(1)\chi_B(1)\chi_A(2)\chi_B(2)V_e d\tau \quad (2.42)$$

$$S = \int \chi_A(1)\chi_B(1)d\tau \quad (2.43)$$

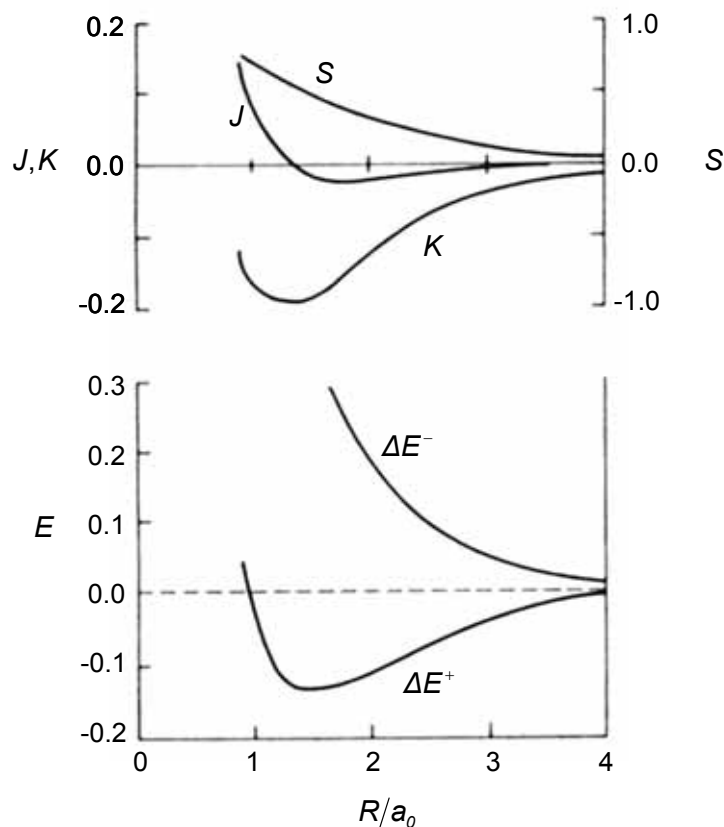
gdzie,

$$V_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.44)$$

uzyskać można następujące wyrażenia na energię oddziaływania atomów w zależności od znaku w kombinacji liniowej (2.40).

$$\Delta E^\pm = \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad (2.45)$$

Zależność wartości poszczególnych całek oraz energii oddziaływania dla obu kombinacji liniowych od odległości międzyatomowej prezentowana jest na Rys. 2.5. Dodatni znak w funkcji falowej (2.40) prowadzi do otrzymania dodatnich znaków w powyższym wyrażeniu na energię oddziaływania, a w efekcie do wystąpienia silnej stabilizacji rosnącej wraz z malejącą odległością międzyatomową. Wynik ten związany jest z tworzeniem się wiązania chemicznego między atomami. Sytuacja ta odpowiada oddziaływaniu atomów dla antyrównoległej orientacji spinów elektronów, czyli singletowemu stanowi podstawowemu cząsteczki H_2 . Ujemny znak w funkcji falowej powoduje, iż obliczone oddziaływanie między atomami jest odpychające w całym zakresie zmienności R . Stan ten odpowiada trypletowemu stanowi wzbudzonemu cząsteczki wodoru i równoległej orientacji spinów. Oddziaływanie to jest analogiczne do tego, jakie wystąpi pomiędzy dwiema zamkniętopowłokowymi cząsteczkami. Widoczne jest, iż siła tego oddziaływania wzrasta gwałtownie wraz ze zmniejszającą się odległością międzyatomową i stanowić będzie dominujący efekt na bliskich odległościach. Ponieważ decydujący wpływ na wartość tego oddziaływania ma całka wymienna K , bardzo często określa się je mianem odpychania wymiennego (ang. *exchange repulsion*). Dla bardzo bliskich odległości odpychanie Pauliego zmienia się jak R^{-1} , co związane jest z odpychaniem elektrostatycznym jąder atomowych.



Rys. 2.5 Zależność wartości całek kulombowskich, wymiennych i nakładania, oraz energii oddziaływania dla kombinacji wiążącej i antywiążącej od odległości międzyatomowej w metodzie Heitlera-Londona. Skala wartości energii oraz poszczególnych całek wyrażona w $e^2(4\pi\epsilon_0 a_0)^{-1}$. Zaadoptowane z M. Rigby i wsp. [6].

Natomiast dla większych R oddziaływanie to zanika eksponencjalnie jak e^{-2R/a_0} . Stąd bardzo często do opisu tego rodzaju oddziaływań stosuje się poniższe uogólnione wyrażenie gdzie tym razem A i B to stałe.

$$E_{ex} = Ae^{-BR} \quad (2.46)$$

Dla omawianego wcześniej przykładu $He...HF$ zależność energii odpychania wymiennego E_{ex} od odległości międzycząsteczkowej przedstawiona została na Rys. 2.3. Jak widać na rysunku, pojawienie się minimum na powierzchni energii potencjalnej kompleksu jest wynikiem równowagi pomiędzy rosnącą w miarę zbliżania się podukładów stabilizacją od oddziaływań daleko-zasięgowych (elektrostatycznych, indukcyjnych i dyspersyjnych), a równoczesnym wzrostem odpychania walencyjnego. Jako pierwsi wykazali to Eisenschitz i London w 1930 roku.⁹²

2.1.5 Nieaddytywność oddziaływań.

W dotychczasowych rozważaniach omawiane rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych dotyczyły dwóch oddziałujących ze sobą cząsteczek. Okazuje się jednak, że oddziaływania te nie są parami addytywne.^{6,8,82,97} W fazie gazowej efekt nieaddytywności oddziaływań jest zwykle nieznaczny. Odchylenia w zachowaniach gazów rzeczywistych od idealnego przedstawia się często w postaci wirialnego równania stanu,

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad (2.47)$$

Można pokazać,^{6,82,115} że kolejne współczynniki w powyższym rozwinięciu, nazywane drugim i trzecim współczynnikiem wirialnym, związane są z oddziaływaniami odpowiednio dwu- i trzyciałowymi. Stąd wpływ oddziaływań trzyciałowych na zachowanie gazu rzeczywistego odzwierciedlony będzie w członie $C(T)/V_m^2$ równania wirialnego, który dla typowych objętości molowych będzie zdecydowanie mniejszy od $B(T)/V_m$. Jednakże w fazach skondensowanych wpływ nieaddytywności oddziaływań może być znaczący. Dla przykładu nieaddytywność oddziaływań, składających się na energie kohezji krystalicznych ciał stałych często sięgać może nawet 10% wyznaczonych wartości.⁶ Nieaddytywność oddziaływań związana jest ze zmianami, jakie powoduje obecność trzeciej cząsteczki w oddziaływaniach wymiennych i polaryzacyjnych pomiędzy układami. Aczkolwiek jak zauważyli Axilrod i Teller¹¹⁶ oraz niezależnie Muto¹¹⁷ w przypadku małych niepolarnych cząsteczek (atomów), kluczową rolę odgrywać mogą trzyciałowe efekty dyspersyjne (ang. *triple-dipole dispersion*, DDD), które w przypadku oddziaływania trzech polaryzowalnych atomów wyznaczyć można w przybliżony sposób z następującego wyrażenia,

$$E_{DDD} = C_9 \frac{(3 \cos \theta_A \cos \theta_B \cos \theta_C + 1)}{(R_{AB} R_{BC} R_{AC})^3} \quad (2.48)$$

gdzie współczynnik C_9 wyrazić można poprzez współczynniki C_6 oddziałujących cząsteczek oraz ich polaryzowalności dipolowe α .

$$C_9 = -\frac{3\alpha C_6}{16\pi\epsilon_0} \quad (2.49)$$

Okazuje się, że w przypadku atomów gazów szlachetnych uwzględnienie wiarygodnego potencjału dwuciałowego oraz członu DDD prowadzi zwykle do otrzymania bardzo dobrych wyników.^{118,119}

2.2 METODY OPARTE NA RACHUNKU ZABURZEŃ.

2.2.1 Polaryzacyjny rachunek zaburzeń.

Kluczową rolę dla zrozumienia słabych oddziaływań międzycząsteczkowych odegrała opublikowana w 1930 roku teoria Londona.^{91,93} W zastosowanym przez niego rachunku zaburzeń RSPT równanie Schrödingera dla oddziałującego układu dwóch cząstek A i B zapisać można następująco,^{82,110,120}

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \Psi_{AB} = E_{AB} \Psi_{AB} \quad (2.50)$$

gdzie jako niezaburzony Hamiltonian przyjmuje się sumę operatorów energii izolowanych cząsteczek A i B ,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B \quad (2.51)$$

podczas gdy operatorem zaburzenia jest tu operator oddziaływania elektrostatycznego \hat{V} , który w oryginalnym ujęciu uwzględniony był w sposób przybliżony, w postaci rozwinięcia multipolowego (w dalszej części tekstu przyjęto układ współrzędnych jak w [82]).

$$\hat{V} = \frac{q_A q_B}{R} - \frac{(q_A \mu_{Bz} - q_B \mu_{Az})}{R^2} + \frac{(\mu_{Ax} \mu_{Bx} + \mu_{Ay} \mu_{By} - 2\mu_{Az} \mu_{Bz})}{R^3} + \dots \quad (2.52)$$

Rachunek zaburzeń dla pełnej postaci operatora oddziaływania, nazywany polaryzacyjnym, sformułował w 1967 roku Hirschfelder.¹²¹ Całkowita funkcja falowa dla układu oddziałujących cząsteczek dana jest w postaci szeregu potęgowego względem parametru λ ,

$$\Psi_{AB}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_{pol}^{(n)} \quad (2.53)$$

przy czym funkcję falową zerowego przybliżenia zakłada się w postaci iloczynu funkcji falowych będących rozwiązaniem równania Schrödingera dla izolowanych monomerów.

$$\Psi_0 = \Psi_A \Psi_B \quad (2.54)$$

Zakładając tzw. pośrednią normalizację $\langle \Psi_{AB}(\lambda) | \Psi_0 \rangle = 1$ wyrażenie na energię oddziaływania zapisać można w postaci równania Blocha,

$$\Delta E(\lambda) = \langle \Psi_0 | \lambda \hat{V} \Psi_{AB}(\lambda) \rangle \quad (2.55)$$

przy czym jedynie dla $\lambda = 1$ wyrażeniu temu nadać można fizyczną interpretację energii oddziaływania. Otrzymana w ten sposób całkowita energia oddziaływania zadana jest w postaci sumy przyczynków, którym nadać można ścisłą fizyczną interpretację.

$$\Delta E_{AB}(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_{pol}^{(n)} \quad (2.56)$$

Przyczynki do energii polaryzacyjnej n -tego rzędu obliczyć można jako,

$$E_{pol}^{(n)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} \Psi_{pol}^{(n-1)} \rangle \quad (2.57)$$

gdzie polaryzacyjne funkcje falowe $\Psi_{pol}^{(n)}$ otrzymane są z zależności rekurencyjnej

$$\Psi_{pol}^{(n)} = -\hat{R}_0 \hat{V} \Psi_{pol}^{(n-1)} + \sum_{k=1}^{n-1} E_{pol}^{(k)} \hat{R}_0 \Psi_{pol}^{(n-k)} \quad (2.58)$$

Zredukowana rezolwenta \hat{R}_0 w powyższym równaniu spełnia następującą relację,

$$\hat{R}_0 (H_0 - E_0) = 1 - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| \quad (2.59)$$

przy czym wygodnie jest zapisać ją w postaci następującej sumy po stanach (ang. *sum over states*).

$$\hat{R}_0 = \sum_{m \neq 0} \frac{|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|}{E_m - E_0} \quad (2.60)$$

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawka do energii oddziaływania odpowiada elektrostatycznemu oddziaływaniu układów o rozkładach gęstości elektronowej ustalonych dla izolowanych cząsteczek (dla nieskończonej odległości międzycząsteczkowej).

$$E_{pol}^{(1)} = \langle \Psi_A \Psi_B | \hat{V} \Psi_A \Psi_B \rangle = E_{el}^{(1)} \quad (2.61)$$

Stosując rozwinięcie multipolowe operatora \hat{V} (2.52) tak zdefiniowaną składową elektrostatyczną oddziaływania zapisać można jako

$$E_{el}^{(1)} = \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_B \mu_{Az} - q_A \mu_{Bz}}{R^2} + \frac{\mu_{Ax} \mu_{Bx} + \mu_{Ay} \mu_{By} - 2\mu_{Az} \mu_{Bz}}{R^3} + \dots \quad (2.62)$$

gdzie dla cząsteczki A q_A to jej ładunek, zaś μ_{Az} to wartość spodziewana momentu dipolowego wzdłuż osi z , wspólnej dla obu podukładów (n_A i N_A to odpowiednio liczba elektronów i jąder atomowych o ładunku Z_α).

$$\mu_{Az} = \sum_{\alpha=1}^{N_A} Z_\alpha z_\alpha - \left\langle \psi_A \left| \sum_{i=1}^{n_A} z_i \right| \psi_A \right\rangle \quad (2.63)$$

Wyrażenie to jest w zasadzie identyczne z tym otrzymanym dla oddziaływania momentów multipolowych cząsteczek opisanych punktowymi rozkładami ładunków (2.5). Jednak, gdy ładunki punktowe zastąpione zostają rozkładem gęstości, rozwinięcie multipolowe jest rozbieżne nawet dla dużych odległości międzycząsteczkowych z uwagi na eksponencjalny zanik gęstości elektronowej. W przypadku zastosowania dokładnego operatora oddziaływania,

$$\hat{V} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} - \sum_{\beta} \sum_j \frac{Z_\beta}{r_{\beta j}} \quad (2.64)$$

wyrażenie (2.57) zapisać można poprzez całkowite rozkłady gęstości ładunków monomerów co uwidacznia jej prostą klasyczną interpretację.

$$E_{el} = \iint \frac{\rho_A^{tot}(r_1) \rho_B^{tot}(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2.65)$$

Całkowity rozkład gęstości ładunku dla cząsteczki A zapisać można jako,

$$\rho_A^{tot}(r_1) = \sum_{\alpha} Z_\alpha \delta(r_1 - R_\alpha) - \rho_A(r_1) \quad (2.66)$$

gdzie funkcja $\delta(r_1 - R_\alpha)$ to delta Dirac'a reprezentująca punktowe rozkłady ładunków jąder atomowych, zaś $\rho_A(r_1)$ to rozkład gęstości elektronowej cząsteczki.

Poprawkę do energii drugiego rzędu uwzględniającą efekty indukcyjne i dyspersyjne zapisać można w postaci następującej sumy po stanach,

$$E_{pol}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_0 | \hat{V} \psi_{AB,m} \rangle \right|^2}{E_m - E_0} \quad (2.67)$$

przy czym układ zupełny tworzą tu funkcje pojedynczo wzbudzonych stanów elektronowych izolowanych cząsteczek.

$$\Psi_{AB,m}^{(0)} = \Psi_{A,m_1} \Psi_{B,m_2} \quad (2.68)$$

$$E_m = E_{A,m_1} + E_{B,m_2} \quad (2.69)$$

Równanie (2.67) wygodnie jest rozpisać na człony, w których sumowanie obejmuje stany wzbudzone tylko jednej z cząsteczek bądź obu jednocześnie, przy czym w pierwszym wypadku mamy do czynienia z oddziaływaniem indukcyjnym zaś w drugim z oddziaływaniem dyspersyjnym. Poprawkę $E_{pol}^{(2)}$ zapisać można wtedy jako sumę,

$$E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} \quad (2.70)$$

gdzie

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{m_2 \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_{A,0} \Psi_{B,0} | \hat{V} \Psi_{A,0} \Psi_{B,m_2} \rangle \right|^2}{E_{B,m_2} - E_{B,0}} - \sum_{m_1 \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_{A,0} \Psi_{B,0} | \hat{V} \Psi_{A,m_1} \Psi_{B,0} \rangle \right|^2}{E_{A,m_1} - E_{A,0}} \quad (2.71)$$

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{m_1 \neq 0} \sum_{m_2 \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_{A,0} \Psi_{B,0} | \hat{V} \Psi_{A,m_1} \Psi_{B,m_2} \rangle \right|^2}{(E_{A,m_1} + E_{B,m_2}) - (E_{A,0} + E_{B,0})} \quad (2.72)$$

Jak wynika z (2.71) energia indukcyjna wyraża efekt oddziaływania pojawiający się, kiedy cząsteczka $B(A)$ zostaje zaburzona przez statyczne pole wytwarzane przez cząsteczkę $A(B)$, innymi słowy wzajemną polaryzację oddziałujących cząsteczek. Stosując jak uprzednio dla poprawki pierwszego rzędu operator oddziaływania w postaci rozwinięcia multipolowego, pierwszy człon równania (2.71) odnoszący się do oddziaływania cząsteczki B z polem cząsteczki A zapisać można następująco (rozwinięcie drugiego członu jest analogiczne).

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{m_2 \neq 0} \frac{\left| -(q_A \tilde{\mu}_{Bz}) R^{-2} + (\mu_{Ax} \tilde{\mu}_{Bx} + \mu_{Ay} \tilde{\mu}_{By} - 2\mu_{Az} \tilde{\mu}_{Bz}) R^{-3} + \dots \right|^2}{E_{B,m_2} - E_{B,0}} \quad (2.73)$$

gdzie

$$\tilde{\mu}_{Bz} = \sum_{\beta=1}^{N_B} z_{\beta} z_{\beta} - \left\langle \Psi_{B,m_2} \left| \sum_{j=1}^{n_B} z_j \right| \Psi_{B,0} \right\rangle \quad (2.74)$$

W przypadku oddziaływania dwóch neutralnych cząsteczek otrzymuje się identyczną z (2.21) zależność oddziaływania typu dipol-dipol indukowany.

Również pojawiająca się w mianowniku różnica wartości spodziewanych energii sugeruje związek z polaryzowalnością cząsteczki $B(A)$, która jest tym większa im gęściejsze jest widmo jej stanów elektronowych. Z równania (2.73) wynika również jasno, że oddziaływanie indukcyjne pojawia się jedynie wtedy, kiedy przynajmniej jedna z cząsteczek posiada niezerowe, trwałe momenty multipolowe. Asymptotycznie dla dużych odległości międzycząsteczkowych energię indukcyjną wyznaczyć można za pomocą trwałych momentów multipolowych oddziałujących cząsteczek oraz ich statycznych polaryzowalności multipolowych (2.24).

Obliczenie wartości oddziaływania dyspersyjnego w drugim rzędzie wymaga zgodnie z (2.72) uwzględnienia w sumowaniu po stanach funkcji podwójnie wzbudzonych - jest więc to efekt związany z wzajemną korelacją ruchu elektronów. Ponieważ funkcje te skonstruowane są jako iloczyn pojedynczo wzbudzonych funkcji obu oddziałujących układów, oddziaływanie dyspersyjne reprezentuje czysto międzycząsteczkową korelację. Zastosowanie analogicznego jak w wypadku składowej elektrostatycznej i indukcyjnej rozwinięcie multipolowe równania (2.72) prowadzi do następującego wyrażenia na oddziaływanie dyspersyjne.

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{m_1 \neq 0} \sum_{m_2 \neq 0} \frac{|\tilde{\mu}_{Ax} \tilde{\mu}_{Bx} + \tilde{\mu}_{Ay} \tilde{\mu}_{By} - 2\tilde{\mu}_{Az} \tilde{\mu}_{Bz}| R^{-3} + \dots|^2}{(E_{A,m_1} + E_{B,m_2}) - (E_{A,0} + E_{B,0})} \quad (2.75)$$

Pierwszy człon powyższego rozwinięcia wykazuje identyczną jak oddziaływanie dipoli Drude'a zależność od odległości międzycząsteczkowej. Powyższe równanie uzasadnia również interpretację energii dyspersyjnej jako oddziaływania pomiędzy chwilowymi momentami multipolowymi cząsteczek powstałymi na skutek fluktuacji w ich rozkładach gęstości ładunku. Jak wykazał Casimir i Polder,¹²² asymptotycznie dla dużych odległości międzycząsteczkowych energię oddziaływania dyspersyjnego wyrazić można za pomocą dynamicznych polaryzowalności cząsteczek.

2.2.2 Rachunki zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT).

Wprawdzie energia oddziaływania obliczona jako suma poprawek niskich rzędów w polaryzacyjnym rachunku zaburzeń jest bardzo dokładna dla dużych odległości międzycząsteczkowych, to niepoprawna symetria funkcji (2.54) nie pozwala na uwzględnienie międzycząsteczkowych efektów wymiennych.

Zaniedbany zostaje przez to efekt odpychania się cząsteczek na bliskich odległościach, przez co na powierzchni energii potencjalnej oddziałujących cząsteczek nie może wystąpić minimum energii oddziaływania, co więcej przy $R \rightarrow 0$ energia stabilizacji układu rośnie do nieskończoności. Efekt ten nazywany jest często zapaścią polaryzacyjną.⁸² Wprowadzie zadbanie o poprawną antysymetryzację funkcji przybliżenia polaryzacyjnego nie stanowi problemu,

$$\Psi_{AB}^{HL} = \hat{A}\Psi_0 \quad (2.76)$$

to tak otrzymana funkcja Heitlera-Londona nie jest już funkcją własną operatora \hat{H}_0 (2.51). Powoduje to, że dla takiej postaci funkcji zerowego rzędu i operatora \hat{H}_0 nie można zastosować rachunku zaburzeń RS. W celu rozwiązania tego problemu zaproponowano dwa alternatywne podejścia.^{97,110,120} Pierwsze polegające na innej konstrukcji operatora \hat{H}_0 , tak, aby funkcja Ψ_{AB}^{HL} była jego funkcją własną, oraz drugie wymagające innej konstrukcji samego rachunku zaburzeń. To ostatnie podejście, nazywane zwykle adaptacją symetrii, po raz pierwszy zastosowane przez Eisenschitz i Londona w 1930 roku, okazało się pod wieloma względami bardziej atrakcyjne.^{97,110} Najprostszą możliwą realizacją rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii jest tzw. symetryzowany rachunek zaburzeń Rayleigh'a-Schrödinger'a (ang. *Symmetrized Rayleigh-Schrödinger*, SRS),¹²³ rozwijający koncepcję antysymetryzacji funkcji Ψ_0 również na wyższego rzędu poprawki do funkcji falowej w rozwinięciu polaryzacyjnym. Kolejne poprawki do energii obliczyć można z następującego wyrażenia,

$$E_{SRS}^{(n)} = N_0 \left(\langle \Psi_0 | \hat{V} \hat{A} \Psi_{pol}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Psi_0 | \hat{V} \hat{A} \Psi_{pol}^{(n-k)} \rangle \right) \quad (2.77)$$

gdzie N_0 to czynnik normalizujący,

$$N_0 = \langle \Psi_0 | \hat{A} \Psi_0 \rangle \quad (2.78)$$

Otrzymane w ten sposób poprawki do energii, oprócz opisywanych wcześniej poprawek polaryzacyjnych zawierać będą również odpowiadające im przyczynki wymienne,

$$E_{SRS}^{(n)} = E_{pol}^{(n)} + E_{ex}^{(n)} \quad (2.79)$$

gdzie $E_{ex}^{(1)}$ to dominujący człon wymienny, natomiast w drugim rzędzie rachunku zaburzeń otrzymane zostaną poprawki indukcyjno-wymienne $E_{ex-ind}^{(2)}$ oraz dyspersyjno-wymienne $E_{ex-disp}^{(2)}$.

W celu uwzględnienia nieobecnego w rachunku SRS efektu korelacji wewnątrz-cząsteczkowej, Szalewicz i Jeziorski zaproponowali podwójny rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. *Symmetry-Adapted Double-Perturbation Theory*) nazywany też często międzycząsteczkowym rachunkiem zaburzeń Møller'a-Plesset'a (ang. *Intermolecular Møller-Plesset Perturbation Theory*, IMPPT).¹²⁴ Dokładne omówienie tej metody wykracza poza zakres tej pracy, jednak co istotne energia oddziaływania zadana jest w postaci analogicznego do otrzymanego w rachunku SRS rozwinięcia,^{120,125}

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} (E_{pol}^{(ni)} + E_{ex}^{(ni)}) \quad (2.80)$$

gdzie indeks n oznacza rząd rachunku względem operatora oddziaływania \hat{V} , natomiast indeks i względem operatora korelacji wewnątrzcząsteczkowej \hat{W} , zwanego też operatorem fluktuacji (patrz rozdział 2.4). Warto tu wspomnieć również zaproponowane ostatnio alternatywne podejście do problemu korelacji wewnątrzcząsteczkowej w rachunku SAPT,¹²⁶ bazujące na teorii funkcjonałów gęstości (ang. Density Functional Theory, DFT).¹²⁷⁻¹²⁹

2.3 METODY SUPERMOLEKULARNE.

2.3.1 Błąd superpozycji bazy funkcyjnej.

Pierwsze próby zastosowania metody supermolekularnej w obliczeniach energii oddziaływania zaowocowały niezwykle kontrowersyjnymi wynikami.¹³⁰ W 1961 roku Ransil otrzymał minimum na krzywej energii potencjalnej dimeru helu o rozsądnych wartościach energii oddziaływania i równowagowej geometrii,¹³¹ stosując w obliczeniach ograniczoną metodę Hartree-Focka (ang. *Restricted Hartree-Fock*, RHF).¹³² Był to wielce nieoczekiwany wynik, jako że słabe oddziaływania dyspersyjne będące jedynym źródłem stabilizacji w tym układzie nie są odtwarzane na poziomie metody RHF (paragraf 2.2.1). Podobne obliczenia przeprowadzone później dla układów z wiązaniem wodorowym, prowadziły do zdecydowanie krótszych niż eksperymentalne długości wiązań wodorowych oraz wyraźnie przeszacowanych energii oddziaływania.^{133,134} W 1968 roku Kestner zauważył,¹³⁵ że zastosowanie większej bazy funkcyjnej powoduje, iż krzywa energii potencjalnej He₂ na poziomie metody RHF jest odpychająca w całym zakresie odległości międzyatomowych. Sugerował on również, że źródłem zaobserwowanego przez Ransil'a artefaktu może być fakt lepszego, w sensie rozmiaru bazy funkcyjnej, opisu atomów helu w dimerze niż ma to miejsce w wypadku izolowanych atomów. Na początku lat siedemdziesiątych jasnym stało się, że w obliczeniach energii oddziaływania w podejściu supermolekularnym pojawia się niefizyczny efekt stabilizujący związany z niezrównoważeniem baz funkcyjnych monomerów i dimeru nazwany błędem superpozycji bazy (ang. *Basis Set Superposition Error*, BSSE).¹³⁶ Pierwszą metodę wyeliminowania błędu superpozycji bazy, poprzez tzw. procedurę równoważenia bazowego (ang. *Full Counterpoise Correction*, FCP), zaproponowali niezależnie od siebie Jansen i Ros¹³⁷ oraz Boys i Bernardi.¹³⁸ Jako że istotą powstawania błędu BSSE jest fakt nierównocennego opisu cząsteczek izolowanych w stosunku do sytuacji, kiedy występują one w dimerze, autorzy postulowali, aby energię monomerów wyliczać w bazie całego kompleksu dla ustalonej jego geometrii. Innymi słowy energię monomeru oblicza się dla geometrii, jaką przyjmuje on w kompleksie, uwzględniając przy tym dodatkowo funkcje bazy, jakie w dimerze znajdowałyby się

na centrach atomowych sąsiedniego monomeru. Bazę taką nazywa się często bazą centrowaną na dimerze (ang. *Dimer Centered Basis Set*, DCBS), w odróżnieniu od tradycyjnej centrowanej na monomerach (ang. *Monomer Centered Basis Set*, MCBS).¹³⁹ Energię oddziaływania w metodzie supermolekularnej z zastosowaniem procedury równoważenia bazowego zapisać można następująco,¹⁴⁰

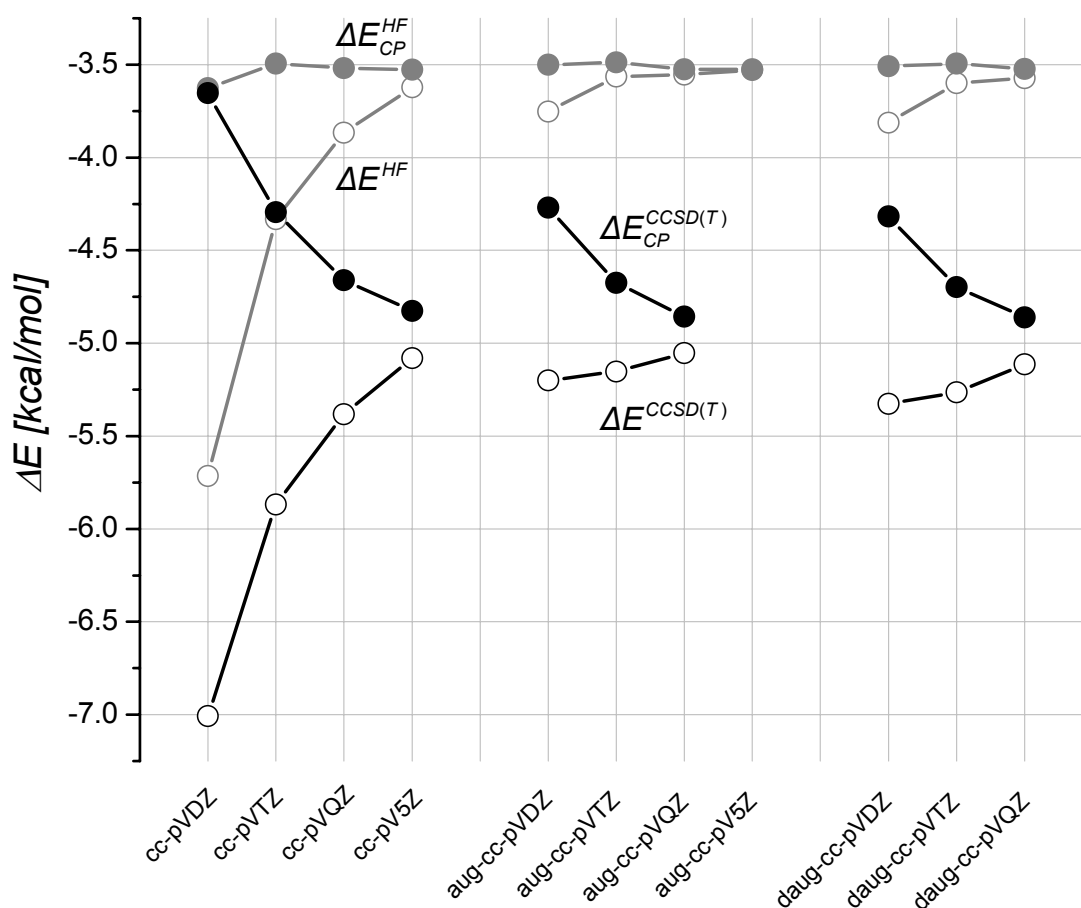
$$\Delta E_{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(\Xi_{AB}) - E_A^{\alpha\cup\beta}(\Xi_{AB}) - E_B^{\alpha\cup\beta}(\Xi_{AB}) \quad (2.81)$$

gdzie indeksy α i β oznaczają atomowe bazy funkcyjne monomerów, natomiast

$$\Xi_{AB} \equiv (R, \xi, \Xi_A, \Xi_B) \quad (2.82)$$

to zbiór parametrów w jednoznaczny sposób określających geometrię kompleksu. Pierwsze zastosowania procedury równoważenia bazowego przyniosły pewne rozczarowanie, jako że otrzymywane energie oddziaływania były wyraźnie mniejsze niż sugerowałyby to dane eksperymentalne.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Wprawdzie powodem było raczej stosowanie dość ograniczonych baz funkcyjnych, jednak pojawiły się sugestie jakoby błędna był sama procedura równoważenia bazowego.¹⁴¹⁻¹⁴³ Kwestią sporną był tu fakt zwiększenia przestrzeni orbitalnej w obliczeniach monomerów o liniowe kombinacje funkcji atomowych, odpowiadające zarówno zajęтым jak i wirtualnym orbitalom molekularnym drugiej oddziałującej cząsteczki. Podczas gdy zdaniem krytyków takiego podejścia, w dimerze dla cząsteczki dostępne są jedynie te kombinacje odpowiadające orbitalom wirtualnym. Modyfikację schematu Boysa-Bernardiego, w której bazę orbitalną w obliczeniach monomerów powiększa się jedynie o wirtualne orbitale molekularne sąsiedniej cząsteczki (ang. *Virtual Counterpoise Correction*, VCP) zaproponował Daudey i wsp. w 1974 roku.¹⁴³ Debata nad poprawnością i ostatecznym kształtem procedury równoważenia bazowego trwała z górą dziesięć lat, a rozstrzygających argumentów przesądzających o poprawności schematu FCP dostarczyli Chałasiński i Gutowski.¹⁴⁵ Przeprowadzili oni analizę energii oddziaływania pierwszego rzędu dla funkcji falowych metody oddziaływania konfiguracji (ang. *Configuration Interaction*, CI).^{82,146,147} Wykazali w niej, iż jeśli zastosować do opisu monomerów funkcje falowe w postaci pełnego rozwinięcia CI (ang. *Full Configuration Interaction*, FCI), konsekwentnie stosując przy tym bazę DCBS, energia oddziaływania Heitlera-Londona ΔE^{HL} będzie identyczna z poprawką

pierwszego rzędu do energii otrzymaną w rachunku SAPT. Ponieważ ten ostatni z definicji wolny jest od błędu superpozycji bazy to samo tyczyć się będzie otrzymanej w ten sposób ΔE^{HL} . Dowodzi to poprawności procedury pełnego równoważenia bazowego dla energii oddziaływania pierwszego rzędu. Jak zauważyli później van Duijneveldt i wsp. efekty związane z lepszym opisem monomerów w dimerze, będące źródłem BSSE, są w pełni obecne już podczas obliczeń ΔE_{AB}^{HL} . W związku z tym wariacyjna optymalizacja tak skonstruowanej funkcji Heitlera-Londona prowadzić musi tym samym do otrzymania całkowitej energii oddziaływania ΔE_{CP}^{FCI} wolnej od BSSE.¹⁴⁸ Fakt ten potwierdziły również wyniki systematycznych obliczeń numerycznych.^{130,149,150}



Rys. 2.6 Supermolekularne energie oddziaływania otrzymane dla dimeru wody w równowagowej geometrii. Dane zaczerpnięte z Halkier i wsp. [151] Wartości energii oddziaływania w kcal/mol.

W praktyce nawet w wypadku zastosowania ograniczonego rozwinięcia CI, czy też metody pola samouzgodnionego (SCF), procedura równoważenia bazowego w

dużej mierze skoryguje błąd BSSE. Na Rys. 2.6 przedstawiono wartości energii oddziaływania, otrzymane przez Halkier'a i wsp.¹⁵¹ dla dimeru wody, w systematycznie rozszerzanych bazach funkcyjnych na poziomie metody pola samouzgodnionego oraz uwzględniającej korelację elektronową metody sprzężonych klasterów w wariacie CCSD(T).^{152,153} Nawet w przypadku stosowania ograniczonych baz funkcyjnych, kiedy wartość błędu superpozycji bazy może być większa niż sama energia oddziaływania, ΔE_{CP}^{HF} jest bardzo bliska wartości dokładnej. Warto tu również zwrócić uwagę na fakt, że alternatywne dla procedury FCP stosowanie odpowiednio dużych baz funkcyjnych, w praktyce oznaczałoby konieczność stosowania baz klasy aug-cc-pVQZ w obliczeniach uwzględniających korelację elektronową, co na dzień dzisiejszy możliwe jest jedynie dla najprostszych kompleksów. Jak widać na Rys. 2.6 zastosowanie procedury FCP na poziomie metody CCSD(T) dla najmniejszej bazy funkcyjnej powoduje, że korelacyjna składowa energii oddziaływania maleje praktycznie do zera, przez co $\Delta E_{CP}^{CCSD(T)} \approx \Delta E_{CP}^{HF}$. Podobne rezultaty stały się na początku lat 90-tych powodem ponownej krytyki procedury FCP i powrotu argumentów za stosowaniem procedury VCP.¹⁵⁴ Jednak również i w tym wypadku był to przede wszystkim wynik ograniczeń stosowanych baz funkcyjnych. Analizując wyniki zebrane na Rys. 2.6 warto zwrócić uwagę, jak niezwykle istotne dla uzyskania poprawnych wartości korelacyjnej składowej oddziaływania jest stosowanie funkcji dyfuzyjnych. Zastosowanie funkcji dyfuzyjnych zmniejsza również wyrażnie wielkość całkowitego błędu superpozycji bazy.

Problem występowania błędu superpozycji bazy funkcyjnej dotyczy jednak nie tylko samej energii oddziaływania, ale dotyka on również wyliczanych właściwości oddziałujących cząsteczek. Ponieważ geometrii kompleksów poszukuje się zwykle na powierzchni energii potencjalnej obciążonej błędem BSSE, wpływa on również na strukturę kompleksu.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ O ile wpływ BSSE na wewnętrzną geometrię oddziałujących układów jest zwykle niewielki, to odległości międzycząsteczkowe również w przypadku zastosowania stosunkowo dużych baz funkcyjnych mogą się różnić nawet o 0.1 \AA .¹⁵⁸ Ponieważ błąd superpozycji bazy funkcyjnej wpływa na strukturę kompleksu, efekt ten odzwierciedlony będzie również w zmianie wartości częstości drgań normalnych. Zastosowanie bazy DCBS w opisie monomerów prowadzi także do zmiany właściwości elektrycznych

cząsteczek jak np. ich moment dipolowy, czy polaryzowalność,¹⁵⁸ stąd zmianie ulec muszą również składowe oddziaływania. Efekt ten nazywany jest często efektem rozszerzenia bazy funkcyjnej (ang. *Basis Set Extension Effects*, BSE),^{11,159} lub też drugorzędowym BSSE.¹⁶⁰ Jednak dostępne wyniki badań wskazują, że zastosowanie bazy DCBS w opisie oddziaływań prowadzi do znacznej poprawy jakości otrzymywanych rezultatów, zarówno w przypadku metod supermolekularnych jak i perturbacyjnych.^{11,96,118,130,148,161}

Oprócz omawianej w tym paragrafie procedury równoważenia bazowego, zaproponowano również inne sposoby korekcji, czy też uniknięcia błędu superpozycji bazy w obliczeniach energii oddziaływania. Wymienić tu warto zastosowania klasycznej teorii wiązań walencyjnych (ang. *Valence Bond*, VB),^{162,163} jej nowoczesnej odmiany SCVB (ang. *Spin Coupled Valence Bond*),¹⁶⁴ jak również metodę pola samouzgodnionego dla oddziaływań międzycząsteczkowych (ang. *Self Consistent Field Theory for Molecular Interactions*, SCF-MI),¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ metodę chemicznego Hamiltonianu (ang. *Chemical Hamiltonian Approach with Conventional Energy*, CHA/CE),^{169,170} oraz techniki SMMO (ang. *Strictly Monomer Molecular Orbital*),¹⁷¹ i CDF (ang. *Constrained Dimer Function*).¹⁷² Dokładniejsze omówienie ich wykracza jednak poza zakres tej pracy. Interesującą dyskusję wspomnianych metod znaleźć można w pracach Gutowskiego i wsp.¹⁵⁹ oraz Hamzy i wsp.¹⁷³

2.3.2 Metoda Kitaury-Morokumy (KM).

W 1970 roku Kollman i Allen¹⁷⁴ oraz Dreyfus i Pullman¹⁷⁵ zaproponowali niezależnie od siebie podział supermolekularnej energii oddziaływania w ramach metody Hartree-Focka. Jednak powszechnie do dziś stosowanym (z pewnymi modyfikacjami) schematem jest, zaproponowana rok później przez Morokumę, metoda bazująca na podziale przestrzeni Hilberta dimeru.¹⁷⁶

W oryginalnej pracy autor definiuje cztery składowe energii oddziaływania kompleksu wyliczonej w metodzie supermolekularnej. Podstawą do wyliczenia wartości poszczególnych składowych jest konstrukcja trzech fikcyjnych funkcji falowych ψ_1 , ψ_2 i ψ_3 zbudowanych na bazie wyliczonych wcześniej funkcji falowych monomerów ψ_A^0 i ψ_B^0 . Dla prostoty zastosowano funkcje otrzymane w metodzie Hartree-Focka, ale w zasadzie zaproponowany schemat można

zastosować w ramach dowolnej metody wariacyjnej. Wspomniane funkcje falowe zapisać można jako:

$$\Psi_1 = \Psi_A^0 \Psi_B^0 \quad (2.83)$$

$$\Psi_2 = \hat{A} \Psi_A \hat{A} \Psi_B \quad (2.84)$$

$$\Psi_3 = \hat{A} \Psi_A^0 \Psi_B^0 \quad (2.85)$$

Energia związana z funkcją Ψ_1 stanowi sumę energii monomerów i ich elektrostatycznego oddziaływania.

$$E_1 = (E_A + E_B) + E_{ES} \quad (2.86)$$

Oddziaływanie to posiada jasną klasyczną interpretację i odpowiada całce (2.65), aczkolwiek fakt, że wykorzystana w obliczeniach funkcja Ψ_1 nie spełnia zasady wykluczenia Pauliego był przedmiotem krytyki.¹⁷⁷

Funkcja falowa Ψ_3 otrzymana jest przez działanie operatora antysymetryzacji \hat{A} na funkcję Ψ_1 . Energia wyznaczona dla tej funkcji prócz energii E_1 zawiera również energię odpychania walencyjnego pomiędzy monomerami wynikającą z zasady wykluczenia Pauliego.

$$E_3 = E_1 + E_{EX} \quad (2.87)$$

Tak otrzymana składowa wymienna jest podobnie jak człon elektrostatyczny dobrze zdefiniowaną wielkością fizyczną.¹⁷⁸

Energia E_2 otrzymana jest w ramach metody pola samouzgodnionego (SCF) dla funkcji Ψ_2 (nakładającej pewne dodatkowe ograniczenia polegające na zakazie przepływu ładunku między podukładami) zawiera energię E_1 oraz energię oddziaływania związaną z wzajemną polaryzacją podukładów.

$$E_2 = E_1 + E_{PL} \quad (2.88)$$

Ostatnia ze składowych otrzymywana jest jako prosta różnica między sumą wyliczonych składowych elektrostatycznej, wymiennej i polaryzacyjnej a całkowitą stabilizacją ΔE^{HF} . Ponieważ jako jedyna zawiera efekty związane z przepływem ładunku pomiędzy układami nosi nazwę składowej przeniesienia-ładunku (ang.

charge-transfer). Tak zdefiniowana składowa E_{CT} zawiera jednak również efekty wywołane sprzężeniami pomiędzy pozostałymi składowymi.

Z tego względu w 1976 roku Kitaura i Morokuma (KM) zaproponowali pewne modyfikacje powyższego schematu w ramach metody Hartree-Focka.¹⁷⁹ Stosując jako bazę funkcyjną orbitale molekularne izolowanych monomerów równania wiekowe metody Hartree-Focka dla dimeru zapisać można w następującej postaci,

$$(\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = (\mathbf{F}^0 - \epsilon \mathbf{I} + \mathbf{\Sigma})\mathbf{C} = 0 \quad (2.89)$$

gdzie \mathbf{F}^0 jest macierzą Focka dla nieskończenie rozseparowanych (izolowanych) monomerów, a $\mathbf{\Sigma}$ stanowi macierz oddziaływania międzycząsteczkowego. W tak zdefiniowanej macierzy $\mathbf{\Sigma}$ wyróżnić można pewne bloki, związane z uprzednio zdefiniowanymi składowymi energiami oddziaływania.

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{matrix} & \begin{matrix} A^o & A^v & B^o & B^v \end{matrix} \\ \begin{matrix} A^o \\ A^v \\ B^o \\ B^v \end{matrix} & \begin{bmatrix} \Sigma_{AA}^{oo} & \Sigma_{AA}^{ov} & \Sigma_{AB}^{oo} & \Sigma_{AB}^{ov} \\ \Sigma_{AA}^{vo} & \Sigma_{AA}^{vv} & \Sigma_{AB}^{vo} & \Sigma_{AB}^{vv} \\ \Sigma_{BA}^{oo} & \Sigma_{BA}^{ov} & \Sigma_{BB}^{oo} & \Sigma_{BB}^{ov} \\ \Sigma_{BA}^{vo} & \Sigma_{BA}^{vv} & \Sigma_{BB}^{vo} & \Sigma_{BB}^{vv} \end{bmatrix} \end{matrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \mathbf{ESX} & \mathbf{PLX} & \mathbf{EX} & \mathbf{CT} \\ \mathbf{PLX} & \mathbf{ESX} & \mathbf{CT} & \mathbf{EX} \\ \mathbf{EX} & \mathbf{CT} & \mathbf{ESX} & \mathbf{PLX} \\ \mathbf{CT} & \mathbf{EX} & \mathbf{PLX} & \mathbf{ESX} \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

Wymiary poszczególnych bloków wyznacza liczba zajętych (A^o , B^o) oraz wirtualnych (A^v , B^v) orbitali molekularnych monomerów. Bloki oznaczone jako **ESX** wiążą autorzy z oddziaływaniami elektrostatycznymi i wymiennymi. Zmiany w blokach **PLX** odzwierciedlać będą wewnątrz-cząsteczkową relaksację rozkładów gęstości monomerów pod wpływem oddziaływania (a zatem efekty polaryzacyjne i polaryzacyjno-wymienne). Bloki **EX** związane są jedynie z efektami wymiennymi występującymi pomiędzy układami. Wreszcie efekty związane z przepływem ładunku między monomerami odzwierciedlone będą przez zmiany w blokach **CT**. Korzystając z takiego podziału macierzy $\mathbf{\Sigma}$ rozwiązać można równania wiekowe (2.89) uwzględniając w obliczeniach jedynie bloki **ESX** i te związane z konkretnym rodzajem oddziaływania a zerując pozostałe. Otrzymana w ten sposób energia pozwala na obliczenie stabilizacji pochodzącej od żądanych efektów.

$$E_{EX} = E^{ESX+EX} - E_{ES} - (E_A + E_B) \quad (2.91)$$

$$E_{CT} = E^{ESX+CT} - E^{ESX} \quad (2.92)$$

$$E_{EXPL} = E^{ESX+PLX} - E^{ESX} - E_{PL} \quad (2.93)$$

Gdzie składowa elektrostatyczna E_{ES} i polaryzacyjna E_{PL} wyznaczone są jak poprzednio ze wzorów (2.86) i (2.88). Składowa E_{EXPL} zawiera efekty wymienne związane z wzajemną polaryzacją układów. Całkowitą energię oddziaływania zapisać można zatem w następującej postaci.

$$\Delta E^{HF} = E_{EL} + E_{EX} + E_{PL} + E_{EXPL} + E_{CT} + E_{MIX} \quad (2.94)$$

Składowa E_{MIX} , reprezentująca sprzężenia pomiędzy pozostałymi wkładami, otrzymana jest jako różnica pomiędzy ich sumą a całkowitą energią oddziaływania.

Wprawdzie składowa elektrostatyczna i wymienna są dość dobrze zdefiniowane, to już pozostałe składowe wyznaczane są w oparciu o podział przestrzeni Hilberta, i jako takie nie wykazują zbieżności w granicy bazy zupełnej.^{177,180,181} Powoduje to, że trudno jest nadać im interpretację fizyczną. Wymienione wady nie umniejszają jednak możliwości interpretacyjnych metody Kitaury-Morokumy, której zastosowanie pozwoliło na uzyskanie wielu cennych informacji dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych.¹⁸²⁻¹⁸⁵

2.3.3 Równoważenie bazowe w metodzie Kitaury-Morokumy.

W oryginalnym ujęciu metoda Kitaury-Morokumy obarczona jest błędem superpozycji bazy. Metody korekcji BSSE odnoszące się do wcześniejszego formalizmu Morokumy¹⁷⁶ zaproponowali Sokalski i wsp.¹⁸⁶ oraz nieco później Tolosa i Olivares.¹⁸⁷ W 1985 roku Cammi i wsp. zaproponowali metodę korekcji BSSE w ramach formalizmu KM, która przyjęta jest w ogólnie dostępnych implementacjach tego schematu.¹⁸⁸ Metoda ta wprowadza poprawki równoważenia bazowego do składowej wymiennej E_{EX} , przeniesienia ładunku E_{CT} oraz E_{MIX} . Ponieważ w obliczeniach składowej elektrostatycznej i polaryzacyjnej nie dochodzi do mieszania się orbitali molekularnych podukładów autorzy nie wprowadzali poprawek do E_{EL} oraz E_{PLX} . Wprowadzenie poprawek do składowych E_{EX} oraz E_{CT} polegało na zastosowaniu procedury analogicznej do opisanej wcześniej metody VCP, przy czym przestrzeń orbitalna rozszerzana jest o orbitale molekularne drugiego podukładu zgodnie z wykorzystywaną postacią

macierzy Σ (2.90). I tak w obliczeniach składowej wymiennej baza funkcyjna w obliczeniach energii monomeru A(B) rozszerzona zostaje o zajęte orbitale molekularne monomeru B(A).

$$\chi_A^{EX} = \varphi_A^o \cup \varphi_B^o \quad (2.95)$$

Energie monomerów E_A^{EX} i E_B^{EX} , otrzymane przez zastosowanie w obliczeniach bazy funkcyjnej χ_A^{EX} , zawierają (zawsze dodatnie) poprawki równoważenia bazowego Δ_A^{EX} , Δ_B^{EX} do składowej E_{EX} .

$$E_A^{EX} = E_A^0 - \Delta_A^{EX} \quad (2.96)$$

E_A^0 w powyższym wzorze oznacza energię podukładu otrzymaną w bazie MCBS. Skorygowaną składową wymienną oddziaływania E_{EX}^{CP} obliczyć można jak następuje.

$$E_{EX}^{CP} = E_{EX} + (\Delta_A^{EX} + \Delta_B^{EX}) \quad (2.97)$$

W podobny sposób otrzymać można poprawki równoważenia bazowego do składowej E_{CT} , przy czym jak wynika z (2.90) przestrzeń orbitalną monomeru A(B) rozszerzyć należy o wirtualne orbitale molekularne monomeru B(A).

$$\chi_A^{CT} = \varphi_A^o \cup \varphi_B^v \quad (2.98)$$

Prowadzi to do następującego wyrażenia na skorygowaną składową przeniesienia ładunku.

$$E_{CT}^{CP} = E_{CT} + (\Delta_A^{CT} + \Delta_B^{CT}) \quad (2.99)$$

Sumaryczny efekt poprawek pochodzący od Δ^{EX} i Δ^{CT} jest różny od całkowitej poprawki równoważenia bazowego Δ^T , wyznaczonej przez zastosowanie w obliczeniach energii monomerów bazy DCBS.

$$E_A^T = E_A^0 - \Delta_A^T \quad (2.100)$$

Z tego względu autorzy wprowadzili poprawkę równoważenia bazowego do składowej E_{MIX} zdefiniowaną jako różnica pomiędzy całkowitą i sumą cząstkowych poprawek.

$$\Delta^{MIX} = \Delta^T - (\Delta^{EX} + \Delta^{CT}) \quad (2.101)$$

Stąd wyrażenie na poprawioną wartość składowej E_{MIX} przyjmuje następującą postać.

$$E_{MIX}^{CP} = E_{MIX} + \Delta^{MIX} \quad (2.102)$$

Korzystając z wprowadzonych poprawek całkowitą energię oddziaływania zapisać można w następującej postaci.

$$\Delta E_{CP}^{HF} = E_{EL} + E_{EX}^{CP} + E_{PL} + E_{CT}^{CP} + E_{MIX}^{CP} \quad (2.103)$$

W powyższym wzorze zdefiniowana wcześniej składowa E_{EXPL} (2.93) uwzględniona została jako część E_{MIX}^{CP} .

2.3.4 Modyfikacje schematu Morokumy.

Wspomnianym już przedmiotem krytyki podziału energii oddziaływania zaproponowanego przez Morokumę był fakt stosowania funkcji falowych, które nie spełniają zasady wykluczenia Pauliego.¹⁷⁷ W szczególności tyczy się to funkcji (2.84) wykorzystywanej w obliczeniach składowej polaryzacyjnej. Jak wykazali Gutowski i Pielą taka procedura prowadzić może do нефизycznych rozwiązań.¹⁸⁹ Modyfikacje schematu Morokumy polegające na zastąpieniu krytykowanych funkcji poprawnie antysymetryzowanymi funkcjami falowymi zaproponowali w 1987 roku Stevens i Fink.¹⁹⁰ Zaproponowaną przez nich procedurę zredukowanej przestrzeni wariacyjnej metody pola samouzgodnionego (ang. *Reduced Variational Space Self Consistent Field*, RVS SCF) można zinterpretować jako pierwszy krok zaproponowanej niezależnie w 1988 roku przez Gutowskiego i Pielę metody blokady Pauliego (ang. *Pauli Blocade*, PB).¹⁸⁹ Bardzo zbliżony do RVS schemat zaproponowali również Frey i Davidson w 1989 roku.¹⁷⁷

Procedura zredukowanej przestrzeni wariacyjnej Stevensa i Finka zbliżona jest do podejścia zaproponowanego wcześniej przez Bagusa i wsp. wariacji w ograniczonej przestrzeni orbitalnej (ang. *Constrained Space Orbital Variations*, CSOV).^{191,192} Obie te metody polegają na sekwencyjnym rozwiązywaniu zagadnienia wariacyjnego dla dimeru, w którym na przestrzeń orbitalną nałożone są pewne ograniczenia. Ograniczenia te polegają bądź na zamrożeniu współczynników zajętych orbitali molekularnych jednego z podukładów, bądź na zmniejszeniu bazy orbitalnej o wirtualne orbitale molekularne podukładu. Energia

(E_5) otrzymana przez zastosowanie w obliczeniach jako bazy funkcyjnej zajętych orbitali molekularnych podukładów ($\varphi_A^o \cup \varphi_B^o$) zawiera energię oddziaływań elektrostatycznych i wymiennych E_{ESX} .

$$E_5 = E_A + E_B + E_{ESX} \quad (2.104)$$

Dla zamkniętopowłokowych podukładów energia E_5 odpowiada energii E_3 zdefiniowanej w ramach schematu Morokumy. Ponieważ jednak w miejsce symetrycznej ortogonalizacji zastosowano procedurę Gamma-Schmidta wystąpić mogą pewne różnice w przypadku, gdyby jeden z podukładów był otwartopowłokowy. Zwiększenie przestrzeni wariacyjnej o wirtualne orbitale molekularne jednego z podukładów przy jednoczesnym zamrożeniu współczynników zajętych orbitali molekularnych drugiego ($[\varphi_A^o] \cup \varphi_B^o \cup \varphi_B^v$) pozwala na uwzględnienie efektów polaryzacyjnych.

$$E_6(A) = E_A + E_B + E_{ESX} + E_{PLX}(A \rightarrow B) \quad (2.105)$$

Dalsze rozszerzenie przestrzeni wariacyjnej o brakujące wirtualne orbitale molekularne jednego z monomerów przy jednoczesnym zachowaniu ograniczeń nałożonych na zajęte orbitale molekularne tegoż monomeru ($[\varphi_A^o] \cup \varphi_A^v \cup \varphi_B^o \cup \varphi_B^v$) pozwala na wyizolowanie efektów przeniesienia ładunku.

$$E_7(A) = E_A + E_B + E_{ESX} + E_{PLX}(A \rightarrow B) + E_{CTX}(B \rightarrow A) \quad (2.106)$$

W schemacie CSOV kolejnych obliczeń dla obu monomerów dokonuje się w sposób sekwencyjny, jak to zostało opisane powyżej, przy czym podczas obliczeń energii $E_7(A)$ uwzględniać można stopniowo wirtualne orbitale molekularne monomeru B o symetrii σ lub π . Pozwala to na analizę oddziaływań w związkach koordynacyjnych związaną z powszechnie akceptowaną ich koncepcją, zgodnie z którą koordynacji wolnej pary elektronowej ligandu przez metal (ang. σ donation) towarzyszy przeniesienie ładunku z orbitalu typu π metalu do ligandu (ang. π back donation).¹⁹³ W odróżnieniu w schemacie RVS poszczególnych obliczeń dokonuje się niezależnie. Całkowita energia oddziaływania otrzymana w pełnej procedurze wariacyjnej dla dimeru w obydwu procedurach różni się zwykle nieznacznie od sumy zdefiniowanych powyżej składowych $E_{ESX} + E_{PLX} + E_{CTX}$.

W zaproponowanej niezależnie metodzie PB,^{82,189} idea obliczeń jest zbliżona do metod RVS i CSOV, a w szczególności ta pierwsza jest niejako pierwszym krokiem w schemacie Gutowskiego i Piel. Podobnie jak w schemacie RVS obliczenia zaczyna się z funkcji falowej będącej antysymetryzowanym produktem Hartree funkcji falowych podukładów,

$$\Psi^{(0,0)} = N_{0,0} \hat{A}(\Psi_A^0 \Psi_B^0) \quad (2.107)$$

gdzie indeksy funkcji falowej oraz czynnika normalizującego N oznaczają krok iteracyjny procedury PB, natomiast \hat{A} to standardowy operator antysymetryzacji. Energia $E^{(0,0)}$ obliczona jako wartość spodziewana Hamiltonianu z funkcją (2.107) to energia Heitlera-Londona, odpowiadająca energii pierwszego rzędu rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii. Przeprowadzenie opisanej wcześniej procedury wariacyjnej w ograniczonej przestrzeni orbitalnej dla obu podukładów, prowadzi do uzyskania funkcji falowych,

$$\Psi^{(1,0)} = N_{1,0} \hat{A}(\tilde{\Psi}_A^1 \Psi_B^0) \quad (2.108)$$

$$\Psi^{(0,1)} = N_{0,1} \hat{A}(\Psi_A^0 \tilde{\Psi}_B^1) \quad (2.109)$$

które są następnie symetrycznie ortogonalizowane, co prowadzi do uzyskania funkcji,

$$\Psi^{(1,1)} = N_{1,1} \hat{A}(\Psi_A^1 \Psi_B^1) \quad (2.110)$$

Energia $E^{(1,1)}$ odpowiadająca powyższej funkcji falowej uwzględnia oddziaływanie związane z wzajemną polaryzacją podukładów ograniczoną przez zasadę wykluczenia Pauliego, a więc efekty indukcyjne i indukcyjno-wymienne. Obliczenia prowadzi się dalej dla funkcji $\Psi^{(1,1)}$, postępując analogicznie jak w przypadku funkcji $\Psi^{(0,0)}$, a całą procedurę powtarza się aż do uzyskania zbieżności. W praktyce metoda PB jest bardzo szybko zbieżna i jedynie niewielkie zmiany występują pomiędzy $E^{(1,1)}$ a wartością końcową $E^{(n,n)}$, która równa być musi energii supercząsteczki obliczonej w nieograniczonej procedurze wariacyjnej.

2.3.5 Inne metody.

W niniejszym rozdziale ze względów praktycznych pominięto wiele z zaproponowanych dotychczas w literaturze metod badania natury oddziaływań

międzycząsteczkowych. Wymienić tu można schematy oparte o teorię wiązań walencyjnych,^{162,164} metodę zlokalizowanych rozkładów gęstości (ang. *Localized Charge Distributions*, LCD),^{194,195} opartą na analizie orbitali naturalnych wiązań (ang. *Natural Bond Orbital*, NBO)¹⁹⁶ metodę NEDA (ang. *Natural Energy Decomposition Analysis*),¹⁹⁷ topologiczną analizę gęstości elektronowej AIM (ang. *Atoms In Molecules*)¹⁹⁸ oraz funkcji lokalizacji elektronów (ang. *Electron Localization Function*, ELF),^{199,200} jak również oparte o teorię AIM metody Martinov'a i wsp.¹⁸¹ oraz Jansena, Hättiga i wsp.²⁰¹⁻²⁰⁴ Inną dość często ostatnio stosowaną metodą jest schemat CDA.^{205,206} Wśród pominiętych w rozdziale 2.3.4 metod odwołujących się do schematu Kitaury-Morokumy, wymienić można zaproponowany niedawno przez Mo i wsp.²⁰⁷ schemat wykorzystujący modyfikacje²⁰⁸ równań Roothana¹³² analogiczne do wykorzystywanych w metodzie SCF-MI,¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ jak również zaproponowane przez Chen'a i Gordona uogólnienie schematów KM i RVS, umożliwiające analizę nieaddytywności oddziaływań w złożonych kompleksach.²⁰⁹

2.4 METODA WARIACYJNO-PERTURBACYJNA.

W metodzie tej energię oddziaływania wyznacza się jako różnicę pomiędzy energią kompleksu obliczoną w rachunku zaburzeń Møller'a-Plesset'a²¹⁰ a sumą energii izolowanych podukładów.^{118,211-213} Z tego względu właściwie należałoby zaliczyć ją do grupy metod supermolekularnych omawianych w poprzednim rozdziale. Ponieważ jednak w ramach tej metody niektóre ze składowych wyliczane są bezpośrednio w rachunku zaburzeń, bądź też ich interpretacja fizyczna jest konsekwencją ścisłych analogii z wynikami otrzymanymi na jego gruncie, metoda ta omawiana jest w osobnym rozdziale.

Obliczenia poszczególnych czynników we wzorze (2.2) przy zastosowaniu rachunku zaburzeń Møller'a-Plesset'a, wymagają podziału występujących we wzorze Hamiltonianów na operator zerowego rzędu i operator fluktuacji \hat{W}_X . Przy czym operatorem zerowego rzędu jest tu operator Focka \hat{F}_X .

$$\hat{H}_X = \hat{F}_X + \hat{W}_X \quad (2.111)$$

Całkowita energia układu X dana będzie wtedy jako suma następującego rozwinięcia,

$$E_X = \sum_{i=0}^{\infty} E_{MP,X}^{(i)} \quad (2.112)$$

gdzie suma pierwszych dwóch elementów równa jest energii Hartree-Focka układu, zaś suma kolejnych poprawek wyznacza wartość energii korelacji kulombowskiej ruchu elektronów. Konsekwentnie całkowitą energię oddziaływania również wyrazić można jako sumę następującego rozwinięcia.

$$\Delta E = \sum_{i=0}^{\infty} \Delta E_{MP}^{(i)} = \Delta E^{HF} + \sum_{j=2}^{\infty} \Delta E_{MP}^{(j)} \quad (2.113)$$

W 1987 roku Gutowski i wsp. zaproponowali podział ΔE^{HF} wykorzystując ścisły związek energii oddziaływania pierwszego rzędu zdefiniowanej w ramach metody SAPT z energią oddziaływania Heitlera-Londona.²¹¹

$$\Delta E^{HL} = E^{(10)} + \Delta \quad (2.114)$$

Energię oddziaływania Heitlera-Londona dimeru obliczyć można w podejściu supermolekularnym z następującego wyrażenia zaproponowanego przez Löwdin'a,²¹⁴

$$\Delta E^{HL} = \frac{\langle \hat{A}\psi_A\psi_B | \hat{H}_{AB} | \hat{A}\psi_A\psi_B \rangle}{\langle \hat{A}\psi_A\psi_B | \hat{A}\psi_A\psi_B \rangle} - \frac{\langle \psi_A | \hat{H}_A | \psi_A \rangle}{\langle \psi_A | \psi_A \rangle} - \frac{\langle \psi_B | \hat{H}_B | \psi_B \rangle}{\langle \psi_B | \psi_B \rangle} \quad (2.115)$$

Różnica między obiema wielkościami Δ (tzw. delta Murrell'a) zanika w granicy nieskończonej bazy funkcyjnej, a dla skończonych baz jest zanedbywana mała, pod warunkiem, że konsekwentnie stosowana jest baza DCBS.^{145,211} Wykorzystując tę zależność, w prosty sposób obliczyć można efekty wymienne pierwszego rzędu,

$$\epsilon_{ex}^{HL} = \Delta E^{HL} - \epsilon_{el}^{(10)} \quad (2.116)$$

oraz efekty związane z wzajemną deformacją chmur elektronowych monomerów.

$$\Delta E_{del}^{HF} = \Delta E^{HF} - \Delta E^{HL} \quad (2.117)$$

Tak zdefiniowana składowa delokalizacyjna^a dla dużych odległości międzycząsteczkowych wykazuje asymptotyczną zbieżność do energii indukcyjnej drugiego rzędu wyliczonej na poziomie sprzężonej metody Hartree-Focka (ang. *Coupled Hartree-Fock*, CHF) $\epsilon_{ind-CHF}^{(2)}$,^{215,216}

$$\lim_{R \rightarrow \infty} R^n \Delta E_{del}^{HF} = \lim_{R \rightarrow \infty} R^n \epsilon_{ind-CHF}^{(2)} \quad (2.118)$$

gdzie n zależy od natury oddziaływania indukcyjnego ($n = 4$ dla oddziaływania ładunek- dipol indukowany, $n = 6$ dla oddziaływania dipol-dipol indukowany etc.).²¹³ Dla skończonych odległości człon delokalizacyjny zawierał będzie wzajemne efekty indukcyjne oraz efekty wymienne. Rozseparowanie tych efektów poprzez obliczenia energii indukcyjnej w samouzgodnionej procedurze (np. zaproponowaną przez Sadleja metodą Hartree-Hartree-Focka, HHF),²¹⁶ prowadzić może jednak do wystąpienia нефизycznego efektu przeniesienia ładunku niezgodnego z zasadą wykluczenia Pauliego.¹⁸⁹ Stąd też nie dokonuje się

^a W oryginalnym ujęciu autorzy stosują na określenie tego członu termin „składowa deformacyjna” oznaczany jako ΔE_{def}^{HF} . Ponieważ określenie to stosowane jest również dość często do opisu efektu energetycznego związanego ze zmianą geometrii podukładów pod wpływem oddziaływania [185], przyjęto tutaj terminologię zaproponowaną przez Kollmana i Allena [174].

dalszego podziału tej składowej na przyczynki analogiczne do tych występujących w schemacie Kitaury-Morokumy. Aczkolwiek dalszego podziału, choć o innej naturze, dokonać można by wykorzystując omawianą wcześniej metodę blokady Pauliego (PB).¹⁸⁹

Wnikliwą analizę zależności pomiędzy energią oddziaływania (2.113) a omawianym już wcześniej międzycząsteczkowym rachunkiem zaburzeń Møller'a-Plesset'a (IMPPT), przeprowadzili w 1988 roku Chałasiński i Szczeniak.²¹² W tym celu wprowadzono pomocniczy, statyczno-polaryzacyjny rachunek zaburzeń (ang. *Polarization Møller-Plesset Static PT*), analogiczny do metody HHF Sadleja.²¹⁶ Wykorzystując ten sam, co w IMPPT Hamiltonian zerowego rzędu oraz traktując jako niezależne dwa zaburzenia: związane z oddziaływaniem podukładów na poziomie metody Hartree-Focka,

$$\hat{F}_{\text{int}} = \hat{F}_{AB} - \hat{F}_A - \hat{F}_B \quad (2.119)$$

oraz to związane z potencjałem fluktuacji,

$$\hat{W}_{AB} = \hat{W}_A + \hat{W}_B + \hat{W}_{\text{int}} \quad (2.120)$$

$$\hat{W}_{\text{int}} = \hat{V} - \hat{F}_{\text{int}} \quad (2.121)$$

W praktyce dokładny podział operatora \hat{V} na składową Hartree-Focka i korelacyjną jak ma to miejsce w powyższym równaniu nie jest możliwy. Stosując jednak pewne przybliżenia można wykazać następujące zależności:

$$\Delta E^{HF} = \epsilon_{el}^{(10)} + ID + R + IE \quad (2.122)$$

$$\Delta E_{MP}^{(2)} = \epsilon_{disp}^{(20)} + \epsilon_{el}^{(12)} + ID + R + IE \quad (2.123)$$

gdzie ID , R , oraz IE oznaczają odpowiednio człony indukcyjno-delokalizacyjne, człony „odpowiedzi” (wynikające z przybliżonej natury podziału operatora zaburzenia) oraz człon wymienny. Ponadto, poprzez analogię między polaryzacyjnym rachunkiem zaburzeń oraz rachunkiem symetryzowanym SRS, postulowano następującą przybliżoną zależność na składową korelacyjną drugiego rzędu.

$$\Delta E_{MP}^{(2)} \cong \epsilon_{disp}^{(20)} + \epsilon_{el}^{(12)} + \epsilon_{ex-disp}^{(20)} + \epsilon_{ex}^{(11)} + \epsilon_{ex}^{(12)} \quad (2.124)$$

Dokładność takiego przybliżenia będzie bardzo dobra dla dużych i średnich odległości międzycząsteczkowych pod warunkiem, że we wszystkich obliczeniach stosowana będzie konsekwentnie atomowa baza funkcyjna dimeru DCBS.

Wykorzystując powyższe zależności w 1990 roku Cybulski i wsp.²¹³ postulowali następujący podział energii oddziaływania ΔE^{MP2} wykorzystujący funkcje falowe ograniczonej metody Hartree-Focka (RHF),

$$\Delta E^{MP2} = \Delta E^{HF} + \Delta E_{MP}^{(2)} \quad (2.125)$$

$$\Delta E^{HF} = \Delta E^{HL} + \Delta E_{del}^{HF} = \epsilon_{el}^{(10)} + \epsilon_{ex}^{HL} + \Delta E_{del}^{HF} \quad (2.126)$$

$$\Delta E_{MP}^{(2)} = \epsilon_{el,r}^{(12)} + \epsilon_{disp}^{(20)} + \Delta E_{del}^{(2)} + \Delta E_{ex}^{(2)} \quad (2.127)$$

Schemat ten został rozszerzony później²¹⁷ również na funkcje falowe otrzymane w nieograniczonej metodzie Hartree-Focka (ang. *Unrestricted Hartree-Fock*, UHF).²¹⁸ Składowe $\epsilon_{el}^{(10)}$, $\epsilon_{el,r}^{(12)}$ i $\epsilon_{disp}^{(20)}$ w powyższych wzorach wyliczane są przy wykorzystaniu międzycząsteczkowego rachunku zaburzeń I-MPPT.

W obliczeniach składowej elektrostatycznej wykorzystuje się, wyprowadzone przez Jeziorskiego i wsp., wyrażenie na energię oddziaływania pierwszego rzędu pomiędzy zamkniętopowłokowymi cząsteczkami.²¹⁹ Składową elektrostatyczną wyznaczyć można korzystając z zaproponowanego w tej samej pracy podziału macierzy gęstości podukładów na składową niezaburzoną $D^{(0)}$ i wymienną $D^{(EX)}$ (zanikającą w granicy nieskończonych odległości międzycząsteczkowych), zaniedbując w obliczeniach tę ostatnią. Dla układów zamkniętopowłokowych otrzymane w ten sposób wyrażenie zapisać można następująco

$$\epsilon_{el}^{(10)} = \sum_{I \in A} \sum_{J \in B} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + 2 \sum_{i \in A} (i | \hat{U}_B | i) + 2 \sum_{i \in B} (i | \hat{U}_A | i) + 4 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} (ij | jj) \quad (2.128)$$

W powyższym wzorze indeksy I, J oznaczają jądra atomowe, i, j zajete orbitale molekularne monomerów, a $\hat{U}_{A(B)}$ to operator oddziaływania jąder atomowych podukładu A(B) z elektronami,

$$\hat{U}_{A(B)} = - \sum_{I \in A(B)} \frac{Z_I}{R_{1I}} \quad (2.129)$$

Wykorzystując fakt, że w metodzie wariacyjno-perturbacyjnej konsekwentnie stosowana jest baza DCBS, składową elektrostatyczną wyrazić można poprzez jednocząstkowe macierze gęstości d , oraz całki atomowe, unikając tym samym pracochłonnej transformacji do całek molekularnych.²²⁰

$$\varepsilon_{el}^{(10)} = \sum_{pq} d_{pq}^A n_{pq}^B + \sum_{rs} d_{rs}^B n_{rs}^A + \sum_{pqrs} d_{pq}^A d_{rs}^B g_{pqrs} + V_{NN}^{AB} \quad (2.130)$$

W powyższym wzorze jednoelektronowe całki potencjalne oznaczono jako n ,^a a całki dwuelektronowe jako g , natomiast V_{NN}^{AB} to potencjał odpychania jąder atomowych podukładów. Analogiczne do (2.130) wyrażenie wyprowadzić można również dla funkcji falowych nieograniczonej metody Hartree-Focka,²²¹ otrzymując bardzo zbliżoną zależność, gdzie pierwsze dwa człony równania występują osobno dla spinów α i β , zaś trzeci dla wszystkich niezanikających kombinacji spinowych $(\alpha\alpha|\alpha\alpha)$, $(\alpha\alpha|\beta\beta)$, $(\beta\beta|\alpha\alpha)$, $(\beta\beta|\beta\beta)$. Tak obliczona składowa elektrostatyczna uwzględnia zarówno efekt oddziaływania niezerowych momentów multipolowych cząsteczek, jak również efekty penetracyjne związane z nakładaniem się ich rozkładów gęstości. Efekty te rozdzielić można wyznaczając wartość oddziaływania trwałych momentów multipolowych podukładów (2.62). Zamieszczone w tej pracy wyniki otrzymano wykorzystując wielocentrowe rozwinięcie multipolowe Stone'a.^{103,104} Odejmując tak otrzymaną energię oddziaływania $\varepsilon_{el,DMA}^{(1)}$ od składowej $\varepsilon_{el}^{(10)}$ wyznaczyć można wspomniane uprzednio efekty penetracyjne,

$$\varepsilon_{el,PEN}^{(1)} = \varepsilon_{el}^{(10)} - \varepsilon_{el,DMA}^{(1)} \quad (2.131)$$

Energię oddziaływania dyspersyjnego w drugim rzędzie rachunku zaburzeń wyznaczyć można z następującego wyrażenia,²²²

$$\varepsilon_{disp}^{(20)} = 4 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{\langle ij|ab\rangle \langle ab|ij\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.132)$$

gdzie i, j oraz a, b to odpowiednio obsadzone oraz wirtualne orbitale molekularne podukładów, a jako ε oznaczono odpowiadające im energie orbitalne (wartości

^a $n_{pq}^B = \left\langle p \left| - \sum_{l \in B} Z_l R_{l1}^{-1} \right| q \right\rangle$

własne). Natomiast poprawkę korelacyjną do składowej elektrostatycznej $\epsilon_{el}^{(10)}$ wyznaczyć można z następującego wzoru,^{217,223}

$$\epsilon_{el,r}^{(12)} = \sum_{pq} d_{pq}^{(02),A} n_{pq}^B + \sum_{pq} d_{pq}^{(02),B} n_{pq}^A + \sum_{pqrs} (d_{pq}^{(02),B} d_{rs}^A + d_{pq}^{(02),A} d_{rs}^B) g_{pqrs} \quad (2.133)$$

gdzie macierze $d^{(02)}$ to tzw. zrelaksowane macierze gęstości.²²⁴

Składowe ΔE^{HL} , ΔE^{HF} i $\Delta E_{MP}^{(2)}$ wyznaczyć można metodą supermolekularną, zaś pozostałe przyczynki otrzymuje się jako różnicę pomiędzy wartościami wyliczonych już składowych zgodnie z (2.116), (2.117) oraz przy dodatkowym założeniu, że wartość składowej $\Delta E_{del}^{(2)}$ jest zaniedbywalnie mała wyznaczyć można wartość efektów korelacyjno-wymiennych zawartych w $\Delta E_{ex}^{(2)}$

$$\Delta E_{ex}^{(2)} = \Delta E_{MP}^{(2)} - \epsilon_{el,r}^{(12)} - \epsilon_{disp}^{(20)} \quad (2.134)$$

2.4.1 Nieaddytywność oddziaływań.

Opisaną powyżej wariacyjno-perturbacyjną metodę analizy oddziaływań pomiędzy dwiema cząsteczkami uogólnić można również na bardziej złożone układy, uzyskując w ten sposób informacje dotyczące oddziaływań wielociałowych w tych układach. Całkowitą energię oddziaływania n -elementowego układu (otrzymaną metodą rozmiarowo konsystentną) podzielić można na 2,3,..., n ciałowe przyczynki.^{97,118,225-227}

$$\Delta E(12\dots n) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \Delta^2 E(ij) + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j>i}^{n-1} \sum_{k>j}^n \Delta^3 E(ijk) + \dots + \Delta^n E(12\dots n) \quad (2.135)$$

W pierwszym członie równania sumowane są energie oddziaływania we wszystkich dwu elementowych podukładach kompleksu. W kolejnych członach sumowane są 3- do n -ciałowe nieaddytywne przyczynki. Dla 3- i 4-elementowych podukładów zapisać je można odpowiednio wzorami (2.136) i (2.137),

$$\Delta^3 E(123) = E(123) - \sum_{i=1}^3 E(i) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j>i}^3 \Delta^2 E(ij) \quad (2.136)$$

$$\Delta^4 E(1234) = E(1234) - \sum_{i=1}^4 E(i) - \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 \Delta^2 E(ij) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j>i}^3 \sum_{k>j}^4 \Delta^3 E(ijk) \quad (2.137)$$

oraz analogicznie dla bardziej złożonych kompleksów. Identyczną procedurę zastosować można również do podziału energii oddziaływania Heitler'a-London'a kompleksu.²¹⁹ Energię tą dla n -elementowego kompleksu wyznaczyć można analogicznie jak w przypadku dimeru.²¹⁴

$$\Delta E^{HL}(12\dots n) = \frac{\left\langle \hat{A} \prod_{i=1}^n \psi_i \left| \hat{H}_{12\dots n} \right| \hat{A} \prod_{i=1}^n \psi_i \right\rangle}{\left\langle \hat{A} \prod_{i=1}^n \psi_i \left| \hat{A} \prod_{i=1}^n \psi_i \right\rangle} - \sum_{i=1}^n E(i) \quad (2.138)$$

Ponieważ składowa elektrostatyczna $\varepsilon_{el}^{(10)}$ jest parami addytywna, nieaddytywność oddziaływania Heitler'a-London'a wyznacza tym samym nieaddytywność zawartych w niej efektów wymiennych.²²⁸ Korzystając z powyższych zależności całkowitą energię oddziaływania $\Delta E^{HF}(12\dots n)$ zapisać można jako

$$\Delta E^{HF} = \varepsilon_{el}^{(10)} + \varepsilon_{ex,2}^{HL} + \varepsilon_{ex,3}^{HL} + \dots + \varepsilon_{ex,n}^{HL} + \Delta E_{del,2}^{HF} + \Delta E_{del,3}^{HF} + \dots + \Delta E_{del,n}^{HF} \quad (2.139)$$

Przy czym składowa elektrostatyczna $\varepsilon_{el}^{(10)}$ oraz dwuciałowe człony wymienne $\varepsilon_{ex,2}^{HL}$ i delokalizacyjne $\Delta E_{del,2}^{HF}$ zdefiniowane są przez,

$$\varepsilon_{el}^{(10)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \varepsilon_{el}^{(10)}(ij) \quad (2.140)$$

$$\varepsilon_{ex,2}^{HL} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \varepsilon_{ex}^{HL}(ij) \quad (2.141)$$

$$\Delta E_{del,2}^{HF} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \Delta E_{del}^{HF}(ij) \quad (2.142)$$

podczas gdy nieaddytywne składowe wymienne i delokalizacyjne otrzymane są poprzez podział ΔE^{HF} i ΔE^{HL} zgodnie z (2.135). Postępując w analogiczny sposób jak w przypadku ΔE^{HF} i ΔE^{HL} można dokonać również podziału składowej korelacyjnej $\Delta E_{MP}^{(2)}$.

$$\Delta E_{MP}^{(2)}(12\dots n) = \Delta E_{MP,2}^{(2)} + \Delta E_{MP,3}^{(2)} + \dots + \Delta E_{MP,n}^{(2)} \quad (2.143)$$

Przedstawiony tu schemat podziału energii oddziaływania w wieloelementowych kompleksach jest naturalnym uogólnieniem omawianego wcześniej dla dwóch oddziałujących cząstek. Pewne kontrowersje budzić może

jednak sposób korekcji błędu superpozycji bazy. O ile procedura równoważenia bazowego w przypadku kompleksów dwuelementowych jest ściśle zdefiniowana, to w przypadku bardziej złożonych układów zaproponowano wiele różniących się między sobą jej wariantów.²²⁹⁻²³² Z punktu widzenia omawianego tu schematu dwie metody wydają się być szczególnie istotne: zaproponowana przez Wells'a i Wilson'a metoda SSFC (ang. *Site-Site Function Counterpoise*)²²⁹ oraz schemat White'a i Davidson'a (WD),²³¹ uogólniony później przez Valiron'a i Mayer'a (VM).^{232,233} W metodzie SSFC w obliczeniach konsekwentnie stosowana jest baza centrowana na kompleksie (CCBS),^a podczas gdy w schematach WD i VM w obliczeniach poszczególnych przyczynków w równaniu (2.136) stosuje się bazę centrowaną na odpowiadających im fragmentach. Wprawdzie procedura VM jest bardziej uzasadniona teoretycznie,²³⁴ to jest również dużo bardziej wymagająca obliczeniowo. Co więcej wymagania te rosną gwałtownie wraz z rozmiarem kompleksu, co w praktyce ogranicza jej stosowanie do mniejszych układów. Z tego względu w dalszej części pracy stosowana będzie procedura SSFC. Warto podkreślić, że przeprowadzona przez Mierzwickiego i Latajkę analiza porównawcza wskazuje,²³⁴ iż różnice w obu schematach nie prowadzą do jakościowych zmian analizowanych wielkości. W istocie otrzymane przez autorów różnice wartości BSSE, wyznaczonych w obu schematach dla poszczególnych n -ciałowych przyczynków, jak również całkowitej energii oddziaływania, były w stosunku do nich co najmniej o rząd wielkości mniejsze.

^a Skrót od ang. *Complex Centered Basis Set* wprowadzony tu przez analogię do DCBS.

2.5 OPROGRAMOWANIE WYKORZYSTANE W OBLICZENIACH.

Zamieszczone w tej pracy wyniki otrzymano przy wykorzystaniu standardowych pakietów do obliczeń kwantowo-chemicznych GAMESS²³⁵ oraz GAUSSIAN'94²³⁶ i GAUSSIAN'98,²³⁷ jak również pakietów autorskich EDS²²¹ i DENDIF.²³⁸

Omówiona w rozdziale 2.4 wariacyjno-perturbacyjna metoda analizy energii oddziaływania w dimerze oraz jej uogólnienie na bardziej złożone kompleksy zaimplementowana została w pakiecie EDS współpracującym z programem GAMESS. Obecna wersja pozwala na obliczenia wszystkich wymienionych składowych za wyjątkiem $\epsilon_{el,r}^{(12)}$, przy czym w obliczeniach składowej $\epsilon_{el,DMA}^{(1)}$ w rozwinięciu multipolowym (2.5) uwzględnia się wszystkie człony o zależności R^{-n} gdzie $n=1-4$ oraz oddziaływanie momentów kwadrupolowych. Obliczenia przeprowadzić można dla układów otwarto- i zamknięto powłokowych, wykorzystując w obliczeniach odpowiednio metody UHF i RHF. Do wyznaczenia atomowych całek dwuelektronowych oraz w stosownych transformacjach do całek molekularnych wykorzystane zostały algorytmy bezpośrednie (ang. *Direct*),²³⁹ co umożliwiło przeprowadzenie obliczeń dla bardzo dużych układów molekularnych. Największy przebadany dotąd układ, fragment kryształu mocznika zawierający 38 cząsteczek, opisany był przez 1716 skontraktowanych atomowych funkcji bazy.²⁴⁰ W ramach pakietu EDS zaimplementowano również zaproponowaną w rozdziale 4 metodę uwzględniania wpływu otoczenia na naturę oddziaływań.

Wykorzystywana w pracy analiza gęstości różnicowych (ang. *difference density*),¹⁸² zdefiniowanych jako różnica w rozkładach gęstości elektronowej kompleksu i izolowanych podukładów,

$$\rho_{dd}^{AB} = \rho^{AB} - \rho^A - \rho^B \quad (2.144)$$

przeprowadzona została przy pomocy pakietu DENDIF współpracującego z programem MOLDEN.²⁴¹ Wielociałowa analiza gęstości różnicowych przeprowadzona została analogicznie jak w przypadku energii oddziaływania (2.135).

3. MIKROSOLWATACJA – BADANIA TEORETYCZNE.

3.1 KOMPLEKSY ANIONÓW CHLOROWCÓW Z CZĄSTECZKAMI WODY.

Badania struktury i właściwości systematycznie powiększanych kompleksów jonów z cząsteczkami wody cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem środowiska naukowego. Wśród wspomnianych prac szczególnie dużo poświęconych było badaniom procesu hydratacji anionów halogenków,^{20-22,37,41,242-328} oraz kationów metali alkalicznych.^{21,22,244,250,253,255,259,264,265,267,285,295,309,312,329-351} Powodu tak dużego zainteresowania tego typu układami upatrywać można w gwałtownym rozwoju nowych technik spektroskopowych pozwalających na badanie podstawowych zagadnień związanych ze strukturą i dynamiką procesu solwatacji jonów w fazie gazowej. Kompleksy tego typu są również modelowymi układami dla procesów chemicznych zachodzących w górnych warstwach atmosfery, chemii roztworów, oraz biochemii. Otrzymane dotychczas wyniki eksperymentalne oraz teoretyczne sugerują, iż proces hydratacji anionów halogenów przebiega zasadniczo odmiennie niż kationów metali alkalicznych.³²⁶ W przypadku mniejszych i wyraźnie słabiej polaryzowalnych kationów alkalicznych cząsteczki wody orientujące się wolnymi parami elektronowymi w kierunku jonu wypełniają pierwszą powłokę solwatacyjną już przy sześciu cząsteczkach.^{255,332,334,338,351} Pomimo tego, że w roztworze liczba koordynacji cząsteczek wody w pierwszej powłoce solwatacyjnej anionów chlorowców jest identyczna (dla niewielkich stężeń),^{21,271,352} to w procesie mikrosolvatacji aniony te oddziałujące z cząsteczkami wody przez wiązania wodorowe utrzymują się na zewnątrz rozbudowywanego klastra.^{14,265,269,270,317,319,322,323,325} Zachodzący na poziomie molekularnym proces solwatacji zdeterminowany jest przez oddziaływania kolejno przyłączanych cząsteczek rozpuszczalnika z centralnym jonem, jak również przez oddziaływania pomiędzy samymi cząsteczkami rozpuszczalnika. To właśnie te konkurencyjne oddziaływania decydują o strukturze i właściwościach kompleksów oraz o wymienionych różnicach w procesie hydratacji. Dlatego też ważne jest poznanie natury tych oddziaływań.

Kompleksy wykorzystywane w badaniach procesu mikrosolvatacji otrzymywane są zwykle przez tzw. ekspansję naddźwiękowych strumieni gazów

(ang. *supersonic jet expansions*).^{20,22,353,354} Kiedy znajdujący się pod wysokim ciśnieniem gaz rozpręża się adiabatycznie w próżni, jego energia związana z ruchami termicznymi jak również wewnętrzną energią oscylacji cząstek gazu zamienia się w energię kinetyczną ukierunkowanego przepływu strumienia cząstek. Konsekwentnie temperatura układu gwałtownie obniża się, a wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta prawdopodobieństwo spontanicznej agregacji cząstek gazu. Obecność jonów w układzie, zapewniona na drodze wyładowań elektrycznych (ang. *electric discharge*), zderzeń z elektronami (ang. *electron impact*) lub odparowania laserowego (ang. *laser vaporization*), powoduje dodatkowy wzrost wydajności agregacji, ponieważ spełniają one funkcję tzw. centrów nukleacji (ang. *nucleation centers*). Tak otrzymane klasterki jonowe mogą być następnie rozseparowane za pomocą selekcji masowej i poddane ewentualnej analizie metodami spektroskopowymi.

Dane eksperymentalne dotyczące struktury oraz właściwości klasterów hydratowanych anionów halogenków obejmują entalpie tworzenia otrzymane metodą wysoko-ciśnieniowej spektrometrii mas (ang. *high pressure mass spectrometry*, HPMS),^{242,243,245,247,249,251,254,290,301} energie oderwania elektronu otrzymane metodą spektroskopii fotoelektronowej (ang. *photoelectron spectroscopy*, PES)^{256,257,261,271} oraz tzw. energie przeniesienia ładunku do roztworu (ang. *charge transfer to solvent*, CTTS) otrzymane w pomiarach widm kompleksów w zakresie widzialnym i nadfioletowym (UV-VIS).^{41,274,288,303,320} Dostępne są również widma wysokiej rozdzielczości uzyskane techniką fotodysocjacji w podczerwieni (ang. *infrared photodissociation*, IRPD).^{284,292,296,298,299,300,304,306,308,314} Ta ostatnia technika zasługuje na szczególną uwagę, jako że uzyskane widma o oscylacyjnej a w wielu wypadkach również rotacyjnej rozdzielczości pozwalają na stwierdzenie obecności określonych fragmentów strukturalnych jak wiązania wodorowe czy też wolne grupy O-H. Wprawdzie techniki HPMS, PES oraz CTTS nie pozwalają na uzyskanie tak szczegółowych informacji na temat struktury kompleksów jak ma to miejsce w przypadku metody IRPD, to analiza właściwości systematycznie powiększanych klasterów może również prowadzić do pośrednich wniosków strukturalnych. W przypadku neutralnych prekursorów wspomnianych kompleksów dostępna stała się ostatnio^{41,290} wysoko-rozdzielcza technika ZEKE (ang. *zero kinetic energy photoelectron spectroscopy*)^{34,40} będąca wariantem spektroskopii PES.

Klaster jonów halogenów z cząsteczkami wody były również częstym przedmiotem studiów teoretycznych obejmujących jednak głównie kompleksy z anionem chloru. Wymienić tu można prace wykorzystujące techniki *ab-initio*,^{14-16,254,268,269,272,273,282,284,310,318,319,322,323,325} symulacji Monte-Carlo (MC)²⁸⁹ oraz dynamiki molekularnej (MD),^{255,259,263-266,283,291,313} a ostatnio również metodę dynamiki molekularnej *ab-initio* Carr'a-Parinello (CPMD).³²⁴ W rozdziale tym prezentowane są uzyskane przez autora wyniki badań teoretycznych *ab-initio* nad mikrosolvatacją anionów chlorowców oraz ich neutralnych prekursorów.^{14,15,16}

3.1.1 Szczegóły obliczeń.

Właściwości dimerów omawiane w paragrafie 3.1.2 otrzymano przy zastosowaniu w obliczeniach atomowej bazy funkcyjnej typu AUG-cc-pVTZ,³⁵⁵ za wyjątkiem atomu jodu, dla którego zastosowano połączenie relatywistycznego efektywnego potencjału rdzenia (ang. *relativistic effective core potential*, RECP) oraz odpowiadającej mu zoptymalizowanej walencyjnej bazy funkcyjnej. Wybrany został wariant pseudopotencjału zaproponowany przez Christiansen'a i wsp.³⁵⁶ pozostawiający w przestrzeni walencyjnej siedemnaście elektronów odpowiadających orbitalom *4d*, *5s* i *5p* atomu jodu. Elektrony te opisane były gaussowską bazą funkcyjną (*3s3p4d*) skontraktowaną do [*3s3p1d*].^a Dodatkowo baza ta wzbogacona została o funkcje polaryzacyjne typu *d* i *f* o wykładnikach odpowiednio *0.300* i *0.440* oraz funkcje dyfuzyjne typu *s*, *p* i *d* o następujących wykładnikach: *0.021*, *0.021* i *0.015*.³⁵⁷ W badaniach mikrosolvatacji anionu chloru zastosowano średniej wielkości bazę funkcyjną typu *split-valence*, zawierającą funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne typu *s* i *p*, zaproponowaną przez Sadleja a oznaczaną dalej jako S-pVTZ.³⁵⁸ Jak wykazały przeprowadzone obliczenia zastosowanie bazy S-pVTZ prowadzić powinno do przewidywań strukturalnych oraz energetycznych zbliżonych do tych otrzymanych w większej bazie AUG-cc-pVTZ.¹⁴

Geometrie kompleksów otrzymano przez optymalizację wszystkich parametrów strukturalnych stosując metodę rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2)^{210,359} przy wykorzystaniu analitycznych gradientów.³⁶⁰

^a Oryginalnie baza walencyjna kontraktowana była do bazy minimalnej [*1s1p1d*], jednak w celu zwiększenia elastyczności bazy funkcje *s* i *p* zostały zdekontraktowane.

Proces optymalizacji prowadzono dla dużej liczby możliwych wariantów struktur wyjściowych, przy czym nie nakładano na układ żadnych dodatkowych ograniczeń wynikających z symetrii. Ponadto w przypadku dimerów dla tak otrzymanych struktur wykonano obliczenia metodami Møllera-Plesseta czwartego rzędu (MP4)³⁶¹ uwzględniając jedno-, dwu-, trój- oraz czterokrotne wzbudzenia (SDTQ) oraz metodą sprzężonych klasterów w wariancie CCSD(T).^{152,153} W obliczeniach metodami rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta i sprzężonych klasterów nie uwzględniano korelacji elektronów z wewnętrznymi powłokami elektronowymi. W przypadku większych kompleksów prezentowane są wyniki odnoszące się jedynie do najbardziej stabilnych energetycznie struktur.

W przypadku otwartopowłokowych kompleksów molekularnych w obliczeniach przy zastosowaniu metod uwzględniających korelację elektronową (MP2, MP4, CCSD(T)) zastosowano funkcje falowe nieograniczonej metody Hartree-Fock'a (UHF).^{362,363} Wszystkie rezultaty otrzymane dla tego typu kompleksów (za wyjątkiem energii oddziaływań i ich składowych) otrzymane na poziomie metody MP2 wyliczone zostały dla wartości energii skorygowanych o kontaminację spinową (ang. *spin contamination*) w procedurze rzutowania do wartości spodziewanej operatora \hat{S}^2 , przy czym we wszystkich badanych kompleksach obserwowano niewielkie odchylenia (mniejsze niż 0.01) od oczekiwanej wartości 0.75.³⁶²

Obliczone wartości energii dysocjacji poprawione zostały przez uwzględnienie wartości energii drgań zerowych (ang. *zero point vibrational energy*, ZPE). W przypadku dimerów prezentowane są również wartości energii dysocjacji skorygowane o błąd BSSE, wyznaczony w obliczeniach energii oddziaływania przy zastosowaniu procedury równoważenia bazowego FCP. Wprowadzenie wartości te zaniedbuje efekt energetyczny związany z relaksacją strukturalną cząsteczki wody, to jak wykazały wstępne obliczenia błąd takiego przybliżenia w tych układach jest zaniedbywalnie mały. Dla większych kompleksów z uwagi na istotne zmiany strukturalne podane są wartości energii dysocjacji bez korekcji błędów

BSSE,^a a dla porównania zamieszczone są energie oddziaływania kolejno przyłączanych cząsteczek wody.

W obliczeniach wartości częstości drgań oraz funkcji termodynamicznych zastosowano przybliżenia gazu doskonałego, sztywnego rotatora oraz oscylatora harmonicznego zakładając warunki normalne.³⁶⁷ W przypadku największych badanych kompleksów ($n=5,6$) w obliczeniach funkcji termodynamicznych oraz wartości D_0 wykorzystano poprawki wyznaczone w analogicznej analizie na poziomie teorii funkcjonalów gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT) przy zastosowaniu hybrydowego funkcjonału B3LYP^{368,369} i bazy funkcyjnej 6-31G(d,p).^{370,371} Na zastosowanie takiej procedury pozwalały niewielkie różnice w strukturach kompleksów otrzymanych obiema metodami, jak również zbliżone wartości odpowiednich poprawek wyznaczonych dla mniejszych kompleksów.

Zaprezentowana analiza natury oddziaływań w badanych kompleksach została przeprowadzona przy zastosowaniu opisanych uprzednio w rozdziale 2.4 wariacyjno-perturbacyjnej dekompozycji energii oddziaływania oraz analizy gęstości różnicowych.

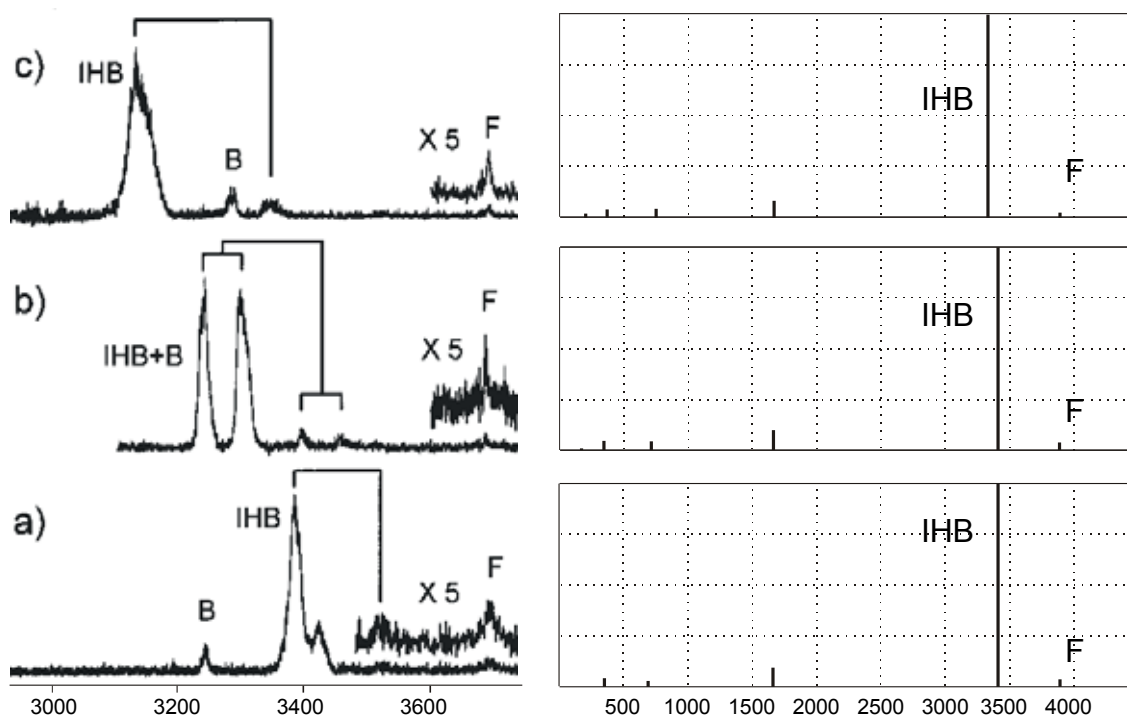
3.1.2 Kompleksy $X(H_2O)$ $X=Cl, Br, I$ oraz ich neutralne analogi.¹⁴⁻¹⁶

Natura wiązania wodorowego w kompleksach anionów halogenów z cząsteczką wody zmienia się silnie wraz ze wzrostem wielkości jonu. Już wczesne wyniki uzyskane w wysoko-ciśnieniowej spektrometrii mas wykazywały systematyczny spadek mocy wiązania wodorowego mimo wzrostu polaryzowalności jonów. Wyznaczone wartości ΔH^0 dla kompleksów z anionami chloru, bromu oraz jodu wynoszą odpowiednio -13.1 , -12.6 i -10.2 kcal/mol (dla porównania wartość zmierzona dla anionu fluoru wynosi -23.3 kcal/mol).²⁴³

Wysokiej rozdzielczości widma IRPD wspomnianych kompleksów, pozwalające na jednoznaczną identyfikację ich struktury zarejestrowane zostały stosunkowo niedawno.^{284,292,296,298-300} We wszystkich wypadkach charakteryzują je silne pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $O-H$ związanych protonów,

^a Wprawdzie zaproponowane zostały w literaturze schematy korekcji błędu BSSE uwzględniające relaksację strukturalną podukładów w procesie dysocjacji [364], to ich zasadność była przedmiotem ostrej krytyki [365,366].

przesunięte ku czerwieni w stosunku do drgań wolnych grup $O-H$ o wyraźnie mniejszej intensywności (Rys. 3.1). Zarówno obserwowane przesunięcie ku czerwieni jak i dominująca rola pasma (IHB) są typowe dla układów z silnym jonowym wiązaniem wodorowym.^{282,298}



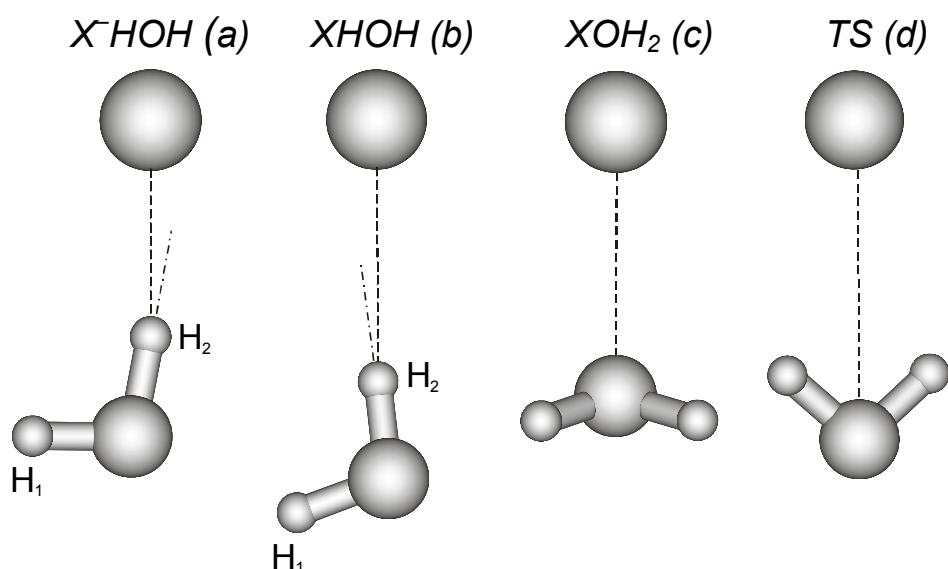
Rys. 3.1 Widma IRPD kompleksów $X(H_2O)$ gdzie X to odpowiednio jod (a), brom (b) i chlor (c). Pasma przypisane jako: IHB – drgania rozciągające związanego protonu, B – pierwszy nadton drgania zginającego cząsteczki wody w kompleksie, F – drgania rozciągające wolnych grup $O-H$. Na wykresie zaznaczono pasma będące wynikiem złożenia drgań IHB i niskiej częstotliwości drgania rozciągającego jon-woda. Obok widma liniowe z obliczeń ab-initio wykreślone dla względnych intensywności. Widma IRPD zaczerpnięto z pracy Ayotte i wsp. [299]. Częstości drgań w cm^{-1} .

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje częściową delokalizację protonu objawiającą się zwiększeniem równowagowej długości wiązania $O-H$ biorącego udział w wiązaniu wodorowym a tym samym zmniejszeniem wartości częstości drgania rozciągającego, natomiast duża intensywność pasma wynika z dużej wartości pochodnej dipolowej tego drgania.^{282,298}

Powyższe obserwacje potwierdziły wcześniejsze przewidywania teoretyczne o asymetrycznej strukturze hydratowanych kompleksów,^{273,282,284,296} w

której cząsteczka wody połączona jest z anionem chlorowca zbliżonym do liniowego wiązaniem wodorowym $O-H_2...X^-$ tworząc kompleks o symetrii C_s (Rys. 3.2).

Oslabieniu siły wiązania wodorowego wraz ze wzrostem masy jonu towarzyszą również pewne istotne zmiany strukturalne związane z rosnącym odchyleniem wartości kąta wiązania $O-H_2...X^-$ od liniowości oraz jednoczesnym zmniejszaniem się równowagowej długości wiązania $O-H_2$ dla związanego protonu. Wybrane wartości liczbowe zebrane zostały w Tab. 3.1. Na szczególną uwagę zasługuje tu kompleks z anionem jodu, dla którego opublikowano wiele wyników obliczeń ab-initio przy zastosowaniu dość ograniczonych baz funkcyjnych.^{284,297}



Rys. 3.2 Schematycznie przedstawione struktury odpowiadające minimum energetycznym i stanom przejściowym na powierzchni energii potencjalnej jonowych i neutralnych kompleksów. (a) minimum energetyczne kompleksu jonowego C_s (b) lokalne minimum kompleksu neutralnego C_s (c) globalne minimum kompleksu neutralnego C_{2v} (d) struktura stanu przejściowego kompleksów jonowych i neutralnych C_{2v} .

Efekty rozszerzenia bazy funkcyjnej szczególnie wyraźnie widoczne są przez pryzmat zmian wartości parametru $O-H_2...X^-$ (kąta wiązania wodorowego) gdzie zastosowanie nieadekwatnej bazy funkcyjnej prowadzić może do różnic rzędu 30° w obliczonej wartości kąta²⁹⁷ w stosunku do najlepszych przewidywań teoretycznych.^{16,323} Zwiększeniu wielkości jonu halogenu istotnie towarzyszy

spadek wartości kąta $O-H_2...X^-$, jednak efekt ten nie jest tak silny jak dotychczas przyjmowano.^{20,298}

Tab. 3.1 Wybrane wartości częstości drgań w kompleksach jonowych wyznaczone eksperymentalnie oraz otrzymane w obliczeniach *ab-initio* wraz z wybranymi wartościami parametrów strukturalnych. Długości wiązań podane w Å, wartości kątów w stopniach, częstości w cm^{-1} . Literaturowe wyniki obliczeń *ab-initio* w nawiasach: okrągłych MP2/aug-cc-pVDZ dla chloru i MP2/6-31++G(d,p) dla bromu z pracy [321], w nawiasach kwadratowych MP2/6-311++G(d,p) (RECP dla jodu) z pracy [319] i w nawiasach klamrowych MP2/aug-cc-pVDZ z pracy [323]. Eksperymentalnie wyznaczone wartości (podkreślone) częstości drgań rozciągających O–H, jon-woda oraz pierwszego nadtonu drgania zginającego H–O–H z pracy [299] podane z dokładnością $\pm 3 cm^{-1}$.

Parametr	Cl(H ₂ O)	Br ⁻ (H ₂ O)	I(H ₂ O)
O-H ₁	0.961 (0.965)	0.961 (0.963)	0.961 {0.965}
ω_{O-H_1} (F)	3891 (3884) <u>3690</u>	3889 (3944) <u>3690</u>	3884 <u>3695</u>
O-H ₂	0.991 (0.992) [0.984]	0.987 (0.981) [0.978]	0.987 {0.982} [0.972]
ω_{O-H_2} (IHB)	3331 (3372) <u>3130</u>	3410 (3598) <u>3270</u>	3405 <u>3385</u>
O-H ₂ ...X	169.2 (168.0) [165.6]	168.3 (162.6) [160.4]	169.1 {162.9} [150.8]
$\omega_{X...H_2O}$	203 (187) <u>210</u>	172 (146) <u>158</u>	178 <u>135</u>
$2\omega_{H-O-H}$ (B)	3340 <u>3283</u>	3328 <u>3264</u>	3312 <u>3241</u>

Jak wynika z danych zebranych w Tab. 3.1, wraz ze wzrostem wielkości jonu pojawia się również oczekiwany efekt w postaci nieznacznego zmniejszenia się równowagowej długości wiązania O-H₂ oraz związane z tym przesunięcie ku fioletowi częstości drgania rozciągającego ω_{O-H_2} , co zgodne jest z obserwacjami eksperymentalnymi i wskazuje wyraźnie na malejącą delokalizację związanego protonu.

Wyniki obliczeń *ab-initio* ułatwiają też w znacznym stopniu interpretację obserwowanych pasm (B), o intensywności zbliżonej do pasm wolnych grup O-H

(F). Jak wykazał Ayotte i wsp.,²⁹⁹ powołując się przy tym na dostępne rezultaty obliczeń ab-initio,^{282,292} pochodzą one od pierwszego nadtonu drgania zginającego cząsteczki wody ω_{H-O-H} . Przypisanie to oraz obserwowane w obliczeniach ab-initio przesunięcia w wartości obliczonego w przybliżeniu harmonicznym pierwszego nadtonu drgania ω_{H-O-H} dla malejącej wielkości jonu pozwoliły wytłumaczyć pojawienie się w przypadku kompleksu z anionem bromu pasma dubletowego jako będącego wynikiem rezonansu Fermiego pomiędzy oscylacyjnie wzbudzonym drganiem ω_{O-H_2} a pierwszym nadtonem drgania zginającego ω_{H-O-H} .²⁹⁹ Zaznaczone nawiasami pasma na Rys. 3.1 pochodzą ze złożenia drgań rozciągających ω_{O-H_2} i jon-woda $\omega_{X...H_2O}$, co również pozostaje w zgodzie z wyliczonymi wartościami częstości harmonicznymi (Tab. 3.1). Ciekawa jest również struktura pasma (IHB) w przypadku kompleksu z jodem. Widoczny na Rys. 3.1 dublet obecny w widmach zarejestrowanych w tzw. „matrycach” argonowych^{299,a} przejawia bardziej złożoną kwartetową strukturę gdy widma rejestrowane są bez wspomnianej „matrycy”.²⁸⁴ Efekt ten nie został dotychczas w pełni wyjaśniony, aczkolwiek jako możliwe wyjaśnienie postulowano^{284,292} wymianę związanych i wolnych protonów w procesie tunelowania przez stan przejściowy o symetrii C_{2v} . Wprawdzie wyznaczona przez Johnsona i wsp.²⁸⁴ na 0.2 kcal/mol wartość bariery tunelowania jest prawdopodobnie niedoszacowana to otrzymana w tej pracy wartość 1.13 kcal/mol (Tab. 3.2) nie wyklucza takiej możliwości. Co więcej analogiczna wartość otrzymana dla kompleksu z bromem jest bardzo zbliżona (1.08 kcal/mol), co sugerowało by występowanie takiego efektu również dla tego kompleksu. Jednak otrzymanie oscylacyjnie rozdzielonych widm IRPD dla tego kompleksu o dostatecznie niskich temperaturach rotacyjnych możliwe jest jedynie w matrycach argonowych, w których efekt ten znika.^{296,298,299}

Otrzymane w prezentowanych obliczeniach struktury kompleksów anionowych^{15,16} (Rys. 3.2) oraz wyznaczone dla nich częstości harmoniczne pozostają w dobrej zgodności ze wspomnianymi obserwacjami eksperymentalnymi, jak również innymi wynikami teoretycznymi.^{319,321,323} Geometrie kompleksów z atomem jodu optymalizowane były z zastosowaniem

^a Jest to technika będąca klasterowym odpowiednikiem tzw. *matrix isolation spectroscopy*.

uśrednionych relatywistycznych efektywnych potencjałów rdzenia (RECP). Pomimo wyraźnego sprzężenia spinowo-orbitalnego (L-S) na atomie jodu, sprzężenie to powinno mieć zanedbywalny wpływ na struktury kompleksów w elektronowym stanie podstawowym.³⁵⁷ Zależności energetyczne pomiędzy wyznaczonymi strukturami kompleksów jonowych i neutralnych (Rys. 3.2) zebrano w Tab. 3.2.

Tab. 3.2 Względne różnice energetyczne pomiędzy strukturą globalnego minimum a zlokalizowanymi strukturami stanów przejściowych i minimów lokalnych dla jonowych i neutralnych kompleksów chlorowców z wodą. Wartości otrzymane na poziomie metody CCSD(T) stosując poprawki ZPE pochodzące z obliczeń częstości metodą MP2 podano w kcal/mol.

X	TS (jonowy)	TS (obojętny)	XHOH
Cl	1.49	2.77	1.59
Br	1.08	3.46	1.44
I	1.13	1.57	0.67

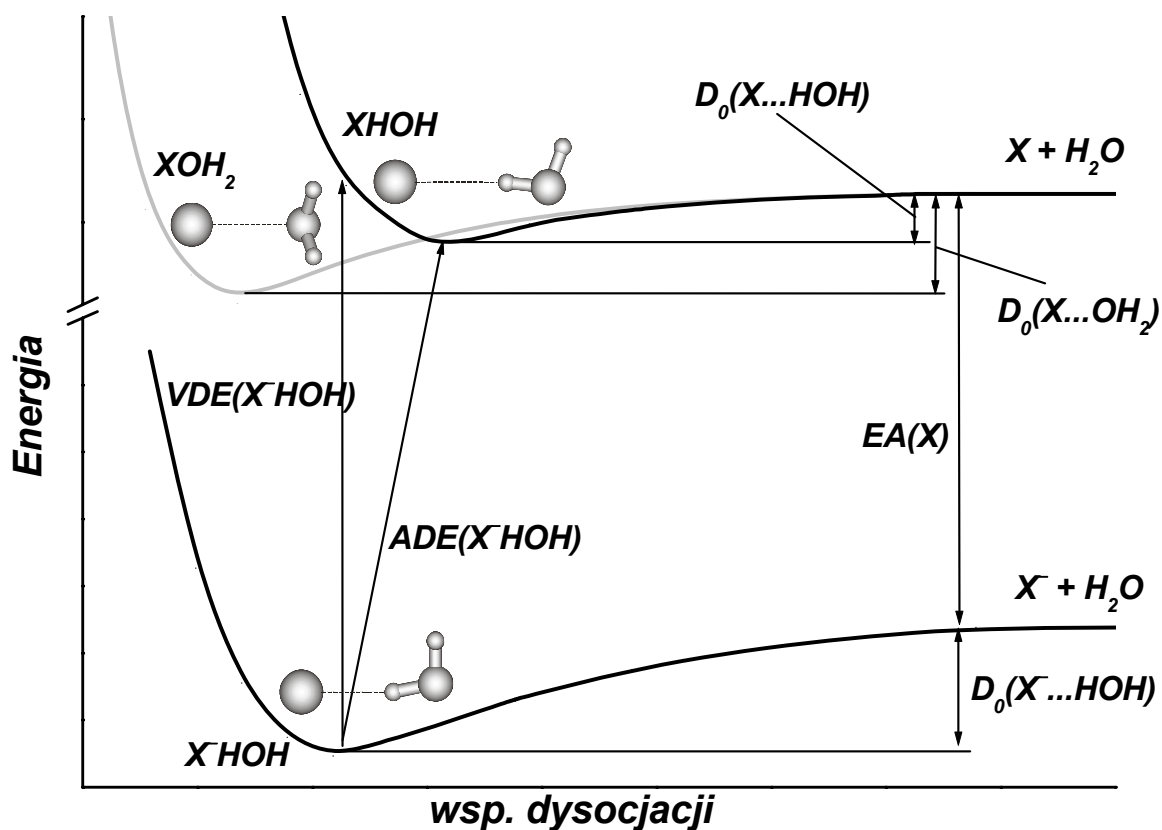
Stosunkowo niewiele informacji dostępnych jest na temat struktury i właściwości kompleksów neutralnych.^{290,302,321,372} Możliwość zastosowania wysokorozdzielczej techniki ZEKE w badaniach kompleksów neutralnych powstałych przez (foto)oderwanie (ang. *photodetachment*) elektronu od kompleksów anionowych zachęca do lepszego poznania właściwości tych układów.^{41,290} Kompleksy te, a w szczególności wartości ich energii stabilizacji, interesujące są również z punktu widzenia konwencjonalnej spektroskopii fotoelektronowej (PES). Energie wiązania elektronu (ang. *electron binding energies*, BE) otrzymane w pomiarach PES wykorzystywane są często w celu wyznaczenia energii stabilizacji dla systematycznie rozbudowywanych klasterów anionowych. Możliwość taka wynika z zależności pomiędzy adiabatycznymi energiami oderwania elektronu (ang. *adiabatic detachment energy*, ADE) wyznaczonymi dla następujących po sobie kompleksów, a energiami dysocjacji odpowiednich kompleksów jonowych i neutralnych.³⁷³ Dla badanych tu kompleksów anionów halogenów z cząsteczkami wody zależność tę zapisać można jak następuje

$$ADE(X^-(W)_n) - ADE(X^-(W)_{n-1}) = D_0(X^-(W)_{n-1} \dots W) - D_0(X(W)_{n-1} \dots W) \quad (3.1)$$

W powyższym równaniu X oznacza atom halogenu a W cząsteczkę wody. Dla prostych binarnych kompleksów równanie to zapisać można w uproszczonej postaci.

$$ADE(X^-HOH) - EA(X) = D_0(X^- \dots HOH) - D_0(X \dots HOH) \quad (3.2)$$

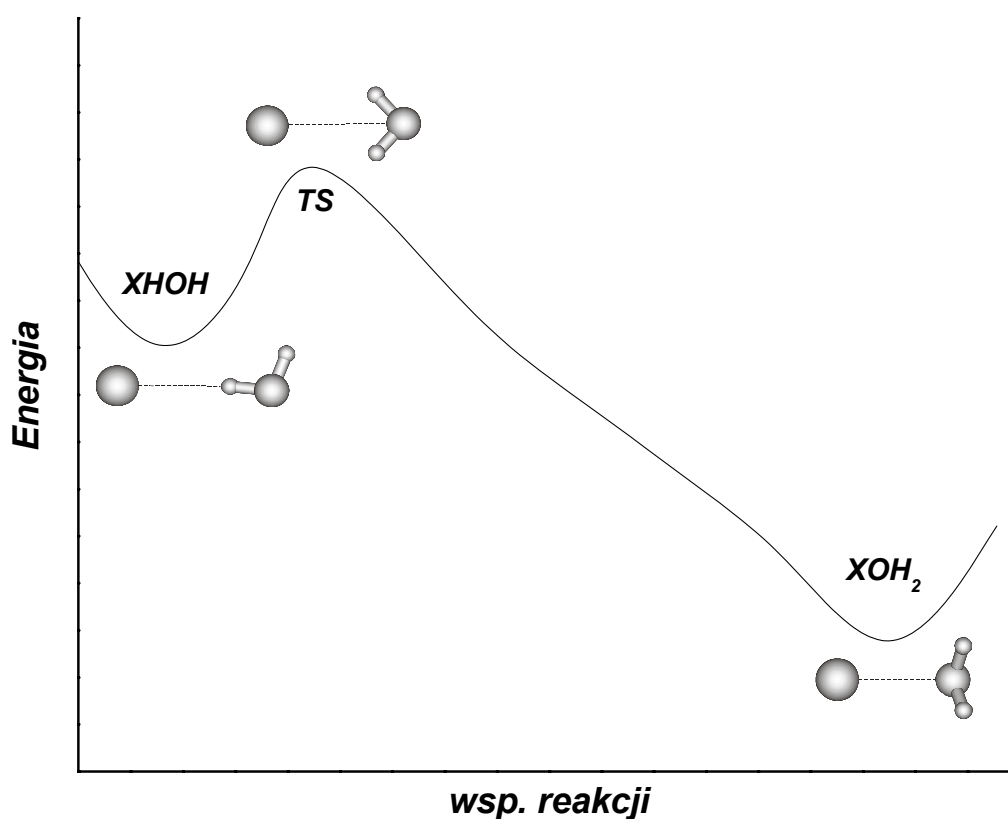
Powyższe równania wynikają z zależności pomiędzy krzywymi energii potencjalnej kompleksów jonowych i neutralnych przedstawionych schematycznie na Rys. 3.3.



Rys. 3.3 Schematyczne przedstawienie krzywych energii potencjalnej jonowych i neutralnych kompleksów halogenów z cząsteczką wody. Krzywe otrzymano dla zrelaksowanych przekrojów powierzchni energii potencjalnej kompleksów z chlorem.

Nieprzypadkowo w równaniu (3.2) oraz na Rys. 3.3 wartości energii oderwania elektronu od kompleksu anionowego oraz energii dysocjacji kompleksu obojętnego uwzględniono w odniesieniu do mniej stabilnego energetycznie izomeru XHOH. Kompleksy neutralne rozważane w eksperymencie powstają poprzez oderwanie elektronu od kompleksu jonowego. Obserwowane wertykalne oraz adyabatyczne energie oderwania elektronu zmierzone są dla kompleksów o

niewielkiej temperaturze drgań, bliskiej energii punktu zerowego (ZPE). Z tego względu najbliższy strukturalnie kompleksowi anionu izomer neutralny, powinien być uważany za jego formę zrelaksowaną. Świadczyć o tym może również stosunkowo duża wartość bariery energetycznej pomiędzy dwoma izomerami, utrudniająca w warunkach eksperymentalnych reorganizację struktury kompleksu obojętnego. Potencjalną ścieżkę reakcji izomeryzacji przedstawiono schematycznie na Rys. 3.4.



Rys. 3.4 Schematyczne przedstawienie ścieżki reakcji izomeryzacji kompleksu neutralnego XHOH do bardziej stabilnej energetycznie formy XOH₂. Wykreślono dla wartości otrzymanych dla przekroju powierzchni energii potencjalnej kompleksu z chlorem.

Odczytana z tabeli Tab. 3.2 wartość bariery energetycznej dla różnych kompleksów sugeruje, iż powstały przez oderwanie elektronu kompleks w warunkach eksperymentalnych zrelaksuje do mniej stabilnej energetycznie struktury XHOH. Potencjalna izomeryzacja do formy, w której atom halogenku przyłączony jest bezpośrednio do atomu tlenu poprzez stan przejściowy o symetrii C_{2v} wymagałaby wzbudzenia termicznego kompleksu. Świadczyć o tym może

również struktura pasm obserwowana w rotacyjnie rozdzielonych widmach kompleksu z jodem otrzymanych techniką ZEKE.²⁹⁰

Możliwa interpretacja wspomnianych widm rotacyjnych pozwala wnioskować, że utrata elektronu przez kompleks anionowy powoduje subtelną zmianę struktury kompleksu z formy *cis* w formę *trans*, (Rys. 3.2 odpowiednio a i b).²⁹⁰ Otrzymane teoretycznie struktury odtwarzają ten proces dla mniej stabilnej formy kompleksu neutralnego *XHOH*. Eksperymentalne spekulacje, co do izomerii *cis-trans* oparte były na możliwym przypisaniu pasma o maksimum 200 cm^{-1} jako drgania zginającego *I...HOH*. Zasadność takiego przypisania potwierdza również zgodność z wyznaczoną ab-initio harmoniczną częstością wspomnianego drgania (227 cm^{-1}).¹⁶

Obliczone wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia kompleksów neutralnych i jonowych zamieszczone zostały wraz z dostępnymi wartościami eksperymentalnymi w Tab. 3.3. Obliczone entalpie oraz entropie tworzenia kompleksów wyznaczone dla reakcji kompleksowania $X^- + H_2O \rightleftharpoons X^-(H_2O)$ znakomicie reprodukuje wartości eksperymentalne mieszcząc się w granicach błędów, jakimi obarczone są zmierzone wielkości. Niedostępne dokładne wartości eksperymentalne energii dysocjacji (D_0) kompleksów wyznaczyć można ze zmierzonych entalpii tworzenia korzystając z obliczonych teoretycznie poprawek entalpowych do energii elektronowych.^{14,15} Zarówno oszacowane w ten sposób wartości, jak i energie stabilizacji wyznaczone na podstawie przesunięć obserwowanych w widmach fotoelektronowych kompleksów²⁷¹ z zależności (3.2), przy dodatkowym założeniu zerowej stabilizacji kompleksów neutralnych (niezgodnym z rezultatami obliczeń), bliskie są obliczonym teoretycznie wartościom energii dysocjacji.

Warto również zwrócić uwagę na dość istotny wniosek, że niezależnie od zastosowanego poziomu metody teoretycznej obserwowany eksperymentalnie malejący trend w bezwzględnych wartościach entalpii tworzenia kompleksów anionowych (dla rosnącej wielkości jonu), odtwarzany jest dopiero po korekcji błędu superpozycji bazy funkcyjnej.

Tab. 3.3 Teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia kompleksów jonowych i neutralnych. W obliczeniach na poziomie metody CCSD(T) uwzględniono wartości ZPE wyznaczone metodą MP2. W nawiasach podano wielkości skorygowane o błąd BSSE wyznaczony w procedurze FCP na poziomie metody MP2. Dla kompleksów wertykalnych (V) w miejsce D_0 podano wartości D_e . Cytowane dane doświadczalne: (a) oszacowane na podstawie eksperymentalnych wartości ΔH^0 z pracy [254], (b) różnicowe energie stabilizacji z pracy [271], (c) [254], (d) [243], (e) [247], (f) [242], (g) [248], (h) [290], (i) [288]. Energie i entalpie podane zostały w eV, entropie w $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Typ kompleksu	D_0			$-\Delta H^0$			$-\Delta S^0$	
	MP2	CCSD(T)	Eksp.	MP2	CCSD(T)	Eksp.	MP2	Eksp.
Kompleksy z atomem chloru								
$XHOH$	0.637 (0.612)	0.628 (0.603)	0.601 ± 0.026^a 0.76 ± 0.03^b	0.673 (0.648)	0.627 (0.602)	0.637 ± 0.026^c 0.568^d 0.643^e	19.5	19.7^c 16.5^d 20.1^e
$XHOH (V)$	-0.140 (-0.152)	-0.039 (-0.051)						
$XHOH$	0.039 (0.012)	0.040 (0.013)		0.062 (0.035)	0.052 (0.025)			
XOH_2	0.112 (0.083)	0.123 (0.094)		0.127 (0.097)	0.123 (0.094)			
Kompleksy z atomem bromu								
$XHOH$	0.592 (0.518)	0.581 (0.507)	0.472 ± 0.017^a 0.55 ± 0.03^b	0.627 (0.573)	0.581 (0.507)	0.507 ± 0.017^c 0.546^d 0.642^e	19.1	14.7^c 18.4^d 19.8^e
$XHOH (V)$	0.015 (0.002)	0.030 (0.017)						
$XHOH$	0.075 (0.018)	0.079 (0.022)		0.093 (0.036)	0.079 (0.022)			
XOH_2	0.139 (0.085)	0.143 (0.089)		0.156 (0.101)	0.143 (0.089)			
Kompleksy z atomem jodu								
$XHOH$	0.666 (0.411)	0.690 (0.435)	0.410^a 0.45 ± 0.03^b	0.700 (0.445)	0.725 (0.469)	0.445^c 0.481^f 0.442^g	18.9	15.3^c 19.3^f 16.3^g
$XHOH (V)$	0.112 (-0.079)	0.125 (-0.065)						
$XHOH$	0.155 (0.011)	0.169 (0.026)	0.044^h 0.057^i	0.173 (0.030)	0.189 (0.045)		15.0	
XOH_2	0.193 (0.075)	0.197 (0.079)		0.202 (0.084)	0.209 (0.092)		13.5	

Wyznaczone teoretycznie oraz pochodzące z eksperymentu wartości powinowactw elektronowych (EA) atomów halogenów, jak również adiabatyczne i wertykalne wartości energii oderwania elektronu od kompleksów anionowych podano w Tab. 3.4. Wartości obliczone jako różnica energii elektronowych odpowiednich układów obarczone są różnego rodzaju błędami. Jednym z nich jest błąd superpozycji bazy funkcyjnej (BSSE), powodujący zawyżoną wartość energii stabilizacji kompleksów. Wprawdzie błędowi takiemu podlegają tak kompleksy jonowe jak i neutralne, to jego wartość będzie różna nawet dla kompleksów o tej samej geometrii. Wpływ błędu superpozycji bazy na wyznaczone wartości energii oderwania elektronu od kompleksów anionowych oszacowano na podstawie poprawek równoważenia bazowego otrzymanych w procedurze FCP dla odpowiednich kompleksów jonowych i neutralnych. Wynikająca stąd poprawka do energii oderwania elektronu (DE) dana jest relacją,

$$BSSE_{FCP}^{DE} = BSSE_{FCP}^{(XH_2O)^-} - BSSE_{FCP}^{(XH_2O)} \quad (3.3)$$

u podstaw której leżą zależności pomiędzy krzywymi energii potencjalnej kompleksów (Rys. 3.3). W przypadku wartości adiabatycznych uwzględniono również poprawki wynikające z obliczonych na poziomie metody MP2 wartości energii drgań zerowych. Jak już wcześniej wspomniano w przypadku układów z atomem jodu wykorzystano w obliczeniach uśrednione relatywistyczne efektywne potencjały rdzenia (RECP). Potencjały te uwzględniają jednak jedynie tzw. skalarnie efekty relatywistyczne, związane z kontrakcją wewnętrznych powłok elektronowych. Duża wartość rozszczepienia pomiędzy termami elektronowymi $^2P_{3/2}$ i $^2P_{1/2}$ atomu jodu (0.943 eV)³⁷⁴ powoduje konieczność uwzględnienia sprzężenia spinowo-orbitalnego (L-S) w obliczeniach wartości EA atomu oraz VDE i ADE kompleksu z cząsteczką wody. Ponieważ term $^2P_{3/2}$ atomu jodu znajduje się o $1/3$ poniżej wartości uśrednionej,

$$E_{^2P_{3/2}} = \frac{1}{3} \Delta E_{^2P_{1/2}-^2P_{3/2}} \quad (3.4)$$

daje to poprawkę 0.31 eV do obliczonej energii powinowactwa elektronowego atomu jodu. Poprawka ta zastosowana do najlepszej, wyliczonej wartości teoretycznej prowadzi do powinowactwa elektronowego atomu jodu o wartości 3.188 eV w porównaniu z eksperymentalną wartością 3.059 eV .³⁷⁷

Tab. 3.4 Teoretyczne i eksperymentalne wartości powinowactw elektronowych (EA) atomów halogenów oraz adiabatycznych (ADE) i wertykalnych (VDE) energii oderwania elektronu od kompleksów. Wartości ADE uwzględniają częstości drgań zerowych (ZPE) obliczone na poziomie MP2. Podane w nawiasach okrągłych wartości skorygowane zostały o błąd BSSE (komentarz w tekście). W nawiasach kwadratowych podane zostały powyższe wartości uwzględniające również poprawkę spin-orbitalną (L-S). Dane eksperymentalne zaczerpnięte zostały z (a) [271], (b) [375], (c) [376], (d) [377]. Wszystkie wartości podane zostały w eV.

Właściwość	MP2	CCSD(T)	Eksp.
Układy z atomem chloru			
EA (X)	3.578	3.506	3.61±0.03 ^a 3.6126 ^b
VDE	4.318 (4.305)	4.223 (4.210)	4.37±0.03 ^a
ADE (XHOH)	4.159 (4.161)	4.081 (4.083)	
ADE (XOH ₂)	4.102 (4.106)	4.010 (4.014)	
Układy z atomem bromu			
EA (X)	3.440	3.393	3.36±0.03 ^a 3.3636 ^c
VDE	4.029 (3.968)	3.993 (3.932)	3.91±0.03 ^a
ADE (XHOH)	3.951 (3.934)	3.895 (3.878)	
ADE (XOH ₂)	3.893 (3.873)	3.831 (3.811)	
Układy z atomem jodu			
EA (X)	2.925	2.878 [3.188]	3.06±0.03 ^a 3.059 ^d
VDE	3.526 (3.461)	3.488 (3.424) [3.734]	3.51±0.03 ^a
ADE (XHOH)	3.436 (3.325)	3.398 (3.287) [3.597]	
ADE (XOH ₂)	3.398 (3.261)	3.370 (3.233) [3.543]	

Zakładając, że niewielka wartość energii oddziaływania w kompleksie molekularnym $I...H_2O$ nieznacznie tylko wypłynie na efekt sprzężenia L-S dla atomu jodu, poprawkę atomową zastosować można również w obliczeniach wartości ADE i VDE kompleksu. Dokładne pomiary powinowactw atomowych³⁷⁵⁻³⁷⁷ reprodukowane są z dokładnością ok. 0.1 eV. Również wyznaczone teoretycznie

wertykalne energie oderwania elektronu, otrzymane przy zastosowaniu wszystkich wspomnianych poprawek, znakomicie odtwarzają wyniki doświadczalne plasując się w wyznaczonym przez błędy pomiaru zakresie. Jedynym wyjątkiem jest tu kompleks z anionem jodu, dla którego to najlepsza obliczona wartość VDE (3.734 eV) jest przeszacowana o ok. 0.2 eV.

Wyznaczone eksperymentalnie wartości VDE dla systematycznie powiększanych kompleksów anionów halogenów z cząsteczkami wody wykorzystane zostały przez Markovich'a i wsp. w celu wyznaczenia energii stabilizacji kompleksów jonowych.²⁷¹ Wartości te wyznaczyć można z wyrażenia (3.2), zakładając dostępność adiabatycznych energii oderwania elektronu (ADE) oraz przy dodatkowym założeniu zaniedbywalnej wartości energii dysocjacji kompleksów neutralnych. Wprawdzie z pomiarów dostępne są jedynie wertykalne energie oderwania elektronu (VDE), to wielkości te stanowią nie tylko górną granicę dla wartości powinowactw adiabatycznych (Rys. 3.3), ale powinny również być ich dobrym przybliżeniem.³⁷³ Istotnie jak wynika z rezultatów obliczeń teoretycznych, wertykalno-adiabatyczne różnice energii oderwania elektronu są o rząd wielkości mniejsze niż obliczone energie stabilizacji kompleksów jonowych. Co więcej różnice te są tego samego rzędu co zaniedbywane wartości energii dysocjacji kompleksów neutralnych a ponieważ wkłady te wchodzą do równania (3.2) z przeciwnymi znakami, popełnione w wyniku zastosowanych przybliżeń błędy w znacznej mierze znoszą się.

W podobny sposób uzyskać można również informacje na temat stabilizacji w kompleksach neutralnych wykorzystując przy tym oszacowane na podstawie zmierzonych entalpii tworzenia energie dysocjacji kompleksów anionowych (Tab. 3.3).^{14,15,288} Energie stabilizacji kompleksów neutralnych wyznaczone na podstawie doświadczalnych wartości EA atomów, VDE kompleksów anionowych (Tab. 3.4) oraz ich energii dysocjacji oszacowanych z eksperymentalnych wartości entalpii kompleksowania Hiraoki i wsp.²⁵⁴ przedstawione zostały w pierwszym wierszu Tab. 3.5. Przyjęta tu interpretacja otrzymanych wyników różni się nieco od tej proponowanej w oryginalnych pracach.^{14,15} Początkowo przyjęto, że otrzymane ujemne wartości sugerować mogą, że kompleks neutralny powstały po oderwaniu elektronu od kompleksu anionowego jest nietrwały w swej równowagowej geometrii, co z kolei niezgodne jest z rezultatami teoretycznymi. Jednak

informacje o stabilizacji kompleksów neutralnych, jakie niosą ze sobą wertykalne energie oderwania elektronu odnoszą się raczej do kompleksu neutralnego o strukturze kompleksu jonowego niż w swej równowagowej geometrii.

Tab. 3.5 Wartości energii stabilizacji kompleksów neutralnych oszacowane na podstawie danych eksperymentalnych (komentarz w tekście). Zakresy dokładności otrzymano jako sumę błędów pomiaru wykorzystanych wielkości eksperymentalnych. Wszystkie wartości podane zostały w eV.

Struktura kompleksu	X		
	Cl	Br	I
X...HOH (V)	-0.159 ± 0.056	-0.078 ± 0.047	-0.040
X...HOH	-0.032 ± 0.056	-0.024 ± 0.047	0.097
X...OH ₂	0.037 ± 0.056	0.043 ± 0.047	0.151

Porównanie oszacowanych na podstawie danych eksperymentalnych wartości energii stabilizacji kompleksów wertykalnych (-0.159, -0.078, -0.040 odpowiednio dla Cl, Br oraz I) z wartościami teoretycznymi z Tab. 3.3 (-0.051, 0.017, -0.065), pozwala na stwierdzenie dość dużej zgodności obu wielkości. Co więcej wielkości te wykorzystać można w celu oszacowania energii stabilizacji kompleksów neutralnych korygując je o najlepsze wyznaczone teoretycznie różnice pomiędzy wertykalnymi i adiabatycznymi energiami oderwania elektronu. Dla tak oszacowanych energii stabilizacji kompleksów neutralnych najlepsze teoretyczne przewidywania mieszczą się w większości w zakresie wyznaczonym przez błędy eksperymentalne. Potwierdza to również wcześniejsze konkluzje, co do struktury obserwowanych w eksperymencie ZEKE kompleksów neutralnych.

Duże różnice strukturalne pomiędzy równowagowymi geometriami kompleksów anionowych i neutralnych wskazują na zasadnicze różnice w oddziaływaniach będących źródłem stabilizacji w tych układach. W celu lepszego rozpoznania natury zmian w oddziaływaniach pomiędzy wspomnianymi układami pod wpływem oderwania elektronu przeprowadzono wariacyjno-perturbacyjną analizę energii stabilizacji w badanych układach. Wyniki tej analizy zamieszczono w Tab. 3.6.

Tab. 3.6 Wariacyjno-perturbacyjna dekompozycja energii oddziaływania w badanych kompleksach. Wszystkie wartości podane w kcal/mol (1 eV = 23.0605 kcal/mol).

Struktura kompleksu	ΔE^{HL}	$\epsilon_{el}^{(10)}$	ϵ_{ex}^{HL}	ΔE_{del}^{HF}	ΔE^{HF}	$\Delta E_{MP}^{(2)}$	ΔE^{MP2}
Kompleksy z atomem chloru							
X...HOH	-4.31	-20.06	15.75	-8.05	-12.35	-2.89	-15.25
X...HOH (V)	7.08	-4.77	11.84	-3.22	3.86	-2.62	1.24
X...HOH	0.70	-1.47	2.17	-0.69	0.01	-1.06	-1.05
X...OH ₂	11.45	-5.31	16.76	-11.03	0.43	-2.98	-2.55
Kompleksy z atomem bromu							
X...HOH	-3.23	-17.63	14.39	-6.72	-9.95	-3.02	-12.97
X...HOH (V)	6.37	-4.39	10.76	-2.95	3.42	-2.67	0.75
X...HOH	1.48	-1.92	3.40	-1.06	0.42	-1.45	-1.03
X...OH ₂	12.53	-6.61	19.14	-12.07	0.45	-3.05	-2.59
Kompleksy z atomem jodu							
X...HOH	-0.15	-15.79	15.64	-6.55	-6.69	-3.68	-10.38
X...HOH (V)	7.71	-4.26	11.97	-3.51	4.20	-3.17	1.03
X...HOH	3.78	-2.75	6.54	-1.99	1.79	-2.29	-0.50
X...OH ₂	15.13	-7.78	22.91	-14.32	0.81	-2.45	-1.65

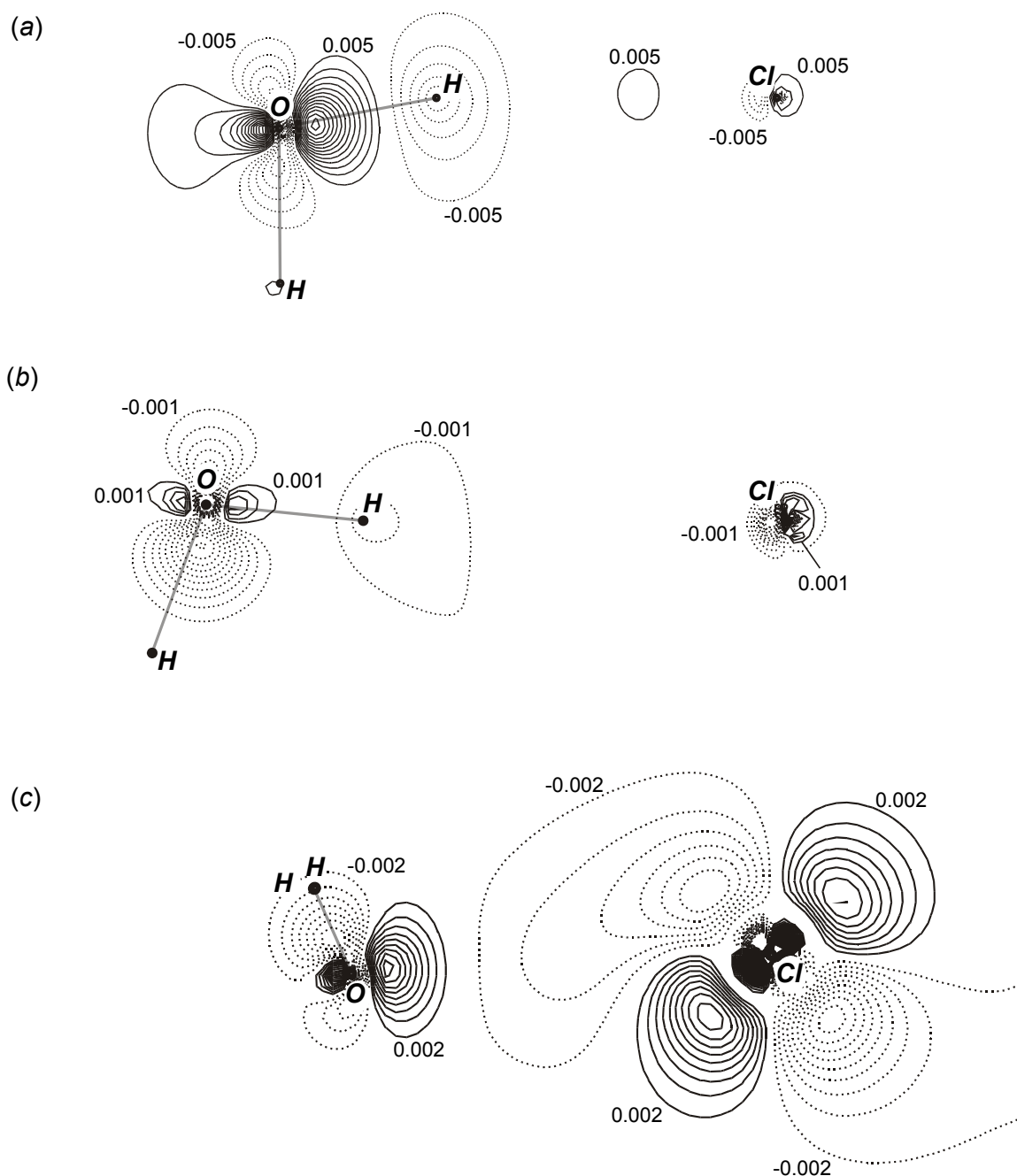
Kompleksy anionu halogenu z cząsteczką wody zdominowane są przez silne oddziaływania elektrostatyczne jonu z momentem dipolowym cząsteczki. Aczkolwiek relatywnie duża wartość odpychania walencyjnego pomiędzy układami powoduje, że oddziaływania indukcyjne ograniczone przez odpychanie Pauliego, zawarte w składowej delokalizacyjnej mają blisko dwukrotnie większy wkład do całkowitej stabilizacji na poziomie metody Hartree-Focka, niż oddziaływanie niezaburzonych podukładów (ΔE^{HL}). Silnie wiążący charakter oddziaływania w kompleksach anionowych dodatkowo wzmacniają efekty korelacyjne zawarte w składowej $\Delta E_{MP}^{(2)}$. Z uwagi na stosunkowo dużą polaryzowalność tak atomów jak i jonów halogenów dominujący jest tu zapewne efekt oddziaływań dyspersyjnych. Istotnie wartość składowej $\epsilon_{disp}^{(20)}$, otrzymana w przypadku kompleksu z anionem chloru dla mniejszej bazy funkcyjnej S-pVTZ wynosi -4.80 kcal/mol, podczas gdy odpowiednia wartość składowej korelacyjnej $\Delta E_{MP}^{(2)}$ wynosi -2.15 kcal/mol (Tab. 3.10).

Utrata elektronu drastycznie zmienia naturę oddziaływań w kompleksie. Atom halogenu nie posiada już żadnych trwałych momentów elektrycznych, co

powoduje gwałtowny spadek stabilizacji pochodzącej od oddziaływań elektrostatycznych, które w obojętnym kompleksie wynikają jedynie z efektów penetracyjnych związanych z nakładaniem się gęstości elektronowych podukładów. Nakładanie to jest jednak źródłem silnie destabilizujących efektów wymiennych, które na poziomie metody Hartree-Focka prowadzą do odpychania pomiędzy podukładami nieznacznie tylko kompensowanego przez oddziaływania indukcyjne. Wprawdzie wartość składowej korelacyjnej zmienia się tylko nieznacznie, to całkowite oddziaływanie w obojętnym kompleksie powstałym po oderwaniu elektronu (V) jest odpychające. Odpychanie to powoduje, że podukłady odsuwają się od siebie do momentu, w którym malejące wraz z odległością efekty wymienne nie zostaną skompensowane przez sumarycznie mniejszy spadek wartości oddziaływań stabilizujących.

W sprzyjających okolicznościach kompleks przechodząc przez stan przejściowy o symetrii C_{2V} może izomeryzować do bardziej stabilnej struktury $X...OH_2$, w której atom halogenu oddziaływać będzie z atomem tlenu w cząsteczce wody. Dla takiej wzajemnej orientacji podukładów dominujące oddziaływania indukcyjne i dyspersyjne powodują znaczne skrócenie odległości międzycząsteczkowej ($X...O$) w kompleksie aż do wartości, dla której osiągnięta jest równowaga pomiędzy oddziaływaniami polaryzacyjnymi i dyspersyjnymi, a odpychaniem walencyjnym. Analiza składowych energii oddziaływania pozwala sklasyfikować ten kompleks jako typu *van der Waalsa*.

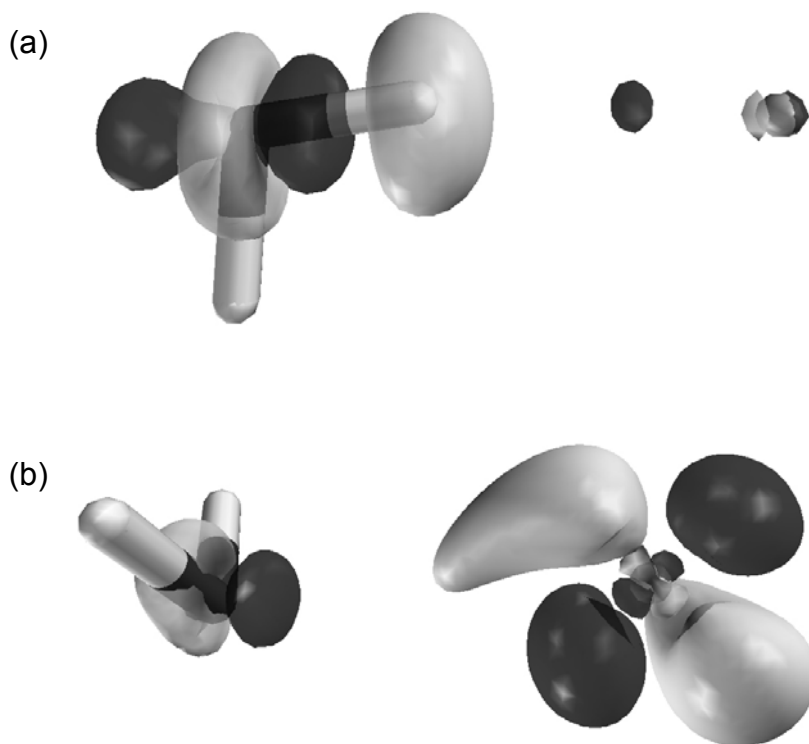
Oddziaływanie pomiędzy układami powoduje zmianę w ich rozkładach gęstości elektronowej. W przypadku zastosowanej tu dekompozycji energii oddziaływania ΔE^{MP2} , wpływ tych zmian na całkowitą stabilizację w kompleksie odzwierciedla wartość składowej delokalizacyjnej ΔE_{del}^{HF} . Bardziej szczegółowe informacje, co do natury reorganizacji gęstości elektronowej pod wpływem oddziaływania uzyskać można z map różnicowej gęstości elektronowej (ang. *difference density map*). Mapy takie sporządzone zostały dla kompleksów neutralnych i jonowego z atomem chloru i przedstawione są na Rys. 3.5. W przypadku kompleksu anionowego $Cl^-...HOH$ widoczne są zmiany typowe dla średniej siły wiązań wodorowych.



Rys. 3.5 Przekroje różnicowej gęstości elektronowej w kompleksach: (a) $CF...HOH$, (b) $Cl...HOH$, (c) $Cl...OH_2$. Dla pierwszych dwóch kompleksów przekroju dokonano w płaszczyźnie wiązania wodorowego, dla ostatniego zaś w płaszczyźnie utworzonej przez atomy tlenu i chloru oraz dwusieczną kąta HOH . Zaznaczone wartości konturów (w jednostkach elektron/bohr³) definiują jednocześnie krok przyjęty w celu ich wykreślenia.

W obu podukładach widoczna jest reorganizacja gęstości elektronowej związana z odpływem ładunku z protonu biorącego udział w tworzeniu wiązania oraz

wytworzeniem się indukowanych momentów elektrycznych. Przeobrażenia te widoczne są w pełnym kształcie na przestrzennym przedstawieniu z Rys. 3.6a. Podobna, choć wyraźnie słabsza reorientacja gęstości ładunku zachodzi dla kompleksu neutralnego $Cl...HOH$, co mogłoby sugerować, że kompleks ten stabilizowany jest przez bardzo słabe wiązanie wodorowe.



Rys. 3.6 Trójwymiarowe mapy różnicowej gęstości elektronowej kompleksu anionowego (a) oraz neutralnego $Cl...OH_2$ (b). Ciemniejsze powierzchnie wyznaczają obszary zwiększenia a jaśniejsze zmniejszenia się gęstości ładunku pod wpływem oddziaływania. W obu wypadkach mapy wykreślono dla konturu ± 0.005 elektrona/ $bohr^3$.

Przemawia za tym również struktura stanu przejściowego C_{2v} , przez który układ może zarówno izomeryzować do bardziej stabilnej energetycznie geometrii $Cl...OH_2$, jak również wymienić wiążący proton. W przypadku kompleksu van der Waalsa $Cl...OH_2$ natura obserwowanych zmian jest zasadniczo różna niż w pozostałych układach (Rys. 3.5c oraz Rys. 3.6b). Szczególnie wyraźne są różnice w przegrupowaniach gęstości elektronowej na atomie chloru, które dla kompleksu van der Waalsa są silniejsze i bardziej rozległe. Widoczne zmiany związane są z

wzajemną polaryzacją układów oraz utworzeniem w jej wyniku indukowanych momentów elektrycznych.

Analiza składowych oddziaływania w kompleksach anionowych o rosnącej wielkości jonu prowadzi do wniosku, że przyczyną obserwowanego osłabienia siły wiązania wodorowego w serii jest spadek wartości składowej elektrostatycznej. Wskazuje na to zarówno nieznaczny spadek wartości składowej delokalizacyjnej ΔE_{del}^{HF} , kompensowany w znacznej mierze przez wzrost wartości składowej korelacyjnej $\Delta E_{MP}^{(2)}$, jak i niewielkie zmiany wartości składowej wymiennej ϵ_{ex}^{HL} . Osłabienie stabilizacji pochodzącej od oddziaływań elektrostatycznych wytłumaczyć można właśnie rosnącą wielkością jonów, która to powoduje systematyczny wzrost odległości międzycząsteczkowej X-O od 3.091 Å dla kompleksu z anionem chloru, przez 3.249 Å dla bromu, aż do 3.396 Å dla jodu. Zakładając typową dla oddziaływania ładunek-dipol zależność od odległości międzycząsteczkowej R^{-2} , oraz wychodząc od stabilizacji elektrostatycznej obserwowanej w kompleksie z chlorem (-20.06 kcal/mol) odpowiednie wartości dla kompleksów z bromem i jodem oszacować można na odpowiednio -18.16 i -16.62 kcal/mol – wartości zbliżone do tych otrzymanych w dokładnych obliczeniach (Tab. 3.6).

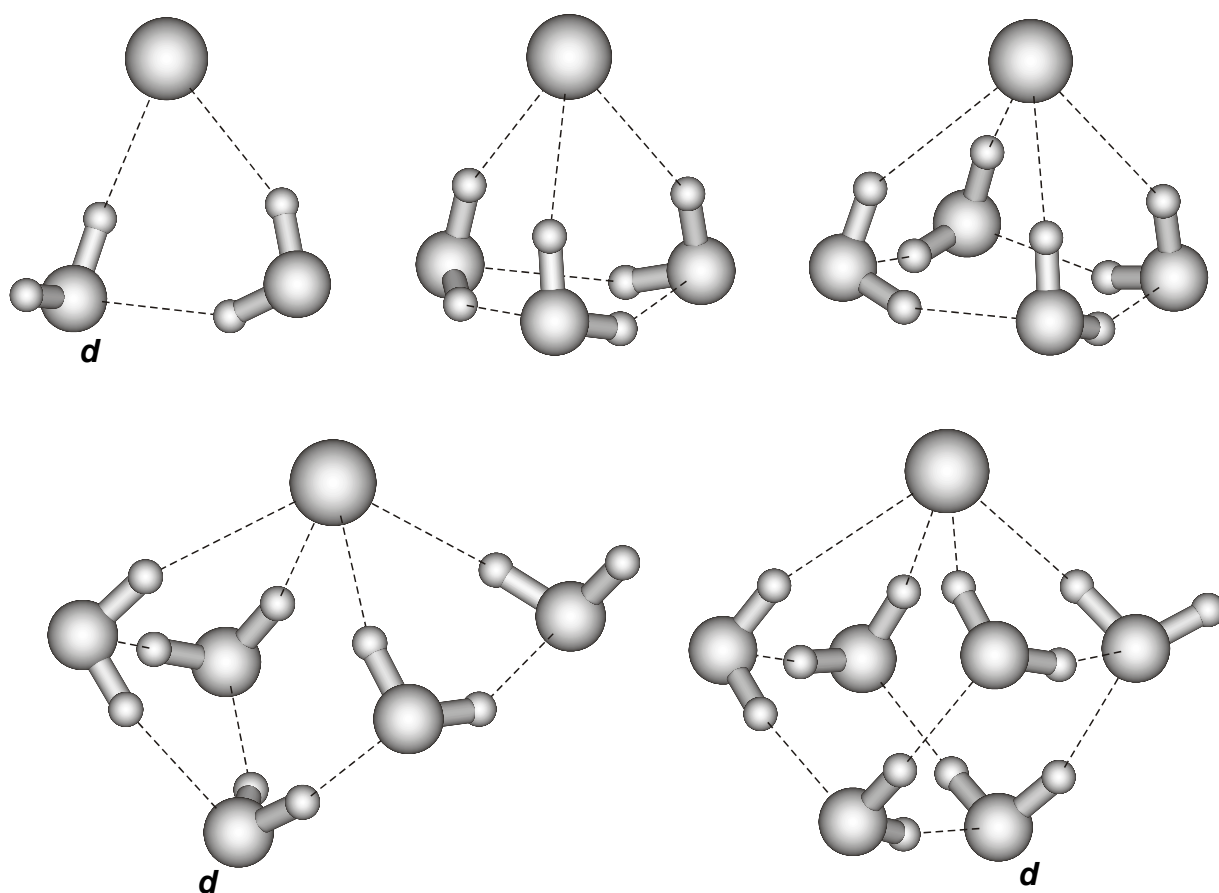
3.1.3 Mikrosolvatacja anionów halogenów na przykładzie anionu chloru.¹⁴

Jak wspomniano na wstępie tego rozdziału proces hydratacji anionów halogenów w fazie gazowej przebiega w sposób raczej szczególny. Pomimo, że wiązanie wodorowe utworzone pomiędzy jonem a cząsteczką wody jest wyraźnie silniejsze niż tych powstających pomiędzy dwiema cząsteczkami wody (w przypadku anionu chloru blisko trzykrotnie), jon utrzymuje się na powierzchni rozbudowywanego klastra. Proces ten prześledzono szczegółowo w przypadku mikrosolvatacji anionu chloru.¹⁴

W momencie, kiedy wspomniane badania były przeprowadzane wyniki obliczeń ab-initio otrzymane na poziomie metod uwzględniających korelację były dostępne jedynie dla mniejszych kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ $n=1-4$.²⁸² Większe kompleksy ($n=5,6$) były przedmiotem badań jedynie na poziomie metody pola samouzgodnionego (SCF),²⁶⁹ a płynące z nich przewidywania strukturalne pozostawały w niezgodności z dostępnymi widmami w podczerwieni kompleksów

uzyskanymi techniką IRPD.²⁹⁶ Z drugiej strony dostępne wówczas wyniki licznych symulacji metodami dynamiki molekularnej (MD) dla tego typu kompleksów^{255,259,265,267,270,283,291} dość silnie zależały od rodzaju zastosowanego potencjału.²⁹¹ Główną motywacją przeprowadzenia tych badań było prześledzenie zmian w naturze oddziaływania hydratowanego anionu z otoczeniem w miarę rozbudowywania powłoki solwatacyjnej jak również wpływ solwatacji na wartość energii wiązania elektronu w kompleksie.

Zlokalizowane struktury kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=1-6$) przedstawiono schematycznie na Rys. 3.7. W przypadku mniejszych kompleksów ($n=1-4$) otrzymane struktury zbliżone były do tych opublikowanych wcześniej przez Xantheasa,²⁸² jak również otrzymanych w optymalizacji na poziomie metody SCF.²⁶⁹ Kompleksy dla $n=3,4$ w swej optymalnej równowagowej geometrii tworzą piramidalne struktury (o symetrii odpowiednio C_3 i C_4), w których jon oddziałuje przez wiązania wodorowe z pierścieniem cząsteczek wody. Wprawdzie struktury te nie tłumaczą obserwowanych w widmach IRPD zarejestrowanych przez Choi i wsp.²⁹⁶ pasm, które przypisane zostały wolnym grupom $O-H$, to wynika to raczej ze stosunkowo wysokiej temperatury kompleksów, dla których widma te zarejestrowano.^{296,319} Potwierdziły to zresztą zarejestrowane później przez Ayotte i wsp. widma IRPD w „matrycach” argonowych, potwierdzające utworzenie piramidalnej struktury dla bardziej wychłodzonych przez odparowanie argonu kompleksów $X^-(H_2O)_3$.³⁰⁶ W przypadku większych kompleksów z pięcioma i sześcioma cząsteczkami wody zarejestrowane widma IRPD są dużo słabiej rozdzielone i nie prowadzą do tak oczywistych wniosków jak ma to miejsce dla mniejszych układów.²⁹⁶ W przypadku kompleksu dla $n=5$ widmo zdominowane jest przez silne pasmo absorpcyjne w szerokim zakresie od 3100 do 3750 cm^{-1} przypominające widma dużych obojętnych klasterów wody,^{378,379} czy też widmo absorpcyjne ciekłej wody w tym zakresie.²⁹⁸ Struktura tego pasma pozwala jednak stwierdzić obecność pików pochodzących od wolnych grup $O-H$. Dla znalezionej w obliczeniach preferowanej energetycznie geometrii równowagowej kompleksu $Cl^-(H_2O)_5$ z jedną cząsteczką wody przyłączoną do grupy cząsteczek oddziałujących bezpośrednio z anionem chloru, obecna jest niezwiązana grupa $O-H$, co pozostaje w zgodzie z wnioskami eksperymentalnymi.

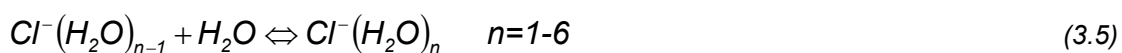


Rys. 3.7 Struktury kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ dla $n=2-6$, odpowiadające preferowanemu energetycznie rozbudowywaniu powłoki solwatacyjnej. W przypadku asymetrycznych kompleksów literą „d” zaznaczono kolejno przyłączone cząsteczki wody.

Jak już wspomniano widma Choi i wsp. odpowiadają kompleksom o dość wysokiej temperaturze drgań i obserwowane pasma mogą wynikać z obecności mniej stabilnych energetycznie izomerów. Jednak również w przypadku lepiej rozdzielonych widm IRPD kompleksów z anionem jodu,²⁹⁸ obecność drgań wolnych grup *O-H* stwierdzić można jedynie dla kompleksów $n=1,2,5,6$, co zgodne jest z przewidzianym tu preferowanym energetycznie procesem mikrosolvatacji anionu chloru. Potwierdziły to również późniejsze bardziej systematyczne obliczenia ab-initio klasterów wody z anionami fluorowców,^{319,326} dla których wśród 50 struktur zlokalizowanych na powierzchni energii potencjalnej kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ $n=1-6$ najbardziej stabilne energetycznie odpowiadały tym przedstawionym na Rys. 3.7.

Preferowane energetycznie kompleksy stabilizowane są przez sieć wiązań wodorowych (zaznaczonych na rysunku liniami przerywanymi), tworzących się pomiędzy jonem i cząsteczkami wody, jak i pomiędzy samymi cząsteczkami wody. W istocie wszystkie znalezione geometrie kompleksów odpowiadają takiemu układowi cząsteczek wody, dla którego utworzonych zostaje możliwie najwięcej wiązań wodorowych, przy jednoczesnym zachowaniu możliwie zwartej struktury. Zlokalizowane struktury są również świadectwem zachodzenia konkurencyjnych procesów solwatacji jonu i asocjacji cząsteczek wody. Szacunkowe obliczenia uwzględniające wyznaczone doświadczalnie entalpie tworzenia dimeru wody³⁸⁰ i kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=1-4$)²⁵¹ oraz liczbę powstałych jonowych i molekularnych wiązań wodorowych (Rys. 3.7), przy dodatkowym założeniu addytywności oddziaływań, przewidują systematyczny spadek siły jonowych wiązań wodorowych wraz ze wzrostem rozmiaru kompleksu (0.64, 0.48, 0.34 oraz 0.31 eV odpowiednio dla $n=1-4$). Wartości otrzymane w obliczeniach *ab-initio* z energii oddziaływania anionu z rozbudowywaną powłoką solwatacyjną, zakładając równocześnieść wiązań, uwidaczniają ten sam choć nieco słabszy trend spadkowy i wynoszą odpowiednio 0.63, 0.60, 0.56 oraz 0.51 eV. Powoduje to, że począwszy od kompleksu $Cl^-(H_2O)_5$ bardziej korzystna energetycznie staje się asocjacja kolejnych cząsteczek z rozbudowywanym klasterem wody niż utworzenie wiązania wodorowego z anionem.

Wyznaczone w obliczeniach *ab-initio* konsekwentne entalpie i entropie kompleksowania jak również wyznaczone z równowag reakcji (3.5) w fazie gazowej wartości eksperymentalne zamieszczono w Tab. 3.7, wraz z odpowiadającymi im energiami dysocjacji.



Eksperymentalne wartości D_0 oszacowano podobnie jak w przypadku omawianych wcześniej dimerów z doświadczalnych entalpii tworzenia kompleksów.²⁵¹ Zgodność otrzymanych rezultatów z danymi eksperymentalnymi jest bardzo dobra dla najmniejszych kompleksów, pogarsza się jednak wraz ze wzrostem rozmiaru kompleksu.

Tab. 3.7 Teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia dla reakcji (3.5). W nawiasach podano skorygowane o błąd BSSE energie oddziaływania $-\Delta E^{MP2}$ kolejno przyłączanych cząsteczek wody z resztą kompleksu. Podkreślone wartości wyznaczono korzystając z odpowiednich poprawek otrzymanych na poziomie metody B3LYP/6-31G(d,p). Cytowane dane doświadczalne: (a) oszacowane na podstawie eksperymentalnych wartości $-\Delta H_{n-1,n}^0$ z pracy [251], (b) różnicowe stabilizacje wyznaczone z przesunięć pików obserwowanych w widmach PES [271] (c) praca [251], błędy pomiaru entalpii i entropii wynoszą odpowiednio ± 0.026 eV i ± 0.2 cal·mol⁻¹·K⁻¹. Energie i entalpie podane zostały w eV, entropie w cal·mol⁻¹·K⁻¹.

N	D_e	D_0			$-\Delta H_{n-1,n}^0$		$-\Delta S_{n-1,n}^0$	
	MP2	MP2	Eksp. ^a	Eksp. ^b	MP2	Eksp. ^c	MP2	Eksp. ^c
1	0.681 (0.632)	0.632	0.600	0.76	0.669	0.637	19.6	19.7
2	0.728 (0.632)	0.613	0.528	0.60	0.649	0.564	29.4	21.4
3	0.806 (0.687)	0.670	0.469	0.53	0.713	0.512	34.3	22.3
4	0.745 (0.711)	0.609	0.420	0.42	0.649	0.460	32.8	22.7
5	0.573 (0.718)	<u>0.437</u>	<u>0.377</u>	0.29	<u>0.472</u>	0.412	<u>32.0</u>	21.7
6	0.877 (0.766)	<u>0.738</u>	<u>0.326</u>	0.37	<u>0.793</u>	0.382	<u>38.9</u>	21.2

Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że wyniki doświadczalne otrzymane zostały techniką HPMS z nachyleń i przesunięć krzywych van't Hoffa zarejestrowanych w dość szerokim zakresie temperatur (220-500 K) i ciśnień (0.1-1000 Tr). Stąd zmierzone wartości uwzględniają najprawdopodobniej efekt uśrednienia po wielu możliwych do zrealizowania izomerach strukturalnych. Tłumaczyłoby to fakt rosnących wraz z rozmiarem kompleksu rozbieżności w obliczonych i zmierzonych wartościach, wzrostem liczby izomerów strukturalnych (2, 5, 5, 8, 12 i 18 odpowiednio dla $n=1-6$).^{319,326} Za taką interpretacją przemawia również fakt dużo lepszej zgodności pomiędzy trendami w zmianach wyznaczonych *ab-initio* wartości D_0 z tymi zachodzącymi w różnicowych energiach stabilizacji kompleksów, pochodzącymi z pomiarów PES, jako że te ostatnie odpowiadają kompleksom o niewielkiej temperaturze drgań.

Pewnego komentarza wymagają podane w nawiasach w kolumnie D_e wartości energii oddziaływania $-\Delta E^{MP2}$ kolejno przyłączonej cząsteczki wody z

resztą kompleksu. Obserwowane różnice wynikają zarówno z korekcji błędu superpozycji bazy funkcyjnej w wartościach $-\Delta E^{MP2}$, jak również z uwzględnionego w wartościach D_e efektu energetycznego strukturalnej deformacji kompleksu pod wpływem asocjacji cząsteczki wody. W przypadku mniejszych kompleksów, dla których wspomniana deformacja jest nieznaczna, wartości energii oddziaływania bliskie są zapewne skorygowanym o BSSE wartościom D_e .

Interpretacja widm fotoelektronowych systematycznie rozbudowywanych kompleksów anionowych bazuje na założeniu, że obserwowane maksima pików odpowiadają wertykalnej energii wiązania (oderwania) elektronu w kompleksie. Poszerzenie pasm wynika tak z różnic w geometrii jonowych i molekularnych kompleksów powstałych po oderwaniu elektronu, jak i z sygnałów od różnych izomerów strukturalnych. Obserwowane powiększające się poszerzenia pików pozostają w zgodzie ze zwiększającą się liczbą izomerów strukturalnych. Wartości VDE obliczone dla zlokalizowanych w tej pracy izomerów bardzo dobrze korelują z wartościami eksperymentalnymi, co raz jeszcze potwierdza poprawność przewidzianych geometrii stanu podstawowego kompleksów.

Tab. 3.8 Teoretyczne i eksperymentalne wartości wertykalnych energii oderwania elektronu (VDE) od badanych kompleksów anionowych. Dane eksperymentalne zaczerpnięte zostały z pracy [271], błąd pomiaru wynosi ± 0.003 eV. Wszystkie wartości podane zostały w eV.

Kompleks	Wertykalna energia oderwania elektronu	
	MP2	Eksp.
CF^-	3.514	3.61
$CF(H_2O)$	4.295	4.37
$CF(H_2O)_2$	4.672	4.97
$CF(H_2O)_3$	5.083	5.50
$CF(H_2O)_4$	5.264	5.92
$CF(H_2O)_5$	5.564	6.21
$CF(H_2O)_6$	5.737	6.58

Podobnie jak dla omawianych w poprzednim rozdziale dimerów, oszacowane na podstawie eksperymentalnych wartości entalpii kompleksowania energie dysocjacji kompleksów (D_0) oraz doświadczalne wartości energii oderwania elektronu (VDE) kompleksów wykorzystano w celu wyznaczenia energii

stabilizacji kolejno przyłączanych cząsteczek wody w wertykalnych kompleksach neutralnych. Otrzymane w ten sposób wartości eksperymentalne przewidują systematyczny wzrost stabilizacji kolejno przyłączanych cząsteczek wraz ze wzrostem rozmiaru kompleksu. Wyznaczone teoretycznie konsekwentne energie stabilizacji wykazują ten sam trend, jak również niewielkie różnice w otrzymanych wartościach.

Tab. 3.9 Wartości energii stabilizacji kompleksów neutralnych oszacowane na podstawie danych eksperymentalnych. Przedziały ufności otrzymano jako sumę błędów pomiaru wykorzystanych wielkości eksperymentalnych. Wszystkie wartości podane zostały w eV.

Kompleks	MP2	Eksp.
Cl (H ₂ O)	-0.192	-0.160 ± 0.056
Cl (H ₂ O) ₂	0.029	-0.072 ± 0.056
Cl (H ₂ O) ₃	0.049	-0.061 ± 0.056
Cl (H ₂ O) ₄	0.184	0.000 ± 0.056

Pomimo wyraźnych różnic w orientacji i usytuowaniu kolejno przyłączanych cząsteczek w rozbudowywanym klasterze ich całkowita energia oddziaływania z pozostałą częścią kompleksu, obliczona na poziomie metody Hartree-Fock'a, zmienia się stosunkowo nieznacznie (Tab. 3.10).

Tab. 3.10 Wariacyjno-perturbacyjna dekompozycja energii oddziaływania kolejno przyłączanych cząsteczek wody z resztą kompleksu. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.

Struktura Kompleksu	ΔE^{HL}	$\epsilon_{el}^{(10)}$	ϵ_{ex}^{HL}	ΔE_{del}^{HF}	ΔE^{HF}	$\epsilon_{disp}^{(20)}$	$\Delta E_{MP}^{(2)}$	ΔE^{MP2}
Cl(H ₂ O)	-4.40	-20.06	15.66	-8.03	-12.42	-4.81	-2.15	-14.57
Cl(H ₂ O) ₂	-7.06	-21.28	14.21	-5.26	-12.34	-4.87	-2.24	-14.57
Cl(H ₂ O) ₃	-4.22	-28.11	23.89	-7.93	-12.15	-8.44	-3.69	-15.84
Cl(H ₂ O) ₄	-2.79	-30.86	28.09	-9.57	-12.36	-9.59	-4.04	-16.40
Cl(H ₂ O) ₅	-1.96	-32.33	30.37	-10.33	-12.29	-9.45	-4.27	-16.56
Cl(H ₂ O) ₆	-0.85	-35.12	34.27	-12.34	-13.19	-8.58	-4.47	-17.66

Dekompozycja energii oddziaływania wykazuje systematyczny wzrost bezwzględnych wartości wszystkich składowych. W prędkości tego wzrostu dla różnych składowych zauważyć można jednak subtelne różnice powodujące wzrost

udziału oddziaływań indukcyjnych w całkowitej stabilizacji, o czym świadczą zmiany w stosunku wartości składowych ΔE^{HL} i ΔE_{del}^{HF} . Jedynym wyjątkiem jest tutaj oddziaływanie drugiej przyłączonej cząsteczki w kompleksie $Cl^-(H_2O)_2$, dla której występuje niewielki spadek wartości składowej wymiennej i delokalizacyjnej kompensowany jednak przez wzrost stabilizacji od pozostałych składowych. Stosunkowo niewielkie zmiany w wartości oddziaływania ΔE^{HF} powodują, że obserwowany wzrost stabilizacji kolejno przyłączanych cząsteczek w kompleksie wywołany jest efektami korelacyjnymi zdominowanymi przez oddziaływania dyspersyjne.

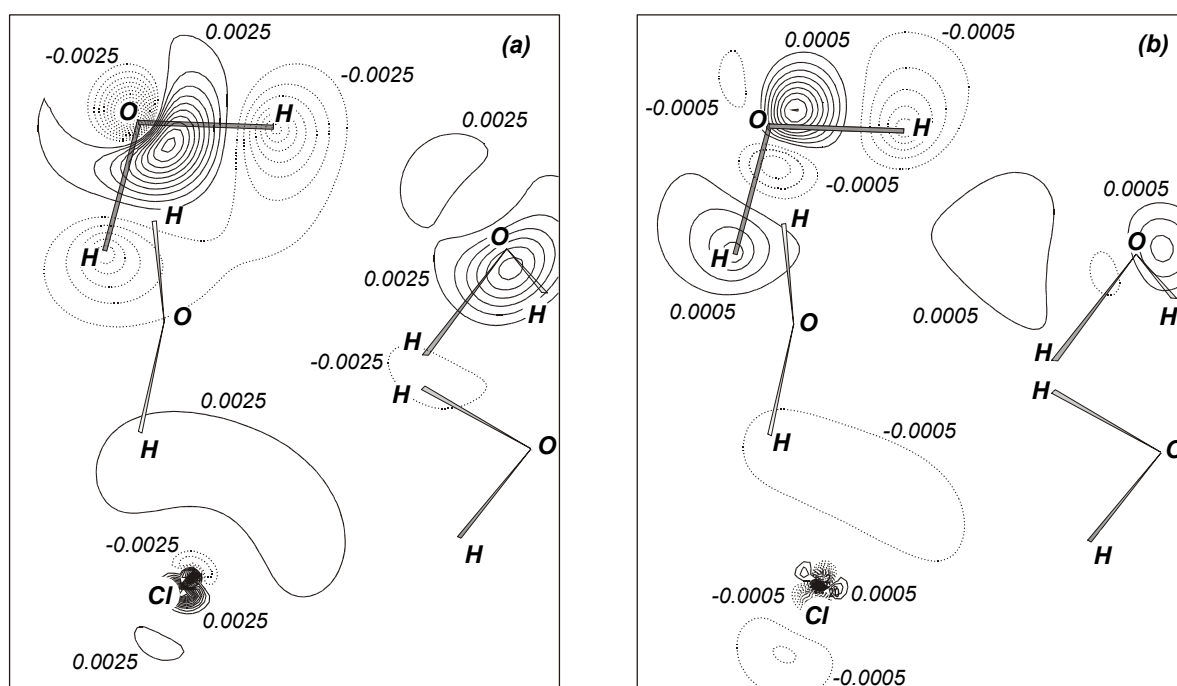
Interesujących informacji dostarcza również analiza oddziaływań wielociałowych w badanych kompleksach. Analizę taką przeprowadzono dla kompleksów $Cl^-(H_2O)_n$ $n=1-5$. Jej wyniki zebrane w Tab. 3.11 wskazują na dużą addytywność oddziaływań. Niewielką korektę wprowadzają destabilizujące trzyciałowe składowe $\Delta E_{del,3}^{HF}$ i $\Delta E_{MP,3}^{(2)}$ kompensowane częściowo przez stabilizację od trzyciałowych efektów wymiennych $\epsilon_{ex,3}^{HL}$. Składowe nieaddytywne wyższych rzędów nie wprowadzają istotnych zmian w tym obrazie. Fakt destabilizacji pochodzącej od oddziaływań nieaddytywnych jest interesujący z uwagi na dokładnie przeciwny efekt występujący w cyklicznych klasterach cząsteczek wody.³⁸¹⁻³⁸³ Jako że głównym źródłem obserwowanej destabilizacji są trzyciałowe oddziaływania delokalizacyjne $\Delta E_{del,3}^{HF}$, efekt ten powinien mieć swoje odzwierciedlenie w zmianach gęstości ładunku wywołanych oddziaływaniami trzyciałowymi.

Stosując procedurę opisaną w rozdziale 2.4.1 sporządzono przekroje całkowitej i trzyciałowej różnicowej gęstości elektronowej w kompleksie $Cl^-(H_2O)_4$ (Rys. 3.8). Całkowita różnicowa gęstość elektronowa uwidacznia typowe zmiany w rozkładzie ładunku wywołane utworzeniem jonowych i molekularnych wiązań wodorowych, obserwowane wcześniej dla dimerów. Widoczne na przekroju zmiany wywołane oddziaływaniami trzyciałowymi ΔE_3^{HF} w przypadku molekularnych wiązań wodorowych zbliżone są kształtem do tych obserwowanych dla sumarycznego efektu (pochodzącego głównie od oddziaływań addytywnych). Jednak w wypadku jonowych wiązań wodorowych wpływają one na ich osłabienie,

przewidziane wcześniej na bazie szacunkowych obliczeń na podstawie danych doświadczalnych i wyników obliczeń *ab-initio*.

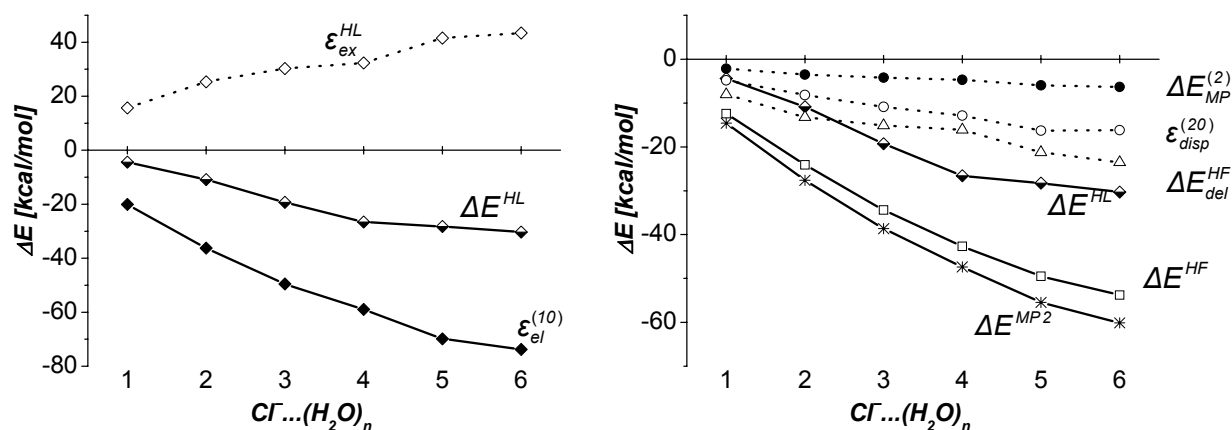
Tab. 3.11 Analiza oddziaływań wielociałowych w badanych kompleksach przy wykorzystaniu wariacyjno-perturbacyjnej dekompozycji energii oddziaływania. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.

Składowa energii oddziaływania	Kompleks			
	$C\Gamma(H_2O)_2$	$C\Gamma(H_2O)_3$	$C\Gamma(H_2O)_4$	$C\Gamma(H_2O)_5$
$\epsilon_{el}^{(10)}$	-42.26	-68.79	-93.34	-107.68
$\epsilon_{el,DMA}^{(1)}$	-35.63	-55.34	-64.83	-88.22
$\epsilon_{el,PEN}^{(1)}$	-6.63	-13.45	-28.51	-19.46
$\epsilon_{ex,2}^{HL}$	32.49	53.18	75.42	88.35
$\epsilon_{ex,3}^{HL}$	-0.36	-1.11	-1.70	-1.66
$\epsilon_{ex,4}^{HL}$		0.05	0.07	0.09
$\epsilon_{ex,5}^{HL}$			-0.01	0.00
$\epsilon_{ex,6}^{HL}$				0.00
$\Delta E_{del,2}^{HF}$	-14.88	-20.80	-28.32	-35.38
$\Delta E_{del,3}^{HF}$	0.82	1.75	2.28	3.65
$\Delta E_{del,4}^{HF}$		-0.05	-0.46	-0.06
$\Delta E_{del,5}^{HF}$			0.04	-0.03
$\Delta E_{del,6}^{HF}$				0.00
ΔE^{HF}	-24.19	-35.76	-46.02	-52.72
$\Delta E_{MP,2}^{(2)}$	-4.72	-8.00	-11.03	-13.83
$\Delta E_{MP,3}^{(2)}$	0.11	0.26	0.53	0.66
$\Delta E_{MP,4}^{(2)}$		-0.02	-0.11	-0.05
$\Delta E_{MP,5}^{(2)}$			0.01	0.00
$\Delta E_{MP,6}^{(2)}$				0.00
ΔE^{MP2}	-28.79	-43.52	-56.61	-65.94
ΔE_2^{MP2}	-29.37	-44.40	-57.27	-68.54
ΔE_3^{MP2}	0.57	0.91	1.11	2.64
ΔE_4^{MP2}		-0.02	-0.50	-0.02
ΔE_5^{MP2}			0.05	-0.03
ΔE_6^{MP2}				0.00



Rys. 3.8 Przekroje całkowitej (a) i trzyciałowej (b) różnicowej gęstości elektronowej wykreślone dla kompleksu $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_4$. Przekroju dokonano w płaszczyźnie utworzonej przez jedną z cząsteczek wody i atom chloru. Zaznaczone wartości konturów (w jednostkach elektron/bohr³) definiują jednocześnie krok przyjęty w celu ich wykreślenia.

Mikroskopowa natura procesu solwatacji jonu zależy silnie od jego oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika w bezpośrednim otoczeniu. Z tego względu interesujące jest prześledzenie zmian w komponentach tego oddziaływania w miarę jak rozbudowywana jest powłoka solwatacyjna. Ewolucja komponentów oddziaływania jonu przedstawiona została na Rys. 3.9. Całkowita energia oddziaływania zdominowana jest przez oddziaływania elektrostatyczne, które bardzo dobrze oddają obserwowany dla niej trend zmian. Asocjacja pierwszych czterech cząsteczek wody związanych bezpośrednio z anionem najsilniej wpływa na jego oddziaływanie z powiększającą się powłoką solwatacyjną. Widoczne na wykresie monotoniczne zmiany wskazują na stopniowe nasycanie się wartości wszystkich składowych. Wyraźny jest również kontrast w zmianach wywołanych związaniem cząsteczek w pierwszej i drugiej powłoce solwatacyjnej.



Rys. 3.9 Zmiany w wartości składowych energii oddziaływania jonu z rozbudowywaną powłoką solwatacyjną.

3.1.4 Wnioski.

Anionowe kompleksy chlorowców z cząsteczką wody stabilizowane są w swej równowagowej geometrii przez silne wiązanie wodorowe. W miarę powiększania rozmiaru jonu odpychanie walencyjne powoduje powiększenie odległości międzycząsteczkowej i związane z tym osłabienie siły wiązania oraz zmniejszenie bariery energetycznej dla wymiany związanych protonów.

Oderwanie elektronu od kompleksu jonowego prowadzi do gwałtownego osłabienia wiązania wodorowego i związanych z tym zmian strukturalnych widocznych w zwiększającej się odległości międzycząsteczkowej oraz obserwowanej również eksperymentalnie izomerii orientacyjnej cis-trans cząsteczki wody. W sprzyjających okolicznościach wzbudzenie termiczne kompleksu prowadzić może do izomeryzacji przez stan przejściowy o symetrii C_{2V} do preferowanej energetycznie struktury kompleksu van der Waalsa stabilizowanego przez oddziaływania polaryzacyjne (indukcyjne i dyspersyjne).

Dalsza mikrosolvatacja anionu wywołuje istotne zmiany w naturze oddziaływania asocjowanych cząsteczek z kompleksem związane ze zwiększającym się systematycznie udziałem oddziaływań polaryzacyjnych. Pomimo tego efektu całkowite oddziaływanie anionu z rozbudowywaną powłoką solwatacyjną zdominowane jest wyraźnie przez oddziaływania elektrostatyczne.

Ciekawych wniosków dostarcza analiza oddziaływań nieaddytywnych w badanych kompleksach anionowych. Wykazała ona zaskakująco dużą

addytywność oddziaływań niezależnie od rozmiaru kompleksu. Pomimo, że struktura rozbudowywanej powłoki solwatacyjnej przypomina te obserwowane dla neutralnych klasterów wody, to zmiana orientacji cząsteczek wody związana z utworzeniem wiązań wodorowych z hydratowanym anionem powoduje zanik silnej kooperatywności występującej w klasterach wody i pojawienie się destabilizacji wynikającej głównie z nieaddytywności efektów kwantowej indukcji $\Delta E_{del,3}^{HF}$.

3.2 POWŁOKOWA STRUKTURA KLASTERÓW Z KATIONEM METYLOWYM.

W chemii węglowodorów ważną grupę reakcji stanowią katalizowane kwasowo procesy addycji elektrofilowej oraz elektrofilowej substytucji aromatycznej zachodzące z udziałem karbokationów na pośrednich etapach reakcji.³⁸⁴⁻³⁸⁶ Jednym z najważniejszych podstawników elektrofilowych jest kation metylowy będący najprostszym i zarazem najmniej trwałym z karbokationów. Był on częstym przedmiotem badań eksperymentalnych jak i teoretycznych z uwagi na jego ogromne znaczenie w chemii organicznej, biologii, astrofizyce czy też fizykochemii atmosfery.^{43,387-390} Wiele uwagi poświęcono oddziaływaniom kationu metylowego z prostymi zamkniętopowłokowymi cząsteczkami (H_2 , N_2 , CO , H_2O , NH_3 , HF)^{17,391-395} oraz atomami gazów szlachetnych,^{18,396-401} ze względu na zainteresowania podstawowe związane z mikroskopowym mechanizmem procesu solwatacji, a w wypadku tych ostatnich również z uwagi na duże znaczenie tego typu układów w fizyce plazmy i wyładowań.

Powszechnie wiadomo, że kation metylowy może reagować nawet z nasyconymi węglowodorami.^{397,402} Jednakże, jak wykazały przeprowadzone w ostatnich latach pomiary przeprowadzone techniką IRPD, kation metylowy może tworzyć bardzo silne połączenia nawet z atomami gazów szlachetnych, włączając atomy helu, neonu i argonu.^{20,396-400} Połączenia takie charakteryzują nieoczekiwanie wysokie energie dysocjacji, rosnące wraz z rozmiarem atomu i wynoszące 2.0, 2.7 oraz 12.9 kcal/mol odpowiednio dla He, Ne i Ar. Dalszy systematyczny wzrost siły wiązania kationu z większymi atomami kryptonu i ksenonu (odpowiednio 47.7 oraz 55.2 kcal/mol),^{403,404} jak również w przypadku połączeń ze wspomnianymi wcześniej zamkniętopowłokowymi cząsteczkami,^{17,391-395} pozwala mówić o kowalencyjnej naturze oddziaływania w tych układach. Natomiast stabilizacja kolejno przyłączanych do układu cząsteczek (atomów) jest już dużo mniejsza.

Kompleksy będące przedmiotem badań w tym rozdziale są modelowymi układami pozwalającymi na prześledzenie natury procesu solwatacji w jego początkowych stadiach. Jednak właśnie z uwagi na bardzo słabe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami solwenta, którymi w tym wypadku są cząsteczki H_2 i atomy argonu, układy te w sposób istotny różnią się od opisanych w poprzednim

rozdziale hydratowanych anionów halogenów. W przypadku kompleksów anionów chlorowców z cząsteczkami wody obserwowany proces mikrosolvatacji polegał na rozbudowywaniu silnie zasocjowanej powłoki solwatacyjnej. Ponad 70 razy słabsze oddziaływania w równowagowej geometrii dimeru $(H_2)_2$ (empiryczna wartość D_e wynosi 0.069 kcal/mol)⁴⁰⁵ powodują, że prześladowany tu proces mikrosolvatacji kationu $CH_3N_2^+$ cząsteczkami wodoru jest zdeterminowany przez ich oddziaływanie z centralnym jonem, oraz symetrię generowanego przez nie pola. Podobny efekt obserwowany jest również dla kompleksów z atomami argonu, aczkolwiek silniejsze oddziaływania pomiędzy atomami argonu nie pozostają bez wpływu na preferowaną energetycznie strukturę kompleksów. Wcześniejsze teoretyczne badania nad tego typu układami sugerowały,⁴⁰⁶⁻⁴¹⁰ że systematyczne rozbudowywanie klastra przypomina wypełnianie przez kolejno przyłączane cząsteczki powłok o wyraźnie określonej strukturze, która właściwie nie zależy od samych cząsteczek solwenta.

3.2.1 Szczegóły obliczeń.

W obliczeniach ab-initio kompleksów kationu metylowego z argonem zastosowano atomową bazę funkcyjną typu 6-31+G(d,p)^{370,371} oraz będącą jej systematycznym rozszerzeniem bazę 6-311++G(2df,2pd),⁴¹¹⁻⁴¹⁴ oznaczane dalej odpowiednio jako bazy A i B. W przypadku kompleksów $CH_3N_2^+(H_2)_n$, $n=1-9$ po wstępnych obliczeniach zdecydowano się na wykorzystanie nieco mniejszej bazy typu 6-311G(d,p).⁴¹¹⁻⁴¹⁴

Geometrie kompleksów otrzymano przez optymalizację wszystkich parametrów strukturalnych na poziomie metody rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2)^{210,359} przy wykorzystaniu analitycznych gradientów.³⁶⁰ Proces optymalizacji przeprowadzono dla możliwie dużej liczby początkowych wariantów strukturalnych, przy czym nie nakładano na układ żadnych dodatkowych ograniczeń wynikających z symetrii. Ponadto dla tak otrzymanych struktur kompleksów $CH_3^+Ar_n$ wykonano dodatkowo obliczenia metodą kwadratowego oddziaływania konfiguracji (ang. *quadratic configuration*

interaction, QCI)^a w wariacie QCISD(T),⁴¹⁵ której rezultaty w badanych układach nie powinny odbiegać od otrzymanych stosowaną w poprzednim rozdziale metodą CCSD(T).⁴¹⁶ W obliczeniach metodami rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta i QCI nie uwzględniano elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych, za wyjątkiem kompleksów $CH_3N_2^+(H_2)_n$, dla których wszystkie elektrony były skorelowane.

Obliczone wartości energii dysocjacji (D_e) poprawione zostały w obliczeniach kompleksów z atomami argonu o wyliczone na poziomie metody MP2 wartości energii drgań zerowych (D_0). Dla kompleksów z cząsteczkami wodoru z uwagi na dużą anharmoniczność drgań rozciągających $H-H$ podane zostały jedynie wartości D_e . W obliczeniach wartości częstości drgań oraz funkcji termodynamicznych zastosowano przybliżenia gazu doskonałego, sztywnego rotatora oraz oscylatora harmonicznego zakładając warunki normalne.³⁶⁷ Zaprezentowana analiza natury oddziaływań w badanych kompleksach została przeprowadzona przy zastosowaniu opisanych uprzednio w rozdziale 2.4 wariacyjno-perturbacyjnej dekompozycji energii oddziaływania oraz analizy gęstości różnicowych.

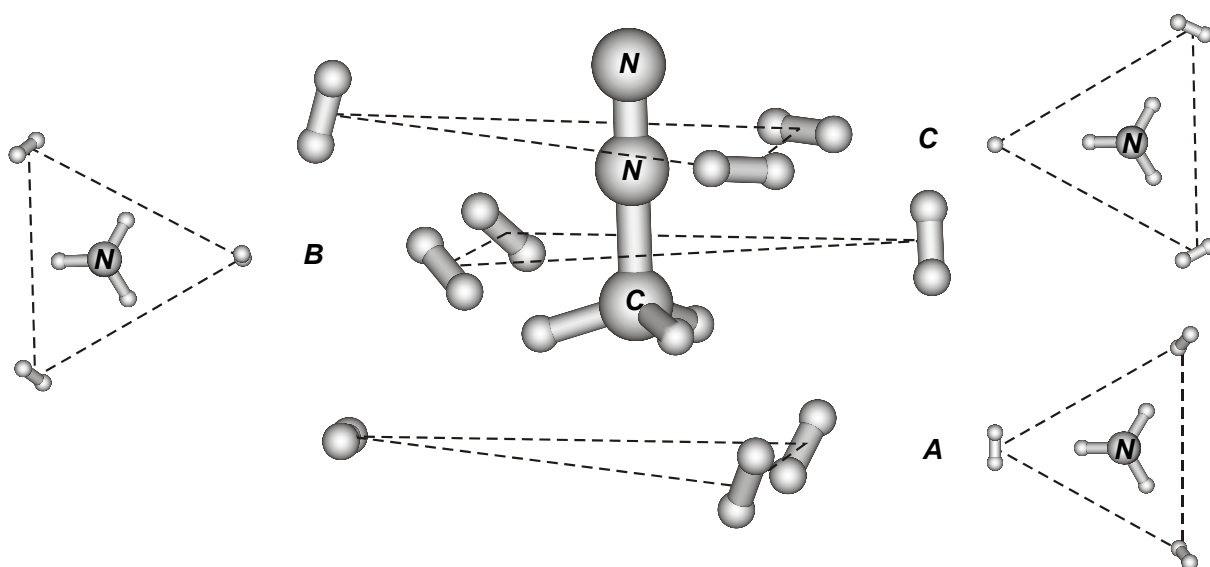
3.2.2 Powłokowa struktura klasterów?¹⁷

Dostępne wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych kompleksów kationu metylowego z cząsteczkami wodoru sugerowały, że proces mikrosolvatacji w tych układach przypomina zapełnianie powłok o wyraźnie określonej strukturze.^{26,408,417-422} Zjawisko to było głównym przedmiotem badań teoretycznych zbliżonych kompleksów $CH_3N_2^+(H_2)_n$ $n=1-9$, wyniki których prezentowane są w tym rozdziale. Pomimo braku wyników eksperymentalnych dla tych układów, ich wybór podyktowany był potencjalnie złożoną strukturą powłok, co sugerować mogły dostępne wyniki badań w analogicznych klasterach $H^+(H_2)_n$ i $H^+N_2(H_2)_n$ oraz $CF_3N_2^+(N_2)_n$.⁴²³⁻⁴²⁶ Ponadto duża zgodność wyników *ab-initio* otrzymanych przy zastosowaniu identycznej procedury obliczeniowej w poprzednio badanych układach z rezultatami empirycznymi,⁴⁰⁷⁻⁴⁰⁹ pozwala

^a Autorowi nie udało się odnaleźć w polskojęzycznej literaturze propozycji tłumaczenia nazwy tej metody. Angielski wyraz *quadratic* w tym kontekście można by przetłumaczyć również jako „drugiego rzędu”.

spodziewać się otrzymania podobnej jakości rezultatów dla badanych tu kompleksów.

Reakcja cząsteczki azotu z kationem metyłu prowadzi do utworzenia silnie związanego układu $CH_3N_2^+$ o symetrii C_{3V} i strukturze bardzo zbliżonej do izoelektronowego acetonitrylu CH_3CN .⁴²⁷ Utworzenie silnego kowalencyjnego wiązania o energii dysocjacji 67.5 kcal/mol pomiędzy kationem metyłu i cząsteczką azotu powoduje, że struktura kationu $CH_3N_2^+$ pozostaje praktycznie niezmienną pod wpływem kompleksowania cząsteczek wodoru. Zgodnie z przewidywaniami zlokalizowane geometrie kompleksów pozwalają wyróżnić trzy powłoki o jasno określonej strukturze, z których każda pomieścić może maksymalnie trzy cząsteczki wodoru.



Rys. 3.10 Powłokowa struktura kompleksów powstających w procesie mikrosolvatacji kationu $CH_3N_2^+$ cząsteczkami wodoru na przykładzie największego badanego układu z dziewięcioma cząsteczkami. Liniami przerywanymi połączono cząsteczki przypisane arbitralnie do tej samej powłoki.

Z uwagi na niewielkie różnice energetyczne mogą one być wypełniane cząsteczkami wodoru w zasadzie niezależnie. Powłokowa struktura kompleksów przedstawiona została na Rys. 3.10 na przykładzie największego badanego układu $CH_3N_2^+(H_2)_9$. Przedstawione na rysunku przypisanie cząsteczek do trzech

różnych powłok A, B, C wydawać by się mogło dość arbitralne. Jeśli jednak hipoteza powłokowej struktury jest prawdziwa, to spełnionych powinno być kilka warunków. Przede wszystkim cząsteczki znajdujące się w tej samej powłoce powinny mieć zbliżone właściwości. Pomiedzy powłokami powinny występować również zauważalne różnice w tychże właściwościach. Struktura powłok nie powinna także ulegać wyraźnym zmianom w procesie mikrosolvatacji. Wreszcie dla tej samej liczby przyłączonych cząsteczek powinna występować możliwość realizacji różnych konfiguracji przy możliwie zachowanej strukturze powłok.

Energie dysocjacji kolejno przyłączanych cząsteczek wodoru oraz całkowite energie stabilizacji kompleksów kationu $CH_3N_2^+$ z cząsteczkami H_2 zebrano w Tab. 3.12. Pomimo że otrzymane wartości są bardzo małe to są one jednak o rząd wielkości silniejsze, niż oddziaływania pomiedzy samymi cząsteczkami wodoru. Wprawdzie błędy wynikające z ograniczeń stosowanych tu metod teoretycznych są zapewne większe niż obserwowane różnice w wartościach D_e , to ich systematyczna natura pozwala na jakościową interpretację nawet tak niewielkich przesunięć. Otrzymane wartości zdają się przemawiać na korzyść przyjętej tu hipotezy powłokowej struktury kompleksów. Szczególnie wyraźne są różnice w wartościach energii stabilizacji cząsteczek w powłoce A i tych związanych w powłokach B i C . Wprawdzie obecność cząsteczek w sąsiednich powłokach wpływa na wartość energii stabilizacji kolejno przyłączanych cząsteczek, to różnice pomiedzy powłokami utrzymują się na mniej więcej tym samym poziomie. Jednak bardziej przekonujący jest już sam fakt zlokalizowania tak wielu struktur odpowiadających lokalnym minimom na powierzchni energii potencjalnej kompleksów, przy czym pozycje zajmowane przez cząsteczki wodoru w układach o bardzo różnych konfiguracjach pozostają w zasadzie bez zmian. Ponadto bardzo niewielkie różnice energetyczne pomiedzy różnymi kompleksami o tym samym rozmiarze sugerują, że prawdopodobieństwo ich utworzenia powinno być zbliżone. Cząsteczki wodoru związane w kompleksie posiadają dość dużą swobodę rotacji, o czym świadczy pokaźna liczba nisko leżących stanów przejściowych zlokalizowanych dla różnych orientacji cząsteczek wodoru względem jonu dla niezmiennego się położenia ich środka masy. Powoduje to, że lokalizacja cząsteczek wodoru w kompleksie nie jest ostro zdefiniowana.

Tab. 3.12 Energie dysocjacji kolejno przyłączanych cząsteczek wodoru oraz całkowite energie dysocjacji wszystkich związanych cząsteczek dla zlokalizowanych struktur kompleksów. Indeks FCP oznaczono kolumny z wartościami skorygowanymi o wyznaczony w procedurze równoważenia bazowego dla równowagowych geometrii błęd superpozycji bazy. Jako oznaczenia konfiguracji kompleksów przyjęto liczbę cząsteczek wodoru związanych w powłokach A, B i C zaznaczonych na Rys. 3.10. Wyłuszczone drukiem zaznaczono przyłączane kolejno cząsteczki. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.

Konf.			D_e^{FCP}		Konf.			D_e^{FCP}	
A	B	C	Kolejna	Całkowita	A	B	C	Kolejna	Całkowita
1	0	0	0.85	0.85	0.71	0.71	0	1	1
2	0	0	0.83	1.68	0.69	1.41	0	1	2
3	0	0	0.83	2.51	0.69	2.10	0	2	2
0	1	0	0.78	0.78	0.67	0.67	0	3	1
0	2	0	0.78	1.59	0.67	1.34	0	3	2
0	3	0	0.78	2.38	0.67	2.03	1	1	2
0	0	1	0.78	0.78	0.69	0.69	1	2	2
0	0	2	0.78	1.55	0.67	1.36	1	3	1
0	0	3	0.76	2.31	0.67	2.03	2	2	1
1	3	0	0.85	3.25	0.71	2.72	2	3	1
2	3	0	0.85	4.10	0.69	3.41	3	3	1
3	3	0	0.85	4.96	0.69	4.08	3	3	2
3	1	0	0.81	3.32	0.67	2.77	3	3	3
3	2	0	0.81	4.13	0.67	3.41			
3	3	0	0.81	4.96	0.65	4.08			

Interesujących informacji dostarcza również analiza częstości drgań rozciągających $H-H$ wyznaczonych dla cząsteczek wodoru związanych w różnych powłokach. Pomimo dużego stopnia anharmoniczności tych drgań⁴¹⁸ wyznaczone tu częstości harmoniczne powinny być obarczone wysoce systematycznymi błędami, szczególnie że porównywane ze sobą wartości odnoszą się do tego samego typu drgań. Okazuje się, że są one bardzo wrażliwe na miejsce związania w kompleksie, a wybrane wartości zebrane w Tab. 3.13 wykazują wyraźne różnice pomiędzy cząsteczkami w powłoce A oraz tymi w powłokach B i C. Wprawdzie, podobnie jak miało to miejsce w wypadku energii stabilizacji, wartości te nie pozostają bez zmian pod wpływem obecności cząsteczek w sąsiednich powłokach, to obserwowane różnice są dość dobrze zachowane.

Tab. 3.13 Harmoniczne częstości drgań rozciągających H-H dla cząsteczek wodoru należących do różnych powłok. Wartości częstości podano w cm^{-1} .

Konf.	Powłoka A			Powłoka B			Powłoka C		
Swobodna cząsteczka wodoru									
4534									
Cząsteczki w wybranych kompleksach									
1 0 0	4503	-	-	-	-	-	-	-	-
2 0 0	4504	4504	-	-	-	-	-	-	-
3 0 0	4504	4504	4504	-	-	-	-	-	-
0 1 0	-	-	-	4515	-	-	-	-	-
0 2 0	-	-	-	4515	4515	-	-	-	-
0 3 0	-	-	-	4515	4515	4515	-	-	-
0 0 1	-	-	-	-	-	-	4512	-	-
0 0 2	-	-	-	-	-	-	4512	4512	-
0 0 3	-	-	-	-	-	-	4512	4512	4512
3 3 1	4506	4507	4510	4515	4515	4516	4518	-	-
3 3 2	4506	4507	4510	4515	4517	4517	4518	4521	-
3 3 3	4506	4510	4510	4517	4517	4517	4519	4519	4521

Wariacyjno-perturbacyjna dekompozycja energii oddziaływania cząsteczek wodoru systematycznie wypełniających zdefiniowane wcześniej powłoki również przemawia na korzyść przyjętej na wstępie hipotezy powłokowej struktury badanych kompleksów. Wartości zebrane w Tab. 3.14 potwierdzają obserwowaną we wcześniejszych rezultatach odrębność właściwości cząsteczek związanych w powłoce A, jak również dostarczają nowych argumentów na rzecz dalszego podziału na powłoki B i C. Wartości składowych elektrostatycznych, których głównym źródłem są oddziaływania kwadrupolowych momentów cząsteczek wodoru z kationem pozostają praktycznie bez zmian bez względu na lokalizację cząsteczek w kompleksie. Głównym źródłem stabilizacji cząsteczek w powłoce A są ograniczone przez zasadę wykluczenia Pauliego oddziaływania indukcyjne zawarte w składowej delokalizacyjnej oraz nieco słabsze oddziaływania korelacyjne $\Delta E_{MP}^{(2)}$. Podobna jest natura oddziaływania również w powłokach B i C, przy czym proporcje zmieniają się na korzyść oddziaływań korelacyjnych. Pomimo, że okupacja sąsiednich powłok powoduje subtelne zmiany w naturze oddziaływań cząsteczek związane ze wzrostem stabilizacji od efektów

korelacyjnych, to różnice w obserwowanych dla różnych powłok wartościach są w dalszym ciągu wyraźnie widoczne.

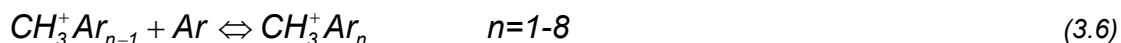
Tab. 3.14 Składowe energii oddziaływania cząsteczek wodoru z pozostałym fragmentem kompleksu dla cząsteczek systematycznie wypełniających powłoki A, B i C (pozostałe powłoki pozostają w tym czasie nieobsadzone) oraz analogiczne wartości wyznaczone dla wszystkich cząsteczek związanych w największym badanym kompleksie. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.

Komponent	Powłoka A			Powłoka B			Powłoka C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kolejno przyłączane cząsteczki wodoru									
ΔE^{HL}	0.25	0.25	0.25	0.18	0.18	0.18	0.00	0.00	0.00
$\epsilon_{el}^{(10)}$	-0.69	-0.67	-0.67	-0.69	-0.69	-0.69	-0.67	-0.67	-0.67
ϵ_{ex}^{HL}	0.95	0.95	0.92	0.88	0.85	0.88	0.67	0.67	0.67
ΔE_{del}^{HF}	-0.65	-0.65	-0.62	-0.42	-0.42	-0.42	-0.37	-0.37	-0.37
ΔE^{HF}	-0.39	-0.37	-0.37	-0.23	-0.23	-0.23	-0.37	-0.37	-0.35
$\Delta E_{MP}^{(2)}$	-0.32	-0.32	-0.32	-0.44	-0.44	-0.44	-0.32	-0.32	-0.32
ΔE^{MP2}	-0.71	-0.69	-0.69	-0.67	-0.67	-0.67	-0.69	-0.67	-0.67
Cząsteczki wodoru w największym badanym kompleksie									
ΔE^{HL}	0.32	0.30	0.30	0.32	0.32	0.32	0.21	0.21	0.21
$\epsilon_{el}^{(10)}$	-0.71	-0.62	-0.62	-0.69	-0.69	-0.58	-0.74	-0.71	-0.46
ϵ_{ex}^{HL}	1.04	0.92	0.92	1.01	1.01	0.90	0.95	0.92	0.67
ΔE_{del}^{HF}	-0.58	-0.51	-0.51	-0.37	-0.37	-0.37	-0.30	-0.30	-0.23
ΔE^{HF}	-0.25	-0.21	-0.21	-0.05	-0.05	-0.05	-0.09	-0.09	-0.02
$\Delta E_{MP}^{(2)}$	-0.42	-0.39	-0.39	-0.55	-0.55	-0.53	-0.46	-0.46	-0.44
ΔE^{MP2}	-0.67	-0.60	-0.60	-0.60	-0.60	-0.58	-0.55	-0.55	-0.46

Jak wykazały przeprowadzone obliczenia wszystkie wymienione na wstępie tego paragrafu kryteria powłokowej struktury kompleksów są dość dobrze spełnione w przypadku badanych tu układów. Otrzymane rezultaty jak również wyniki studiów nad innymi układami⁴¹⁰ zachęcają do dalszych prac nad poznaniem tego zjawiska.

3.2.3 Kompleksy z atomami argonu.¹⁸

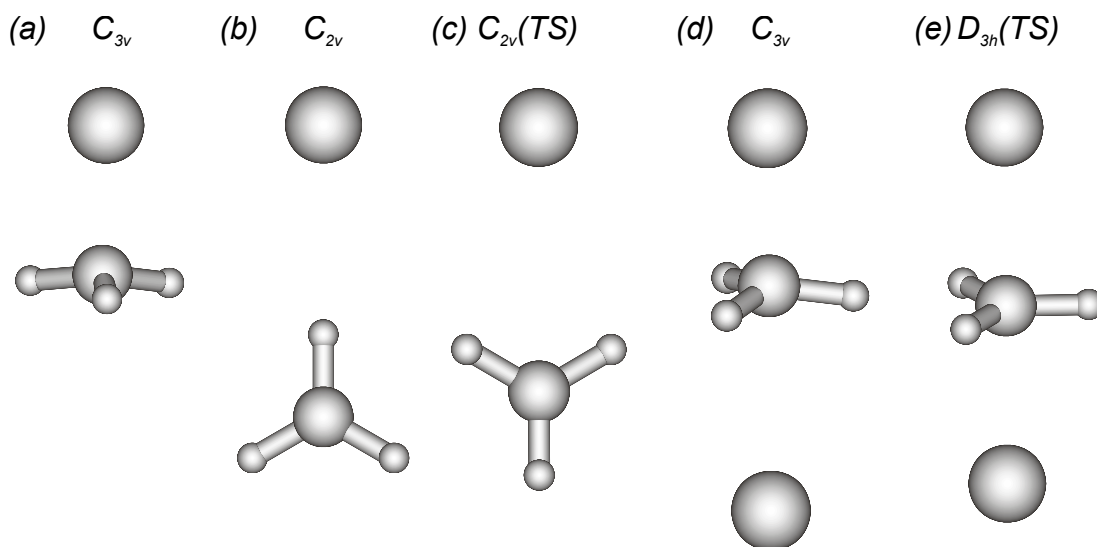
W przypadku kompleksów kationu metylu z atomami argonu dostępne są wartości konsekwentnych entalpii i entropii dla reakcji kompleksowania,



wyznaczone z pomiarów równowag w fazie gazowej techniką HPMS⁴²⁸ oraz rotacyjnie rozdzielone widma IRPD systematycznie rozbudowywanych kompleksów.^{20,396-400} Analiza widm IRPD pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji o strukturze badanych kompleksów, jednak tylko w wypadku mniejszych dwu, trzy elementowych układów. W przypadku bardziej złożonych klasterów rosnąca liczba stopni swobody układu pozwala jedynie na spekulacje odnośnie ich struktury. Pewnych przesłanek, co do geometrii większych kompleksów dostarczały zmiany obserwowane w rotacyjnej strukturze pasm w widmach IRPD oraz wyznaczone empirycznie wartości entalpii kompleksowania kolejnych atomów. Sugerowały one, że kolejno przyłączane atomy argonu powinny wypełniać powłokę w kształcie pierścienia usytuowanego dookoła silniej związanego fragmentu $CH_3^+Ar_2$.

W momencie, kiedy przedstawione w tym rozdziale rezultaty zostały opublikowane, dostępne wyniki obliczeń *ab-initio* ograniczały się jedynie do mniejszych kompleksów dla $n=1-3$.^{400,428} Uzyskanie rozstrzygających informacji na temat struktury bardziej złożonych układów, jak również poznanie natury oddziaływania w studiowanych kompleksach były głównym celem badań, których wyniki prezentowane są w tym rozdziale.

Struktura kompleksów kationu metylu z jednym i dwoma atomami argonu została zidentyfikowana przez Olkhov'a i wsp. na podstawie analizy widm IRPD oraz ich konfrontacji z rezultatami obliczeń *ab-initio*,⁴⁰⁰ które uzyskane zostały przez autorów na zbliżonym do zastosowanego tutaj poziomie teorii. Pierwszy atom argonu łączy się z atomem węgla kationu metylowego tworząc kompleks o symetrii C_{3v} (Rys. 3.11a). Taka struktura kompleksu oraz wyznaczona w obliczeniach wartość energii stabilizacji ($D_0 = 12.72 \text{ kcal/mol}$) pozostają w zgodzie z obserwowanymi widmami IRPD, jak również eksperymentalnie wyznaczoną entalpią tworzenia kompleksu (-11.3 kcal/mol).⁴²⁸



Rys. 3.11 Struktury geometrii równowagowych oraz lokalnych minimów i stanów przejściowych zlokalizowanych na powierzchni energii potencjalnej kompleksów kationu metylowego z jednym i dwoma atomami argonu.

Wyniki obliczeń Olkhov'a i wsp. sugerowały również dużą wartość przeniesienia ładunku od atomu argonu do kationu metylowego, wyznaczoną na ok. 0.3 elektronu. Wynik ten potwierdzały obserwowane w widmach IRPD częstości drgań rozciągających podukładu CH_3^+ w kompleksie, których wartości są pośrednie pomiędzy zarejestrowanymi dla izolowanego kationu i rodnika metylowego.⁴⁰⁰ Atom argonu może potencjalnie utworzyć z kationem znacznie słabiej związany kompleks przedstawiony na Rys. 3.11b. Pomimo, że energia stabilizacji tego układu jest o rząd wielkości mniejsza ($D_e = 1.94 \text{ kcal/mol}$) od tej obserwowanej dla stanu podstawowego, to lokalizacja minimów energetycznych na osi wiązania C-H oraz znajdującego się pomiędzy nimi stanu przejściowego (Rys. 3.11c) pozwala przypuszczać, że w ten sposób związane będą również atomy argonu w większych kompleksach. Rotacyjna struktura pasma odpowiadającego asymetrycznym drganiom rozciągającym fragmentu metylowego, obserwowana w widmach IRPD kompleksu $CH_3^+Ar_2$, odpowiada układowi wydłużonego symetrycznego rotora (ang. *prolate symmetric top*) o potrójnie zdegenerowanej symetrii rotacyjnej. Otrzymana w obliczeniach ab-initio struktura stanu podstawowego (Rys. 3.11d), w której kolejny atom argonu łączy

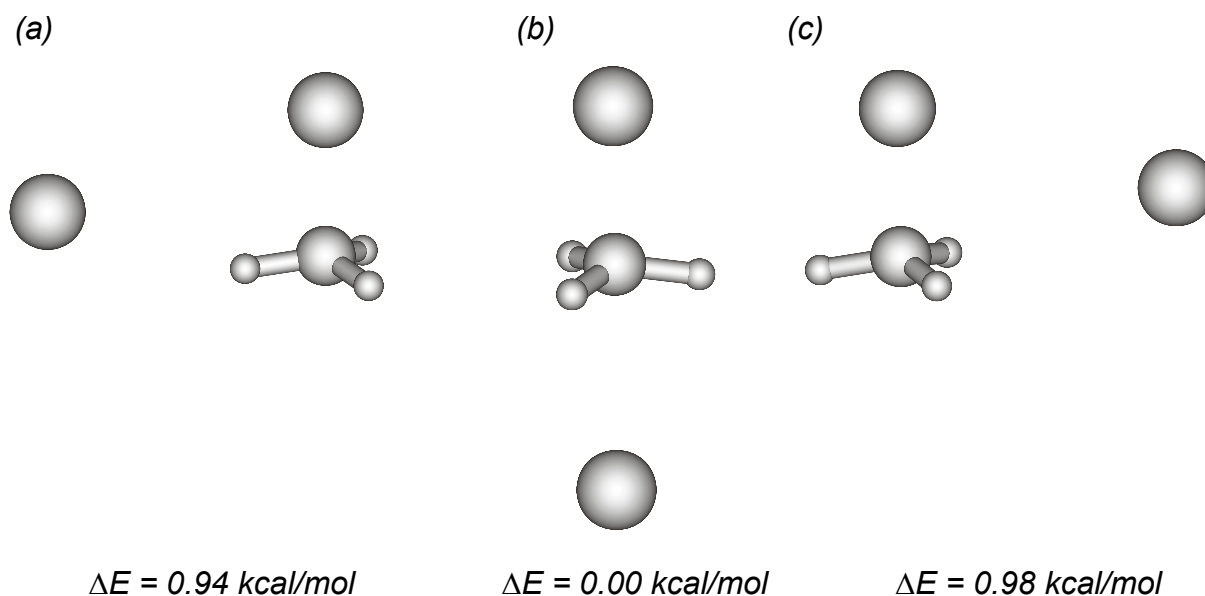
się z kompleksem CH_3^+Ar na osi wiązania C...Ar po przeciwnej stronie fragmentu metylowego, pozostaje w zgodzie z tymi obserwacjami. Wprawdzie energia stabilizacji kolejno przyłączonego atomu argonu (2.19 kcal/mol) jest kilkakrotnie mniejsza niż dimeru w równowagowej geometrii, to jest ona znacząco większa niż w przypadku struktur lokalnych minimów (Rys. 3.12). Pomimo wyraźnych różnic w stabilizacji obu atomów argonu w kompleksie, wyznaczona przez Olkhov'a i wsp. na 1.57 kcal/mol bariera inwersji poprzez stan przejściowy o symetrii D_{3h} (Rys. 3.11e) powoduje, że stosunkowo łatwo dochodzić może do wymiany obu atomów poprzez inwersję fragmentu metylowego. Potwierdza to również obserwowane w widmach IRPD kompleksu dubletowe rozszczepienie poziomów energetycznych, związane z tym procesem.

Tab. 3.15 Wybrane teoretyczne i eksperymentalne wartości energii dysocjacji oraz entalpii i entropii tworzenia, wyznaczone dla preferowanego energetycznie systematycznego przyłączania kolejnych atomów argonu (3.6). Zastosowane w kolumnie „K” oznaczenia odnoszą się do usytuowania przyłączonego atomu w powłokowej strukturze z Rys. 3.14. Wartości w nawiasach zostały skorygowane o poprawkę równoważenia bazowego (FCP) wyznaczoną w obliczeniach energii oddziaływania na poziomie metody MP2/B. Wartości empiryczne: (a) oszacowane na podstawie widm fotofragmentacji w podczerwieni [400], (b) wyznaczone z równania van't Hoffa w pomiarach techniką HPMS [428].

N	K	D_0				$-\Delta H_{n-1,n}^0$				$-\Delta S_{n-1,n}^0$	
		MP2/A	MP2/B	QCI/B	Eksp. ^a	MP2/A	MP2/B	QCI/B	Eksp. ^b	MP2/A	Eksp. ^b
1	A(1)	9.52	15.09	14.66	[9.01,16.87]	10.70	16.32	15.90	11.3±2.00	23.8	20.1±4.0
			(13.80)	(13.37)			(15.03)	(14.61)			
2	B(1)	1.65	2.28	2.39	<3.00	1.58	2.27	2.38	2.26±0.20	18.1	15.7±3.0
			(1.96)	(2.07)			(1.95)	(2.06)			
3	C(1)	1.06	1.44	1.40	~2.00	0.97	1.32	1.28	1.97±0.20	14.4	22.3±3.0
			(1.09)	(1.05)			(0.97)	(0.93)			
4	C(2)	1.36	1.62		~2.00	1.19	1.47		1.96±0.20	16.5	21.1±3.0
			(1.17)				(1.02)				
5	C(3)	1.51	1.43		~2.00	1.39	1.21		1.94±0.20	17.2	20.6±3.0
			(0.95)				(0.73)				
6	C(4)	1.58	1.29		~2.00	1.43	1.13		1.94±0.30	16.8	21.0±4.0
			(1.16)				(1.00)				
7	C(5)	1.85	1.82		~2.00	1.66	1.63		1.94±0.40	13.6	21.2±4.0
			(1.25)				(1.06)				
8	D(1)	1.48	1.39		~2.00	1.41	1.32		~1.93	21.1	
			(0.97)				(0.90)				

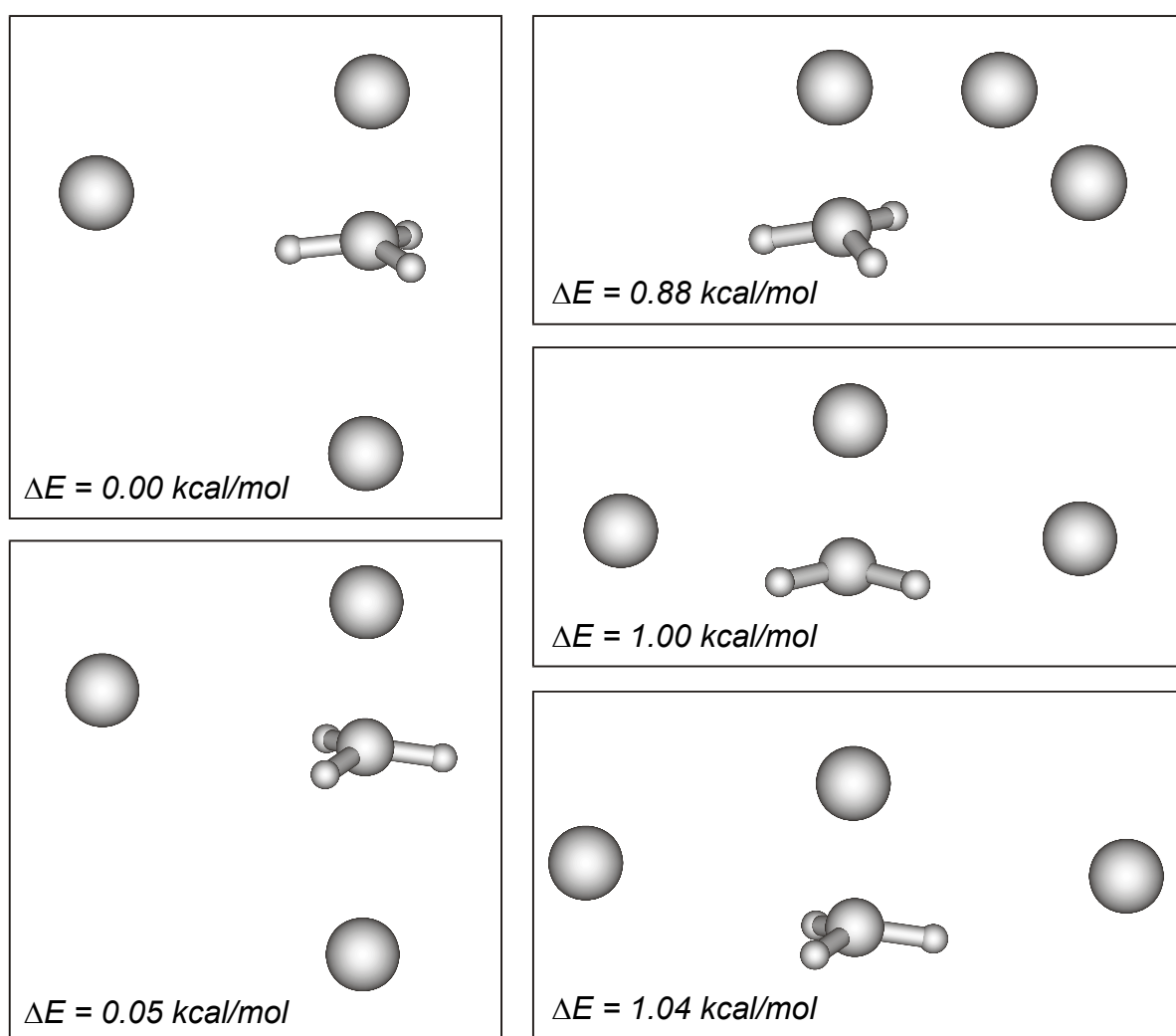
Prezentowane w tej pracy wyniki obliczeń pozostają w dobrej zgodności z otrzymanymi wcześniej rezultatami, aczkolwiek zastosowanie większej bazy funkcyjnej pogarsza nieznacznie zgodność rezultatów ab-initio z empirycznymi (Tab. 3.15). Sugeruje to, że w obliczeniach na poziomie metody MP2/A oraz opublikowanych wcześniej przez Olkhov'a i wsp. dochodzi do korzystnego wzajemnego znoszenia się popełnianych błędów. Zastosowanie lepszej niż rachunek Møller'a-Plesset'a teoretycznej metody opisu efektów korelacji elektronowej nieznacznie tylko poprawia zgodność uzyskanych w obliczeniach rezultatów z wynikami doświadczalnymi.

W przypadku kompleksów dla $n=2$ znaleziono również dwie struktury odpowiadające lokalnym minimom na powierzchni energii potencjalnej, których istnienia wcześniej nie przewidziano (Rys. 3.12). W kompleksach tych atomy argonu przyłączają się do silnie związanego dimeru w podobny sposób jak miało to miejsce w wypadku lokalnego minimum i stanu przejściowego dimeru o symetrii C_{2v} , przy czym dla układu o strukturze odpowiadającej stanowi przejściowemu w dimerze żadna z obliczonych częstości drgań normalnych nie miała urojonych wartości.



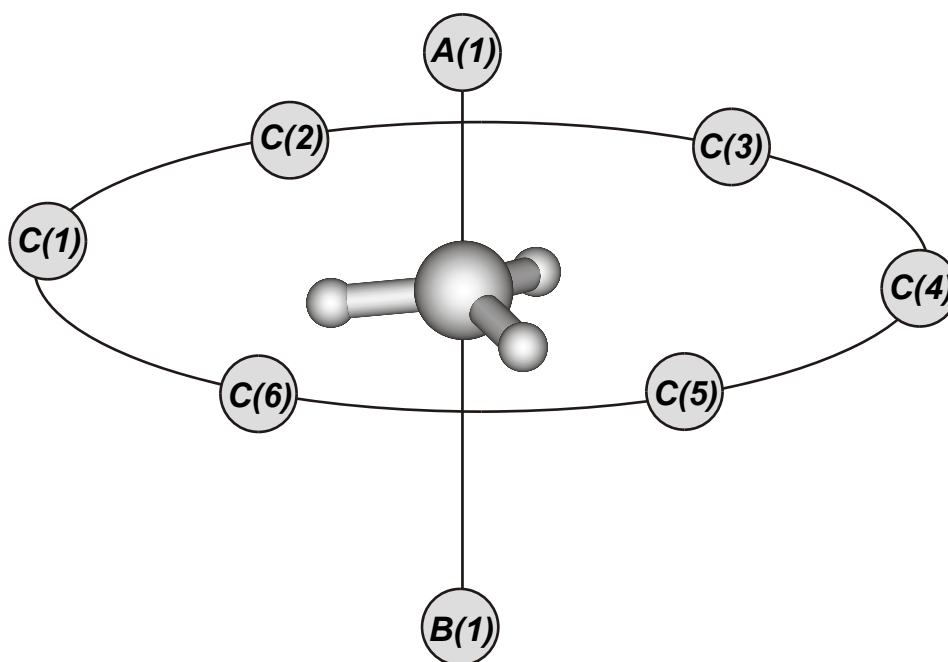
Rys. 3.12 Struktury lokalnych minimów energetycznych kompleksów kationu metylowego z dwoma atomami argonu (a, c), oraz różnice w energiach całkowitych w odniesieniu do globalnego minimum (b).

Jak wykazały przeprowadzone obliczenia, kolejne atomy argonu przyłączane do kompleksu w preferowany energetycznie sposób w minimalnym stopniu wpływają na zmianę geometrii osiowego kompleksu $CH_3^+Ar_2$. Zgodnie z poprzednimi sugestiami systematycznie kompleksowane atomy argonu zajmują w przybliżeniu równoważne pozycje zlokalizowane wokół osi trimeru. Zlokalizowano również wiele struktur lokalnych minimów, pomiędzy którymi występują stosunkowo niewielkie różnice energetyczne. Dotyczy to w szczególności kompleksów z trzema atomami argonu, dla których zlokalizowano aż pięć takich struktur (Rys. 3.13).



Rys. 3.13 Zoptymalizowane struktury kompleksów kationu metylowego z trzema atomami argonu oraz ich względne różnice energetyczne.

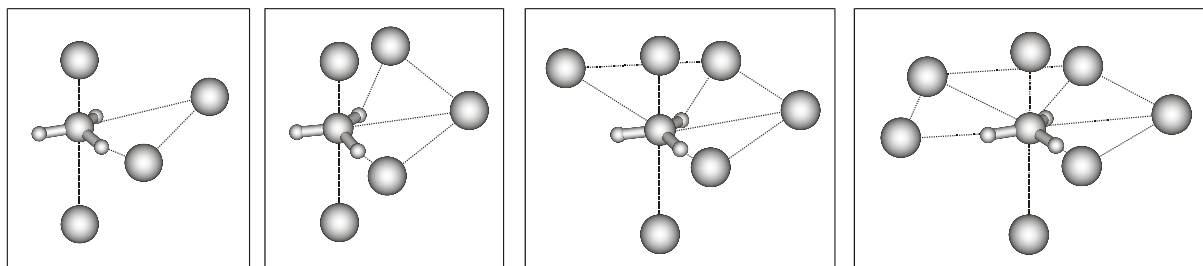
We wszystkich tych kompleksach atomy argonu zajmują bardzo przewidywalne położenia, których orientacja względem kationu metylowego pozostaje w zasadzie bez zmian. Równie przewidywalne są właściwości atomów argonu związanych w określonych pozycjach. Obserwacje te prowadzą do wniosku, że kompleksy te wykazywać mogą strukturę powłokową. W dość oczywisty sposób wyróżnione są tu pierwsze dwa atomy argonu wyraźnie silniej związane z kationem metylowym niż pozostałe (Tab. 3.15), a z uwagi na duże różnice w ich entalpiach wiązania przyjęto że należą one do dwóch różnych powłok *A* i *B*. Przedstawione na Rys. 3.13 struktury minimalnych energii dla czteroelementowych układów sugerują natomiast, że kolejno przyłączane atomy argonu zajmować powinny jedną z sześciu ekwiwalentnych pozycji zlokalizowanych w pierścieniu dookoła silniej związanego kompleksu osiowego (Rys. 3.14).



Rys. 3.14 Hipotetyczna struktura powłokowa kompleksów kationu metylowego z atomami argonu. Pozycje koordynacyjne w powłoce *C* wyznaczono na podstawie optymalnych położenia dla dwóch najstabilniejszych kompleksów z trzema atomami argonu (Rys. 3.13).

Istotnie jak wykazały przeprowadzone obliczenia atomy argonu zajmują pozycje bardzo bliskie tym idealnie symetrycznym z Rys. 3.14, przy czym preferowane energetycznie są te struktury, w których atomy argonu w powłoce *C* sąsiadują ze

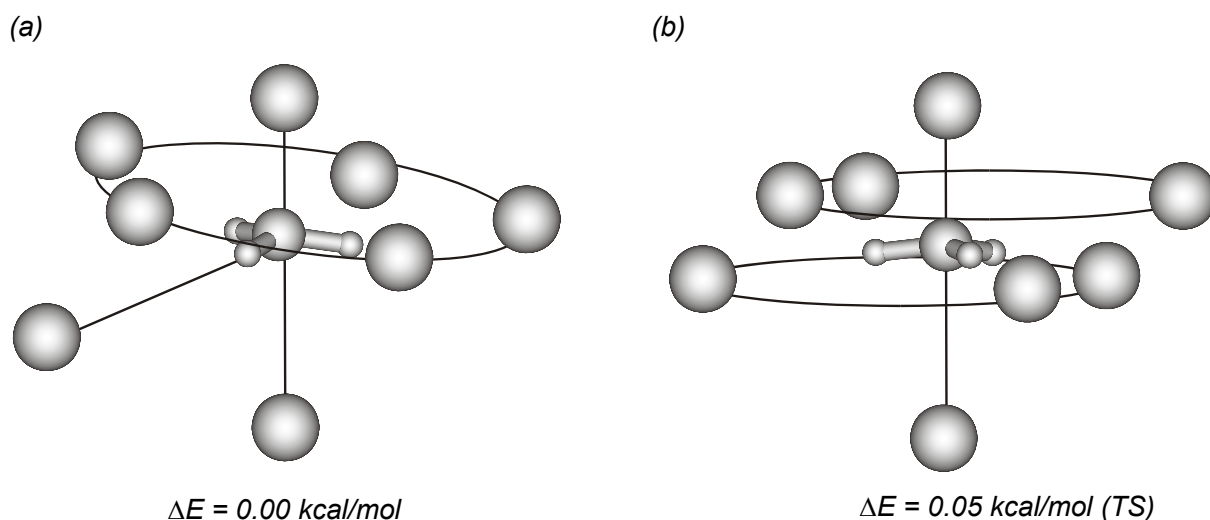
sobą (Rys. 3.15). Jest to dość zrozumiały i oczekiwany efekt związany ze stabilizującym oddziaływaniem pomiędzy atomami argonu. Empiryczna wartość tego oddziaływania wynosi 0.28 kcal/mol dla dimeru oraz 0.85 kcal/mol w przypadku trimeru.⁴²⁹⁻⁴³¹



Rys. 3.15 Schematycznie przedstawione preferowane energetycznie struktury kompleksów dla $n=4,7$.

Sumaryczny efekt tych oddziaływań powoduje, że są one porównywalne z całkowitą stabilizacją atomów argonu w powłoce C wynikającą z oddziaływań z kationem metylowym. Aczkolwiek fakt, że preferowane są sąsiadujące obsadzenia nie wpływa istotnie na naruszenie struktury powłokowej, a w położeniach kolejno przyłączanych atomów argonu występują początkowo jedynie nieznaczne odchylenia od optymalnych z Rys. 3.14. Odchylenia te rosną jednak w miarę wypełniania się powłoki C. Jest to oznaką stosunkowo niewielkich barier energetycznych dla procesu zmiany pozycji atomu argonu na sąsiednią, jak również bardzo płaskiej powierzchni energii potencjalnej na tym kierunku. Stąd nawet niewielkie oddziaływania występujące pomiędzy nimi powodują, że odległości międzyatomowe w powłoce C bliskie są geometrii równowagowej dimeru Ar_2 . Wyznaczona eksperymentalnie równowagowa odległość w dimerze wynosi 3.761 \AA ,⁴²⁹ podczas gdy wartości obserwowane w powłoce C zawarte są w przedziale od 4.065 do 4.148 \AA . Co istotne odległości pomiędzy atomami argonu w tej powłoce a atomem węgla kationu metylowego są wciąż bardzo dobrze zachowane, a występujące różnice nie przekraczają 0.03 \AA . Powoduje to, że w powłoce C związanych może być tylko pięć, a nie jak wskazywałyby na to rozważania geometryczne sześć atomów argonu. Przyłączenie kolejnego (ósmego) atomu argonu prowadziłoby bowiem do wyraźnego zwiększenia promienia pierścienia powłoki C, co jest niekorzystne energetycznie. Potwierdzają

to wyniki optymalizacji geometrii kompleksu $CH_3^+Ar_8$, prowadzące do struktury, w której kolejny atom argonu związany jest już poza powłoką C (Rys. 3.16a). Alternatywnie, możliwy jest również układ, w którym odległość atomów argonu od atomu węgla kationu metylowego jak również ich równoważność geometryczna pozostaje zachowana (Rys. 3.16b). Pomimo, że struktura taka jest tylko nieznacznie mniej stabilna energetycznie, to na zastosowanym poziomie teorii (MP2/A) posiada ona aż dwie częstości drgań normalnych o urojonych wartościach. Aczkolwiek ich niewielka wartość (ok. 4 cm^{-1}) oraz wyniki obliczeń dla mniejszych kompleksów sugerują, że zwiększenie rozmiaru zastosowanej bazy funkcyjnej prowadzić mogłoby do otrzymania zbliżonej struktury będącej minimum energetycznym.



Rys. 3.16 Zoptymalizowane struktury największych badanych kompleksów z ośmioma atomami argonu oraz ich względne różnice energetyczne. Struktura oznaczona jako TS jest punktem siodłowym drugiego rzędu na powierzchni energii potencjalnej kompleksu.

Omawiane powyżej strukturalne parametry kompleksów oraz ich właściwości zebrane w Tab. 3.15 przemawiają na korzyść postulowanej powłokowej struktury tych układów. Interesujących informacji w tym względzie dostarcza również analiza składowych energii oddziaływania kolejno przyłączanych atomów argonu z kompleksem (Tab. 3.16). Natura oddziaływania bardzo silnie związanego atomu argonu w powłoce A w oczywisty sposób odróżnia go od pozostałych. Oddziaływanie to w szczegółowy sposób przeanalizowane zostanie w dalszej części tego rozdziału, jednak już na

podstawie samych wartości składowych oddziaływania można dojść do wniosku o częściowo kowalencyjnym jego charakterze. Pozostałe atomy argonu stabilizowane są praktycznie wyłącznie przez oddziaływania dyspersyjne z kationem metylowym jak i wcześniej związanymi atomami argonu. Aczkolwiek subtelne różnice w wartościach poszczególnych składowych, a w szczególności składowej delokalizacyjnej i dyspersyjnej prowadzą do wniosku, że oddziaływania atomu argonu w powłoce *B* są pośrednie pomiędzy obserwowanymi w powłokach *A* i *C*. Bardzo zbliżona natura oddziaływania atomów argonu w powłoce *C* potwierdza zasadność założonej struktury powłok, a drobne różnice są wynikiem dwóch możliwych położań względem kationu metylowego oraz uwzględnionego w obliczeniach wpływu pozostałych atomów w tej samej powłoce.

Tab. 3.16 Wariacyjno perturbacyjny podział energii oddziaływania kolejno przyłączanych atomów argonu z pozostałym fragmentem kompleksu dla preferowanego energetycznie zapełniania powłok. W obliczeniach wykorzystano najlepsze dostępne struktury oraz bazę funkcyjną *B*. Wszystkie wartości podane zostały w kcal/mol.

Struktura Kompleksu	ΔE^{HL}	$\epsilon_{el}^{(10)}$	ϵ_{ex}^{HL}	ΔE_{del}^{HF}	ΔE^{HF}	$\epsilon_{disp}^{(20)}$	$\Delta E_{MP}^{(2)}$	ΔE^{MP2}
A(1)	49.27	-12.86	62.13	-58.46	-9.18	-9.50	-14.89	-24.08
B(1)	3.27	-0.90	4.16	-3.42	-0.16	-2.15	-2.01	-2.17
C(1)	1.26	-0.29	1.54	-1.45	-0.19	-1.19	-1.09	-1.28
C(2)	1.10	-0.34	1.44	-1.08	0.02	-1.47	-1.35	-1.33
C(3)	1.36	-0.34	1.70	-1.37	0.00	-1.38	-1.34	-1.34
C(4)	0.69	-0.21	0.90	-0.91	-0.22	-1.02	-1.09	-1.31
C(5)	1.16	-0.27	1.43	-1.24	-0.09	-	-1.28	-1.36
D(1)	0.87	-0.32	1.19	-0.66	0.21	-	-1.41	-1.20

Z uwagi na stosunkowo dużą nieaddytywność oddziaływań w klastrach atomów argonu,^{118,226,432} warta przeprowadzenia jest również analiza oddziaływań wielociałowych w badanych kompleksach. Wyniki wariacyjno-perturbacyjnego podziału całkowitej energii oddziaływania w najbardziej stabilnych układach dla $n=2-6$ atomów argonu zebrano w Tab. 3.17. Wprawdzie sumaryczny efekt oddziaływań trzeciałowych prowadzi do destabilizacji układu, to jest to głównie wynikiem destabilizacji wiązania pomiędzy kationem metylowym i atomem argonu w powłoce *A*, przez związanie atomu argonu w powłoce *B*. Kolejno przyłączane atomy argonu nieznacznie tylko zwiększają pochodzącą głównie od trzeciałowych

efektów delokalizacyjnych $\Delta E_{del,3}^{HF}$ destabilizację. Efekt ten związany jest z obserwowanym w analizie populacyjnej niewielkim przeniesieniem ładunku do elektrofilowego orbitalu $2p_z$ kationu metylowego a tym samym dalszym osłabieniem oddziaływania kationu z atomem argonu w powłoce A. Jest on jednak w znacznej mierze kompensowany przez stabilizujące, trzyciałowe efekty wymienne $\epsilon_{ex,3}^{HL}$ oraz czterociałowe efekty delokalizacyjne $\Delta E_{del,4+}^{HF}$.

Tab. 3.17 Analiza oddziaływań wielociałowych w kompleksach kationu metylowego z atomami argonu przy wykorzystaniu wariacyjno-perturbacyjnego podziału energii oddziaływania. W przypadku składowych nieaddytywnych podano tylko przyczynki dwu- i trzyciałowe oraz sumaryczny efekt od składowych wyższych rzędów (indeks 4+). W obliczeniach wykorzystano najlepsze dostępne struktury oraz bazę funkcyjną B. Wszystkie wartości podane w kcal/mol.

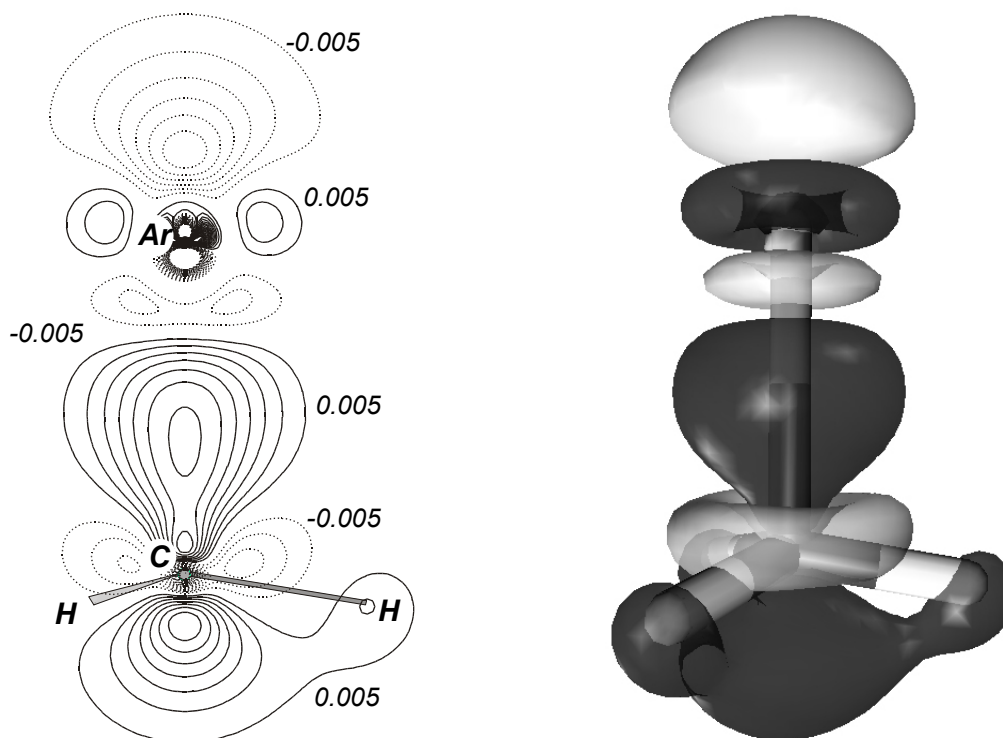
Składowa energii oddziaływania	Kompleks				
	$CH_3^+Ar_2$	$CH_3^+Ar_3$	$CH_3^+Ar_4$	$CH_3^+Ar_5$	$CH_3^+Ar_6$
$\epsilon_{el}^{(10)}$	-11.65	-11.91	-12.36	-12.65	-10.75
$\epsilon_{el,DMA}^{(1)}$	0.12	0.13	0.14	0.14	0.11
$\epsilon_{el,PEN}^{(1)}$	-11.78	-12.04	-12.49	-12.78	-10.85
$\epsilon_{ex,2}^{HL}$	56.04	57.42	59.34	60.82	51.74
$\epsilon_{ex,3}^{HL}$	0.08	-0.03	-0.13	-0.23	-0.18
$\epsilon_{ex,4+}^{HL}$	-	0.00	0.00	0.01	0.01
$\Delta E_{del,2}^{HF}$	-55.45	-56.89	-58.60	-60.09	-54.09
$\Delta E_{del,3}^{HF}$	2.64	3.14	3.63	4.28	3.96
$\Delta E_{del,4+}^{HF}$	-	-0.06	-0.15	-0.26	-0.28
ΔE^{HF}	-8.35	-8.33	-8.26	-8.11	-9.60
$\Delta E_{MP,2}^{(2)}$	-16.33	-17.45	-18.91	-20.30	-19.48
$\Delta E_{MP,3}^{(2)}$	0.64	0.72	0.80	0.89	0.76
$\Delta E_{MP,4+}^{(2)}$	-	-0.02	-0.03	-0.05	-0.05
ΔE^{MP2}	-24.03	-25.07	-26.40	-27.58	-28.37
ΔE_2^{MP2}	-27.39	-28.82	-30.52	-32.22	-32.58
ΔE_3^{MP2}	3.36	3.83	4.29	4.94	4.54
ΔE_{4+}^{MP2}	-	-0.08	-0.17	-0.30	-0.33

Co więcej przyłączenie szóstego atomu argonu do kompleksu powoduje, że rosnąca do tej pory systematycznie destabilizacja pochodząca od składowej $\Delta E_{del,3}^{HF}$ maleje.

Otrzymana eksperymentalnie wartość entalpii tworzenia dimeru $CH_3^+ \dots Ar$ jest zaskakująco wysoka, jak na oczekiwane w kompleksach jonów z atomami gazów szlachetnych oddziaływania typu van der Waalsa.²²⁷⁻⁴³⁴ Dla przykładu wyznaczona w obliczeniach *ab-initio* energia dysocjacji kompleksu atomu argonu z kationem litu wynosi zaledwie 6.9 kcal/mol .⁴³⁴ Co więcej obserwowana w obliczeniach stosunkowo duża deformacja strukturalna kationu metylowego (o symetrii D_{3h} w stanie podstawowym) pozwala przypuszczać, że całkowita energia oddziaływania podukładów w kompleksie jest jeszcze silniejsza. Istotnie obliczona w tej pracy w procedurze równoważenia bazowego energia oddziaływania ΔE^{MP2} w dimerze wyniosła -24.08 kcal/mol , podczas gdy odpowiednia wartość $\Delta H_{n-1,n}^0$, skorygowana o wyznaczoną dla równowagowej geometrii wartość błędu BSSE, jedynie -15.03 kcal/mol . Systematycznie rosnąca energia stabilizacji dimerów kationu metylowego z coraz cięższymi atomami gazów szlachetnych, począwszy od około 2.0 kcal/mol w przypadku kompleksu z atomem helu³⁹⁶ aż do 55.2 kcal/mol z atomem ksenonu⁴⁰³ sugeruje, że oddziaływania w kompleksie z atomem argonu mogą mieć częściowo kowalencyjny charakter. Jak wykazał Chałasiński i wsp. podobny pośredni charakter, pomiędzy oddziaływaniami *van der Waalsa* a kowalencyjnymi przejawiają również kompleksy z udziałem otwartopowłokowych podukładów,^{227,435} Przypuszczenie to stanowi zachętę do nieco głębszego zbadania natury oddziaływań w tym układzie.

Jak już wcześniej wspomniano, dane doświadczalne jak również wyniki obliczeń *ab-initio* sugerują silny przepływ ładunku od atomu argonu do kationu metylowego. Było to podstawą do sklasyfikowania tego układu jako kompleksu typu *CT* (ang. *charge transfer*).^{400,428} Analiza populacyjna Mullikena,⁴³⁶ przeprowadzona na podstawie uogólnionych gęstości elektronowych (ang. *generalized densities*)⁴³⁷⁻⁴⁴⁰ uzyskanych na poziomie metody MP2/B, prowadzi do wartości przeniesienia ładunku rzędu 0.43 e , podczas gdy wartość wyznaczona w analizie Löwdina⁴⁴¹ bazującej na symetrycznie zortogonalizowanych orbitalach molekularnych wykazuje, że wartość tego przeniesienia wynosić może nawet

0.54 e. Uważna analiza przyczynków orbitalnych wykazała, że obserwowana wartość przeniesienia zdominowana jest przez silny odpływ ładunku z orbitalu $3p_z$ atomu argonu (0.37e). Nieco więcej informacji na temat natury zmian zachodzących w rozkładach gęstości ładunku podukładów dostarcza analiza różnicowych gęstości elektronowych. Zmiany obserwowane na Rys. 3.17 wykazują, że przeniesienie ładunku związane z utworzeniem kompleksu zachodzi pomiędzy orbitalem $3p_z$ atomu argonu i silnie elektrofilowym orbitalem $2p_z$ na atomie węgla.

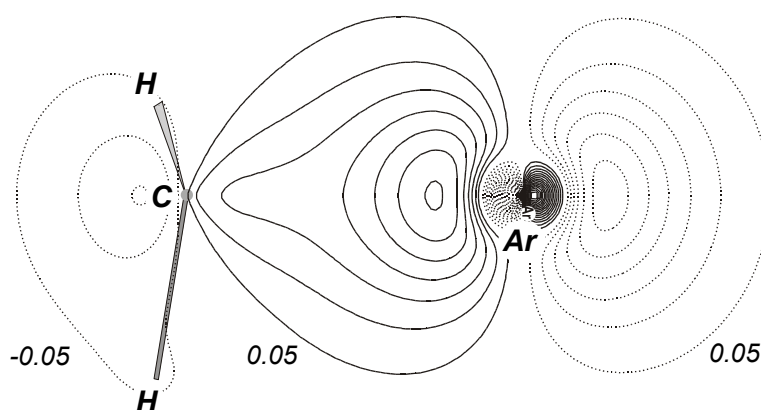


Rys. 3.17 Przekrój różnicowej gęstości elektronowej kompleksu kationu metylowego z argonem (po lewej) oraz jej przestrzenny refleks wykreślony dla konturu 0.005 elektrona/ bohr^3 (ciemniejsze powierzchnie wyznaczają rejony wzrostu gęstości elektronowej). Na przekroju zaznaczono kontury otrzymane przy zastosowaniu identycznego kroku.

Tak klarowny obraz natury procesu przeniesienia ładunku, jak również duża wartość energii oddziaływania oraz stosunkowo niewielka odległość międzycząsteczkowa (oszacowana na podstawie empirycznej wartości stałej rotacyjnej kompleksu na 2.018 Å) zdają się potwierdzać postulowany tu częściowo kowalencyjny charakter wiązania.

Świadczyć o tym może również wyznaczony w analizie Giambagiego-Mayera^{442,443} rząd wiązania C-Ar wynoszący 0.62 (dla porównania odpowiednia wartość wyznaczona dla wiązania C-H w tym samym kompleksie wyniosła 0.94). Wariacyjno-perturbacyjny podział energii oddziaływania wykazał, że w równowagowej geometrii kompleksu pomiędzy podukładami o niezaburzonych rozkładach gęstości, pojawić musiałoby się silne odpychanie walencyjne (62.1 kcal/mol), nieznacznie tylko kompensowane przez stabilizujące penetracyjne efekty elektrostatyczne (-12.9 kcal/mol). Stąd obserwowane silne przyciąganie pomiędzy podukładami jest konsekwencją relaksacji ich gęstości elektronowych pod wpływem oddziaływania (-58.5 kcal/mol) oraz nieco słabiej stabilizujących efektów korelacyjnych (-14.9 kcal/mol). Obserwacje te pozostają w zgodzie z częściowo kowalencyjną naturą wiązania w kompleksie.

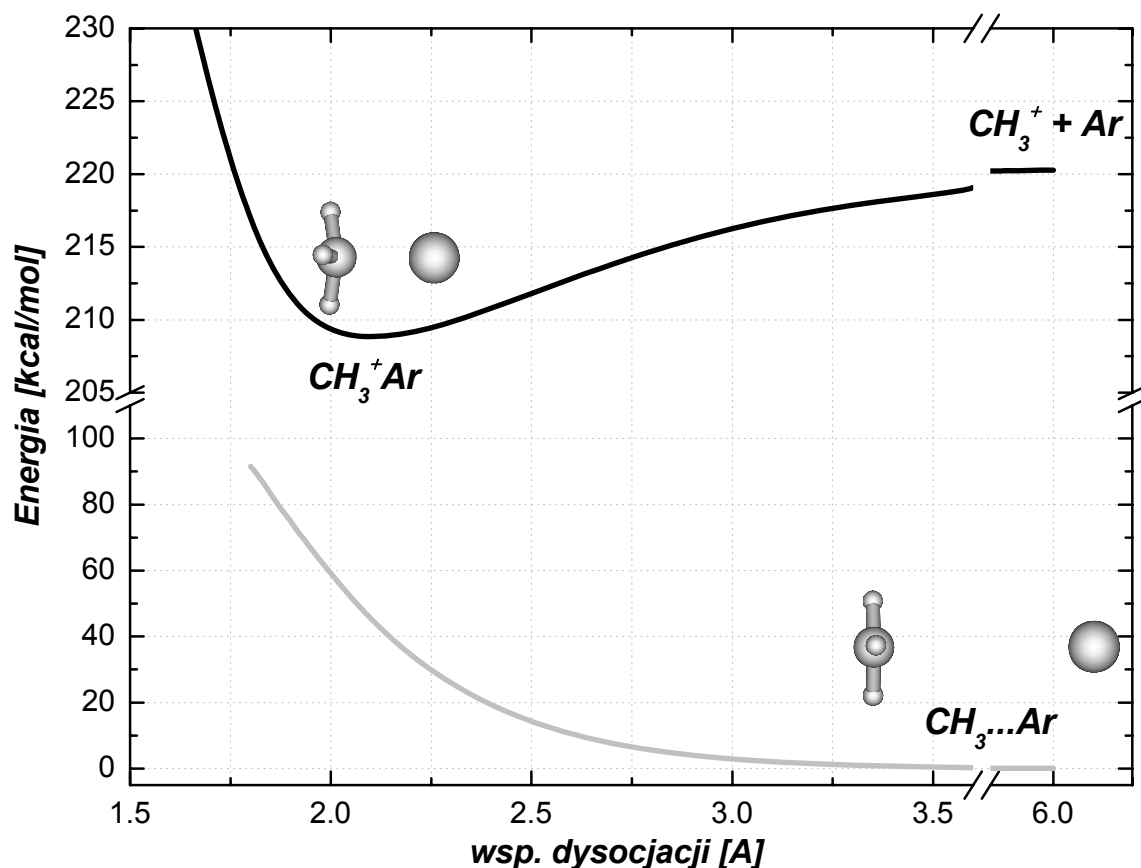
Ponieważ wszystkie otrzymane wyniki przemawiają za wyraźnie kowalencyjnym charakterem wiązania w kompleksie kationu metylowego z atomem argonu, można by się spodziewać, że wśród orbitali molekularnych układu znajduje się obsadzony orbital odpowiadający wiążącej kombinacji walencyjnych orbitali p_z atomów węgla i argonu.



Rys. 3.18 Wykreślony dla dimeru kationu metylowego z argonem kształt orbitalu naturalnego o charakterze wiążącym, otrzymany na poziomie metody MP2/B. Wartości konturów podano w elektronach/bohr³.

Okazuje się, że taki orbital rzeczywiście występuje, a jego kształt wskazuje na donorowo-akceptorowy charakter wiązania zgodny z wynikami analizy populacyjnej. Z uwagi na dużą wagę oddziaływań korelacyjnych na Rys. 3.18 prezentowany jest przekrój przez odpowiedni orbital naturalny (ang. *natural orbital*,

NO^{444} o obsadzeniu 1.96 e, otrzymany przez diagonalizację zredukowanej macierzy gęstości (ang. *reduced density matrix*) na poziomie metody MP2/B. Bardzo zbliżony kształtem orbital molekularny pojawia się również w funkcji falowej zerowego rzędu.



Rys 3.19 Krzywe energii potencjalnej kompleksów atomu argonu z kationem i rodnikiem metylowym wykreślone na podstawie zrelaksowanych przekrojów powierzchni energii potencjalnej otrzymanych na poziomie metody MP2/A.

Na korzyść przedstawionej powyżej interpretacji wiązania w dimerze kationu metylowego i atomu argonu przemawia również fakt drastycznej zmiany w naturze oddziaływania pod wpływem przyłączenia elektronu (Rys 3.19). Oddziaływanie rodnika metylowego z atomem argonu w równowagowej geometrii kompleksu $\text{CH}_3^+ \text{Ar}$ prowadzi do silnego odpychania się obydwu podukładów (53.7 kcal/mol). Dopiero, gdy odległość pomiędzy atomami węgla i argonu wzrośnie do 4.08 Å dochodzi do utworzenia słabo związanego kompleksu typu van der Waalsa o energii stabilizacji ok. 0.17 kcal/mol.

3.2.4 Wnioski.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań nad strukturą oraz naturą oddziaływania w kompleksach kationu metylowego z cząsteczkami azotu i wodoru oraz atomami argonu prowadzą do wniosku, że proces mikrosolvatacji w tych układach zachodzi na drodze wypełniania wyraźnie widocznej powłokowej struktury generowanej przez umieszczony centralnie kation. Pomimo bardzo wielu możliwych do zrealizowania struktur lokalnych minimów, pozycje jakie zajmują systematycznie przyłączane do kompleksu cząsteczki (atomy) solwenta są w nich bardzo dobrze zachowane, a właściwości cząsteczek (atomów) rozpuszczalnika związanych w tych samych powłokach są bardzo zbliżone. Pomimo, że w przypadku badanych w poprzednim rozdziale kompleksów anionów chlorowców z cząsteczkami wody również występuje bardzo wiele struktur lokalnych minimów, to w odróżnieniu od badanych tu kompleksów są one głównie wynikiem oddziaływania pomiędzy samymi cząsteczkami rozpuszczalnika. W konsekwencji natura procesu solwatacji w tych układach polega na systematycznym rozbudowywaniu silnie asocjowanej powłoki hydratacyjnej o dużo uboższej strukturze, oraz jej oddziaływaniu z solwatowanym układem.

Bardzo interesującym układem jest już sam dimer kationu metylowego z atomem argonu. Pomimo oczekiwanego w przypadku oddziaływań jonów z atomami gazów szlachetnych charakteru van der Waalsa, układ ten związany jest silnie donorowo-akceptorowym wiązaniem o częściowo kowalencyjnej naturze. Jak wykazały przeprowadzone badania wiązanie to powstaje poprzez uwspólnienie pary elektronowej orbitalu $3p_z$ atomu argonu z silnie elektrofilowym orbitalem $2p_z$ kationu metylowego. Podobnie jak w wypadku kompleksów anionów chlorowców z cząsteczkami wody przyłączenie elektronu do kompleksu jonowego prowadzi do drastycznych zmian w naturze oddziaływania. W równowagowej geometrii kompleksu jonowego pomiędzy powstałym rodnikiem metylowym oraz atomem argonu dochodzi do silnego odpychania, a relaksacja geometrii prowadzi do utworzenia bardzo słabo związanego kompleksu o blisko dwukrotnie większej odległości międzycząsteczkowej.

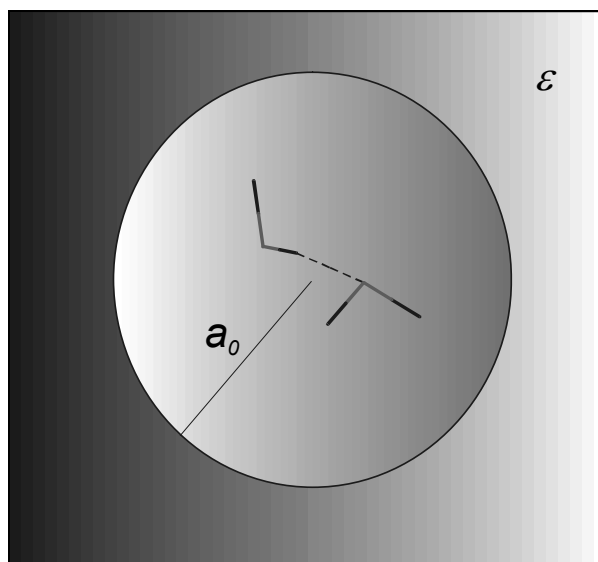
Nieaddytywne oddziaływania w klastrach kationu metylowego z atomami argonu są zdominowane przez wynikający głównie z trzyciałowych oddziaływań delokalizacyjnych efekt destabilizacji kowalencyjnie związanego dimeru.

Aczkolwiek wraz ze wzrostem rozmiaru kompleksu początkowo rosnący efekt destabilizacji od oddziaływań trzyciałowych zaczyna maleć.

4. WPŁYW OTOCZENIA NA NATURĘ ODDZIAŁYWAŃ.⁷²

4.1 SZCZEGÓŁY PROPONOWANEGO PODEJŚCIA TEORETYCZNEGO.

Z uwagi na prostą konstrukcję wnęki, jak również niewielką liczbę parametrów w tej pracy zdecydowano się na wybór metody samouzgodnionego pola reakcji Kirkwood'a-Onsager'a jako ciągłego modelu otoczenia. W podejściu tym rozpatruje się solwatowany układ reprezentowany przez punktowy moment dipolowy μ_0 o polaryzowalności α , umieszczony w środku sferycznej wnęki o promieniu a_0 wyznaczającej granice ciągłego ośrodka o przenikalności elektrycznej ϵ (Rys. 4.1). W zastosowanym tu wariantcie metody solwatowany dimer umieszczony jest wewnątrz sferycznej wnęki centrowanej w środku masy układu. Zakładając, że oddziałujące podukłady, jak również ich kompleks posiadają trwały moment dipolowy, pole elektryczne z nim związane wywoła polaryzację dielektrycznego medium. Z kolei wyindukowany w ten sposób moment dipolowy oddziaływać będzie z jądrami i elektronami cząsteczek dimeru. Procedura taka doprowadzi w rezultacie do wzajemnej polaryzacji układu i medium w samouzgodnionej procedurze.



Rys. 4.1 Rozpuszczalnik reprezentowany przez dielektryczne medium. Solwatowany dimer wody.

Całkowitą energię układu molekularnego uwzględniającą efekty wywołane obecnością pola reakcji zapisać można w bazie orbitali atomowych jako,

$$E^{HF} = \sum_p \sum_q d_{pq} (h_{pq} + V_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pqrs} g_{pqrs} + V_{NN} - \frac{1}{2} \vec{\mu} \vec{R} \quad (4.1)$$

gdzie h_{pq} i g_{pqrs} to odpowiednio jedno- i dwuelektronowe elementy macierze hamiltonianu, d i D to jedno- i dwucząstkowe macierze gęstości, natomiast V_{NN} to potencjał odpychania jąder atomowych. V_{pq} w powyższym wzorze stanowi zewnętrzne zaburzenie opisujące sprzężenie pomiędzy operatorem molekularnego momentu dipolowego $\hat{\mu}$ a polem reakcji o natężeniu $\vec{R} = g\vec{\mu}$.

$$V_{pq} = -g\vec{\mu} \langle p | \hat{\mu} | q \rangle \quad (4.2)$$

$$g = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a_0^3} \quad (4.3)$$

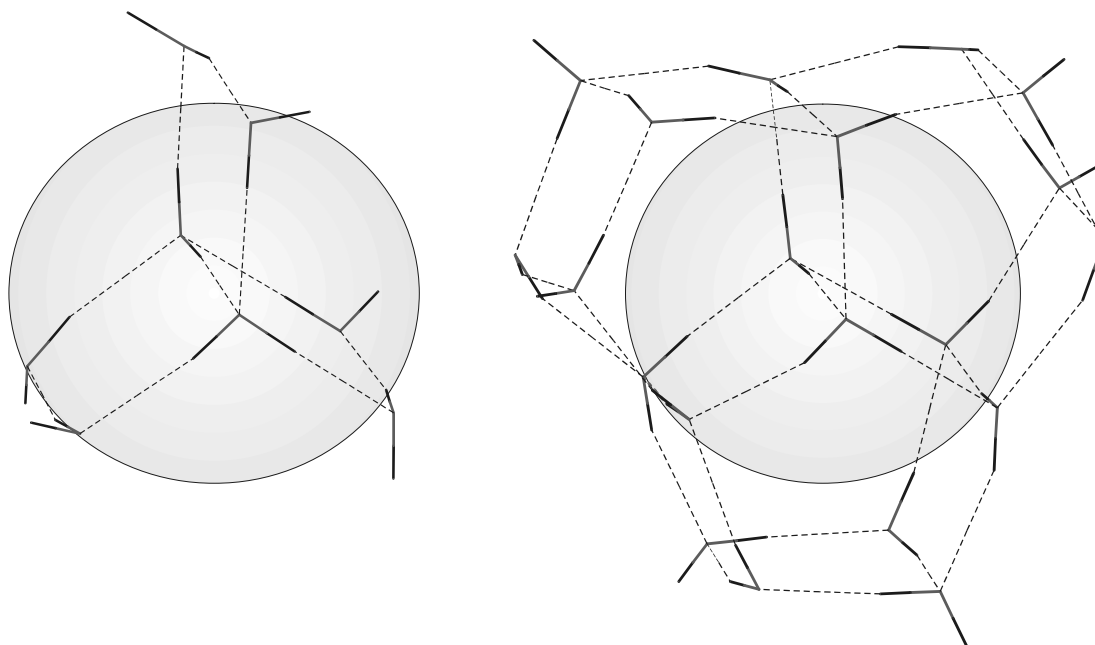
Ostatni człon równania (4.1) stanowi koszt energetyczny polaryzacji otoczenia a jego postać wynika z klasycznej teorii liniowej odpowiedzi.^{445,446} Model ten oparty jest na wielu drastycznych przybliżeniach sprowadzających anizotropię rozkładu gęstości oddziałującego układu do momentu dipolowego oraz zastępujących złożoną strukturę cząsteczkową powłoki solwatacyjnej półmakroskopową wnęką. Jednakże w przypadku cząsteczek o zwartej strukturze, obdarzonych dużym momentem dipolowym można oczekiwać, że tak reprezentowany rozpuszczalnik w sposób jakościowo poprawny wpłynie na zmianę właściwości solwatowanego układu.⁵⁶

Bardziej realistyczny, choć również uproszczony opis efektów rozpuszczalnikowych zapewnia metoda efektywnych potencjałów fragmentów. W podejściu tym rozpuszczalnik reprezentowany jest w sposób zdyskretyzowany przez skończoną liczbę fragmentów (Rys. 4.2), które mogą oddziaływać zarówno z solwatowanym układem, jak również pomiędzy sobą.

Potencjał elektrostatyczny pochodzący od każdego z fragmentów opisany jest poprzez wielocentrowe rozwinięcie multipolowe (paragraf 2.1.1), przy czym w celu uwzględnienia efektów penetracyjnych dla każdego z punktów rozwinięcia dofitowany jest czynnik eksponencjalny,

$$\Phi_k^{PEN} = 1 - c_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (4.4)$$

(indeks k oznacza centrum rozwinięcia) a ostateczna postać potencjału otrzymana jest w postaci iloczynu rozwinięcia multipolowego i czynnika Φ_k^{PEN} .



Rys. 4.2 Dimer wody solwatowany przez 6 i 18 cząsteczek wody reprezentowanych poprzez efektywne potencjały fragmentów. Dla porównania naniesiono również wewnętrzną zastosowaną w obliczeniach na poziomie metody SCRF.

Oddziaływania indukcyjne z układem oraz innymi fragmentami zapewnione są poprzez dystrybuowane punktowe polaryzowalności (ang. *Distributed Polarizability Model*)⁴⁴⁷ odpowiadające polaryzowalnościom wiązań i wolnych par elektronowych. Wielkości te otrzymywane są w obliczeniach metodą skończonego pola dla zlokalizowanych orbitali molekularnych.⁴⁴⁸ Podobnie jak w omawianym wcześniej modelu SCRF zakłada się, że wyindukowany moment dipolowy jest liniową funkcją przyłożonego pola. Dla dowolnej liczby fragmentów całkowita energia układu uwzględnia zarówno oddziaływania fragmentu *ab-initio* z wyindukowanymi momentami, ich wzajemne oddziaływania polaryzacyjne, jak również koszt energetyczny polaryzacji fragmentów.

$$E = W - \frac{1}{2} \sum_I^L \bar{\mu}_I (\bar{F}_I^{nuc} + \bar{F}_I^{efp}) + \frac{1}{2} \sum_I^L (\bar{\mu}_I^T - \bar{\mu}_I') \langle \Psi | \bar{f}_I^{el} | \Psi \rangle \quad (4.5)$$

W powyższym wzorze W jest kwantowo-chemiczną energią układu, \bar{F}_I^{nuc} , $\langle \Psi | f_I^{el} | \Psi \rangle$ oraz \bar{F}_I^{efp} oznaczają odpowiednio pole ładunków jąder atomowych i elektronów solwatowanego układu oraz pole generowane przez pozostałe fragmenty w centrum rozwinięcia I , natomiast $\bar{\mu}_I$, $\bar{\mu}_I^T$ oraz $\bar{\mu}'_I$ zdefiniowane są jak następuje (\bar{F}_I^{tot} i \bar{F}_I^μ to odpowiednio całkowite oraz pochodzące od wyindukowanych na pozostałych fragmentach momentów dipolowych pola, podczas gdy $\tilde{\alpha}_I$ i $\tilde{\alpha}_I^T$ to odpowiedni tensor polaryzowalności dipolowej i jego transpozycja),

$$\bar{\mu}_I = \tilde{\alpha}_I \bar{F}_I^{tot} \quad (4.6)$$

$$\bar{\mu}_I^T = \tilde{\alpha}_I^T \bar{F}_I^{tot} \quad (4.7)$$

$$\bar{\mu}'_I = \tilde{\alpha}_I^T \bar{F}_I^\mu \quad (4.8)$$

Ponadto liniowa kombinacja sferycznych funkcji Gaussa centrowanych na jądrach atomowych fragmentu stosowana jest jako reprezentacja dla potencjału wymiennego i "przeniesienia ładunku"^a (N oznacza liczbę centrów atomowych).

$$V_m^{REP} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{j_{max}} c_{ij} e^{-\alpha_{ij} r^2} \quad (4.9)$$

Podobne rozwinięcie stosowane jest również w opisie odpychania walencyjnego pomiędzy fragmentami.

$$V_m^{REP} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{j_{max}} c_{ij} e^{-\alpha_{ij} r} \quad (4.10)$$

Tak reprezentowane i odpowiednio sparametryzowane potencjały powinny rozsądnie reprodukcować właściwości cząsteczek rozpuszczalnika uwzględniając wszystkie efekty oddziaływania występujące na poziomie metody Hartree-Focka. Przeprowadzone dotychczas badania z zastosowaniem efektywnych potencjałów fragmentów wykazały, że metoda ta bardzo dobrze odtwarza zarówno energetykę

^a Dosłowne tłumaczenie. Sformułowanie to związane jest z zastosowaną parametryzacją, polegającą na dofitowaniu rozwinięcia gaussowskiego do różnicy pomiędzy energią oddziaływania otrzymaną na poziomie metody Hartree-Focka a tą obliczoną z rozwinięcia multipolowego i dystrybuowanych polaryzowalności.

procesów zachodzących w obecności niewielkiej liczby cząsteczek wody, jak również parametry strukturalne kompleksów wyznaczone w obliczeniach *ab-initio*.⁴⁴⁹⁻⁴⁵⁸

Wyrażenie na całkowitą energię układu ma postać zbliżoną do analogicznego równania (4.1) występującego w metodzie SCRF,

$$E^{HF} = \sum_p \sum_q d_{pq} (h_{pq} + V_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pqrs} g_{pqrs} + V_{NN} + V_N^{ef} + V_{ef}^{ef} \quad (4.11)$$

Pojawiają się tu jednak pewne dodatkowe człony związane z oddziaływaniem efektywnych fragmentów z jądrami atomowymi układu V_N^{ef} (w metodzie SCRF analogiczne oddziaływanie uwzględnione jest w V_{pq}), jak również oddziaływaniem pomiędzy fragmentami V_{ef}^{ef} . Natomiast koszt energetyczny polaryzacji fragmentów uwzględniony jest w V_{pq} (4.5). Wprowadźmy wyrażenie na zaburzenie związane z obecnością rozpuszczalnika V_{pq} ma inną postać, to podobnie jak w przypadku metody SCRF uwzględnione jest ono poprzez elementy macierzowe jednoelektronowego hamiltonianu.

$$V_{pq} = \langle p | \bar{V}^{ef} | q \rangle \quad (4.12)$$

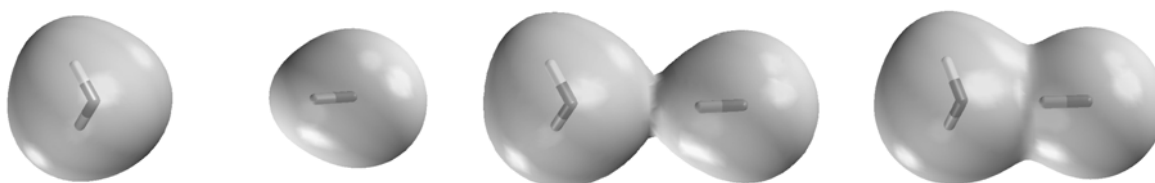
W przypadku i -tego fragmentu operator \bar{V}^{ef} jego oddziaływania z układem *ab-initio* zapisać można jako,

$$\bar{V}^{ef}(j, R) = \sum_{k=1}^K V_k^{EL}(j, R) + \sum_{l=1}^L V_l^{POL}(j, R) + \sum_{m=1}^M V_m^{REP}(j, R) \quad (4.13)$$

gdzie kolejne człony odpowiadają omawianym uprzednio wielocentrowemu rozwinięciu multipolowemu, polaryzowalnościom wiązań i wolnych par elektronowych oraz potencjałowi odpychająco-wymiennemu. Szczegółowe wyrażenia znaleźć można w pracy P.N. Day'a i wsp.⁷⁷

Całkowite energie monomerów A , B oraz dimeru AB wykorzystać można w obliczeniach energii oddziaływania w podejściu supermolekularnym, przy czym w obliczeniach energii monomerów konsekwentnie stosowana jest baza DCBS, a w przypadku modelu SCRF również wnętrza molekularna dimeru. W pracy Cammi'ego i wsp. na określenie analogicznej wielkości stosowano termin energia

swobodna oddziaływania, mając na względzie fakt, że do jej wyznaczenia stosowano wielkości uwzględniające koszt energetyczny polaryzacji rozpuszczalnika. W dalszym ciągu tego rozdziału stosowany będzie jednak konsekwentnie termin energia oddziaływania, aczkolwiek uwzględnia ona również względne różnice energetyczne związane ze zmianą stanu polaryzacji otoczenia przez podukłady i ich kompleks. Warto również skomentować nieco szerzej sposób wyboru wnęki molekularnej w obliczeniach energii podukładów, gdyż nie jest on jedynym możliwym. Wnękę dimeru zastosował również Cammi i wsp. motywując swój wybór analogią do procedury Boys'a-Bernardiego, jak również potencjalnymi problemami numerycznymi w razie zastosowania wnęk podukładów, związanymi z pojawieniem się niezerowej gęstości ładunku poza granicą ośrodka ciągłego. Wprawdzie istotnie dostrzec można pewne analogie pomiędzy procedurą równoważenia bazowego a zastosowaniem wnęki kompleksu w obliczeniach energii oddziaływania w polu reakcji, to zdaniem autora są one raczej przypadkowe. W celu uzasadnienia wybranej procedury obliczeniowej energii podukładów warto natomiast prześledzić zmiany zadanego konturu gęstości elektronowej kompleksu wraz ze wzrostem odległości międzycząsteczkowej (Rys. 4.3). Wyznaczona w ten sposób wnęka, jest jedną z najlepiej oddających rzeczywistą sytuację w roztworze.⁴⁵⁹ Na rysunku widoczne jest, jak wraz z malejącą odległością międzycząsteczkową kontury obu podukładów zlewają się ze sobą tworząc jedną powierzchnię. Ponieważ na każdym z tych etapów obliczyć można energię oddziaływania pomiędzy monomerami, w przypadku geometrii równowagowej najbardziej zasadne jest stosowanie wnęki molekularnej kompleksu.



Rys. 4.3 Refleksy konturu gęstości elektronowej o wartości $0.001 e/\text{bohr}^3$ wykonane dla kompleksu $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ przy zmniejszającej się odległości międzycząsteczkowej. Struktura po prawej stronie odpowiada geometrii równowagowej kompleksu.

W istocie argument ten jest zbliżony temu, który podają Szalewicz i Jeziorski przekonując,³⁶⁵ że nie należy uwzględniać efektu energetycznego deformacji strukturalnej podukładów jako składowej energii oddziaływania.

W przypadku wykorzystania w obliczeniach efektywnych fragmentów, kiedy uwzględniany jest więcej niż jeden fragment, przed obliczeniem energii oddziaływania należy odjąć od energii całkowitych energię oddziaływania pomiędzy fragmentami. Wprawdzie oddziaływania związane z wielocentrowym rozwinięciem multipolowym i potencjałem odpychająco-wymiennym pozostają niezmiennie zarówno w obliczeniach podukładów jak i kompleksu, to rozkłady gęstości ładunku monomerów i dimeru wywołają odmienną polaryzację fragmentów. Fakt ten powoduje powstanie drobnych różnic w oddziaływaniu polaryzacyjnym pomiędzy fragmentami w obliczeniach energii układów A , B i AB . W przypadku prezentowanych tu wyników obliczeń dla solwatowanego dimeru wody, początkowo zanedbywane różnice rosły wraz ze zwiększającą się liczbą fragmentów. W przypadku największego badanego układu, oddziaływania polaryzacyjne wyznaczone w obliczeniach energii dimeru były o około 1 kcal/mol bardziej stabilizujące niż te wyznaczone w obliczeniach energii monomerów (stanowi to ok. 3% całkowitego oddziaływania polaryzacyjnego fragmentów).

Tak obliczoną energię oddziaływania podzielić można na dwie składowe.

$$\Delta E^{HF} = \Delta E^{HF,0} + \Delta E^{HF,S} \quad (4.14)$$

Pierwsza z nich $\Delta E^{HF,0}$ reprezentuje kwantowo-chemiczne oddziaływanie pomiędzy podukładami, których rozkłady gęstości zaburzone są poprzez wzajemne oddziaływanie oraz oddziaływanie z cząsteczkami rozpuszczalnika (tutaj reprezentowanymi poprzez efektywne potencjały lub dielektryczne medium). W obliczeniach $\Delta E^{HF,0}$ wykorzystać można energie całkowite otrzymane jako wartości spodziewane dla niezaburzonego hamiltonianu \hat{H}^0 (niezmodyfikowanego przez V_{pq}) dla funkcji falowych będących rozwiązaniem zagadnienia wariacyjnego w metodzie SCRF lub EFP (ψ^S).

$$\Delta E^{HF,0} = \frac{\langle \psi_{AB}^S | \hat{H}_{AB}^0 | \psi_{AB}^S \rangle}{\langle \psi_{AB}^S | \psi_{AB}^S \rangle} - \frac{\langle \psi_A^S | \hat{H}_A^0 | \psi_A^S \rangle}{\langle \psi_A^S | \psi_A^S \rangle} - \frac{\langle \psi_B^S | \hat{H}_B^0 | \psi_B^S \rangle}{\langle \psi_B^S | \psi_B^S \rangle} \quad (4.15)$$

Kwantowo-chemiczne oddziaływanie $\Delta E^{HF,0}$ podzielić można dalej wykorzystując opisaną już wcześniej metodę wariacyjno-perturbacyjną.

$$\Delta E^{HF,0} = \varepsilon_{el}^{(10)} + \varepsilon_{ex}^{HL} + \Delta E_{del}^{HF,0} \quad (4.16)$$

Składowa $\Delta E^{HF,S}$ wyznacza natomiast względną stabilizację dimeru w stosunku do monomerów wywołaną oddziaływaniem wspomnianych układów z polem reakcji bądź efektywnymi fragmentami.

$$\Delta E^{HF,S} = \Delta E^{HF} - \Delta E^{HF,0} \quad (4.17)$$

Wielkość ta wyraża efekt energetyczny pośredniego oddziaływania pomiędzy układami poprzez efekty polaryzacyjne przenoszone przez rozpuszczalnik. Uwzględnia ona również koszt energetyczny polaryzacji rozpuszczalnika i jako taka jest ściśle związana z energią solwatacji układu. Ponieważ analogiczną wielkość wyznaczyć można również dla funkcji Heitlera-Londona,

$$\Delta E^{HL,0} = \frac{\langle \hat{A}\psi_A^S \psi_B^S | \hat{H}_{AB}^0 | \hat{A}\psi_A^S \psi_B^S \rangle}{\langle \hat{A}\psi_A^S \psi_B^S | \hat{A}\psi_A^S \psi_B^S \rangle} - \frac{\langle \psi_A^S | \hat{H}_A^0 | \psi_A^S \rangle}{\langle \psi_A^S | \psi_A^S \rangle} - \frac{\langle \psi_B^S | \hat{H}_B^0 | \psi_B^S \rangle}{\langle \psi_B^S | \psi_B^S \rangle} \quad (4.18)$$

$$\Delta E^{HL,S} = \Delta E^{HL} - \Delta E^{HL,0} \quad (4.19)$$

możliwy jest jej dalszy podział

$$\Delta E^{HF,S} = \Delta E^{HL,S} + \Delta E_{del}^{HF,S} \quad (4.20)$$

Zdefiniowana powyżej składowa $\Delta E^{HL,S}$ reprezentuje mediowane przez rozpuszczalnik oddziaływanie monomerów, których rozkłady gęstości niezaburzone są wzajemnym oddziaływaniem, a jedynie obecnością pola reakcji. Podczas gdy $\Delta E_{del}^{HF,S}$ wyraża zmianę wartości $\Delta E^{HL,S}$ wywołaną relaksacją rozkładów gęstości podukładów pod wpływem wzajemnego oddziaływania.

4.2 SZCZEGÓŁY OBLICZEŃ.

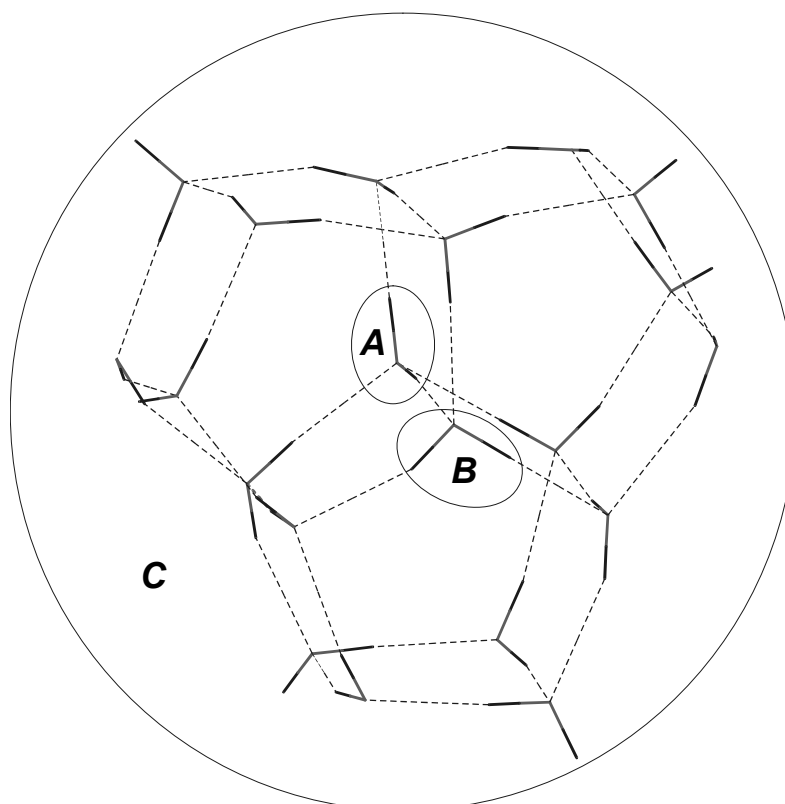
W obliczeniach testowych zdecydowano się na wybór dwóch układów molekularnych – dimeru fluorowodoru oraz dimeru wody. Taki wybór układów podyktowany był dużym momentem dipolowym cząsteczek fluorowodoru i wody (wartości empiryczne to odpowiednio 1.91 i 1.85 D),⁴⁶⁰ a w przypadku dimeru (HF)₂ również możliwością porównania otrzymanych rezultatów z wynikami Cammi'ego i wsp.⁸¹ W przypadku dimeru wody nie bez znaczenia pozostawał fakt, że jedyne w pełni sparametryzowane efektywne potencjały fragmentów dostępne są obecnie właśnie dla cząsteczki wody.

We wszystkich obliczeniach wykorzystano geometrie kompleksów z fazy gazowej, otrzymane przez Halkier'a i wsp.¹⁵¹ w optymalizacji na poziomie metody sprzężonych klasterów w wariacie CCSD(T)^{152,153} przy zastosowaniu bazy funkcyjnej AUG-cc-pVTZ.³⁵⁵ Rezultaty podziału energii oddziaływania na poziomie metody SCRF otrzymano wedle opisanego w poprzednim paragrafie schematu, stosując w obliczeniach tę samą bazę funkcyjną AUG-cc-pVTZ. Promienie wnek obliczono na podstawie objętości ograniczonej przez kontur gęstości elektronowej kompleksu o wartości 0.001 e/bohr³, zakładając ich sferyczną postać (tak otrzymana wartość powiększona została o 0.5 Å).

W przypadku, gdy rozpuszczalnik reprezentowany był poprzez efektywne potencjały fragmentów, obliczenia wykonano dla systematycznie przyłączanych do dimeru (H₂O)₂ fragmentów reprezentujących cząsteczki wody. Ich położenie względem kompleksu zostało za każdym razem zoptymalizowane, przy czym ich początkowe położenia wybrano tak, aby odpowiadały one w miarę systematycznemu zapełnianiu powłoki solwatacyjnej dimeru. Obliczenia wykonano dla maksymalnie 18 fragmentów, przy czym ta ostatnia struktura (Rys. 4.2), jak i wiele poprzednich zbliżona była do struktur globalnych minimów klasterów wody, intensywnie badanych w ostatnich latach. Ponieważ w obliczeniach wykorzystano wariant efektywnego potencjału sparametryzowanego na poziomie metody RHF/DH(d,p)⁴⁶¹ (H2OEF2),⁴⁶² optymalizację położenia fragmentów przeprowadzono na tym samym poziomie metody teoretycznej. Dla tak otrzymanych struktur przeprowadzono obliczenia zgodnie z opisaniem w poprzednim paragrafie schematem wykorzystując dwie bazy funkcyjne DH(d,p)

oraz AUG-cc-pVTZ, przy czym prezentowane są tylko wyniki obliczeń w większej bazie. Obserwowane różnice były bardzo systematyczne, a optymalizacja geometrii przeprowadzona na poziomie metody RHF/AUG-cc-pVTZ dla mniejszej liczby fragmentów również nie wprowadzała istotnych zmian.

Interesujące mogą okazać się relacje pomiędzy obserwowanym wpływem otoczenia na składowe energii oddziaływania kompleksu, a nieaddytywnością oddziaływań w analogicznej sytuacji, kiedy zarówno kompleks jak i powłoka solwatacyjna opisane są na tym samym poziomie teorii.



Rys. 4.4 Analiza oddziaływań wielociałowych w badanych układach, gdzie trzy oddziałujące podukłady stanowią cząsteczki wody solwatowanego kompleksu (A, B) oraz traktowane sumarycznie cząsteczki otoczenia (C).

W celu ustalenia możliwych związków przeprowadzono analizę oddziaływań wielociałowych dla struktur otrzymanych na drodze optymalizacji położenia fragmentów, przy czym w ich miejscu umieszczono cząsteczki wody o tej samej geometrii, opisane kwantowo-chemicznie. Przeprowadzenie takiego zabiegu usprawiedliwia bardzo dobra zgodność pomiędzy strukturami otrzymanymi na drodze optymalizacji klasterów wody przy zastosowaniu efektywnych potencjałów

fragmentów oraz w obliczeniach kwantowo-chemicznych (na tym samym poziomie metody teoretycznej, na jakim dokonano parametryzacji efektywnych potencjałów).⁴⁶³ Zarówno w przypadku cząsteczek kompleksu jak i cząsteczek wody w powłoce solwatacyjnej zastosowano bazę funkcyjną DH(d,p), a analizę przeprowadzono na poziomie metody Hartree-Focka. W celu uzyskania bardziej czytelnych rezultatów, cząsteczki rozpuszczalnika potraktowano jako supermolekularne „trzecie ciało” (Rys. 4.4).

4.3 DYSKUSJA OTRZYMANYCH REZULTATÓW.

Pomimo zastosowania wnęki o dużo prostszej konstrukcji oraz różnic w wykorzystanych schematach podziału energii oddziaływania, wyznaczony w zaproponowanym tu podejściu wpływ dielektrycznego otoczenia na naturę oddziaływania pomiędzy cząsteczkami fluorowodoru jest zbliżony do wyników otrzymanych przez Cammi'ego i wsp.⁸¹ Wybrane rezultaty zebrano w Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Porównanie wybranych składowych energii oddziaływania dwóch cząsteczek fluorowodoru otrzymanych przez Cammi'ego i wsp. [81] oraz pochodzących z obecnej pracy. W obliczeniach wykorzystano geometrię kompleksu oraz bazę funkcyjną (4-31G) identyczne jak w pracy Cammi'ego i wsp. Wszystkie wartości podano w kcal/mol.

Składowe energii oddziaływania	Otoczenie kompleksu oraz odpowiadająca mu wartość stałej dielektrycznej						
	Próżnia	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₅ Cl	CH ₃ OH	H ₂ O
	1.00	2.23	2.28	3.39	5.71	32.63	78.50
Cammi i wsp.							
E_{EL}	-7.84	-8.24	-8.25	-8.37	-8.49	-8.65	-8.67
E_{EX}^{CP}	3.70	3.50	3.50	3.44	3.39	3.32	3.31
$E_{PL} + E_{CT}^{CP} + E_{MIX}^{CP}$	-1.87	-1.99	-1.99	-2.03	-2.06	-2.10	-2.10
$G_{INT}^{CP} - E_{INT}^{CP}$	-	0.35	0.36	0.47	0.57	0.70	0.72
G_{INT}^{CP}	-6.01	-6.37	-6.37	-6.49	-6.59	-6.73	-6.75
Obecna praca							
$\epsilon_{el}^{(10)}$	-9.49	-9.66	-9.67	-9.73	-9.79	-9.87	-9.88
ϵ_{ex}^{HL}	5.07	5.04	5.04	5.03	5.02	5.00	5.00
$\Delta E_{del}^{HF,0}$	-1.60	-1.35	-1.34	-1.24	-1.13	-0.97	-0.95
$\Delta E^{HF,S}$	-	-1.17	-1.20	-1.63	-2.06	-2.66	-2.75
ΔE^{HF}	-6.01	-7.14	-7.17	-7.57	-7.96	-8.50	-8.57

Z uwagi na różnice w obu schematach, wartości składowych obliczonych w procedurze wariacyjno-perturbacyjnej ($\epsilon_{el}^{(10)}$, ϵ_{ex}^{HL} i $\Delta E_{del}^{HF,0}$) porównywać należy z wyznaczonymi przez Cammi'ego i wsp. składowymi energiami oddziaływania (pierwsze trzy wiersze tabeli). Wartości składowych elektrostatycznych i wymiennych otrzymane w obu metodach wykazują identyczne trendy wraz ze

wzrostem polarności ośrodka, aczkolwiek zmiany obserwowane w wartościach składowych $\epsilon_{el}^{(10)}$ i ϵ_{ex}^{HL} są wyraźnie słabsze. Wzrost stabilizacji pochodzącej od oddziaływań elektrostatycznych związany jest z rosnącą polaryzacją podukładów wywołaną oddziaływaniem z wyindukowanym w dielektryku momentem dipolowym. Dość oczekiwane są też niewielkie zmiany w wartości składowej wymiennej, z uwagi na lokalną naturę tych oddziaływań. Natomiast porównanie wartości składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del}^{HF,0}$ z sumaryczną stabilizacją pochodzącą od składowych E_{PL} , E_{CT}^{CP} i E_{MIX}^{CP} wykazuje zasadnicze różnice w kierunkach zmian wyznaczonych w obu schematach. Efekt ten przynajmniej częściowo przypisać można zastosowaniu różnych wariantów procedury równoważenia bazowego (paragraf 2.3.3). Nie bez znaczenia pozostaje tu fakt wyraźnych różnic w konstrukcji wnęki molekularnej. Na niedostatki zastosowanej tu sferycznej wnęki wskazują także wyraźne rozbieżności pomiędzy wartością składowej $\Delta E^{HF,S}$ a różnicą pomiędzy składowymi G_{INT}^{CP} i E_{INT}^{CP} , jak również wyznaczone w obu metodach wartości energii swobodnych solwatacji kompleksu (Tab. 4.2).

Tab. 4.2 Energie swobodne solwatacji dimeru wyznaczone w obecnej pracy (SCRF) oraz przez Cammi'ego i wsp. (PCM). Wszystkie wartości podano w kcal/mol.

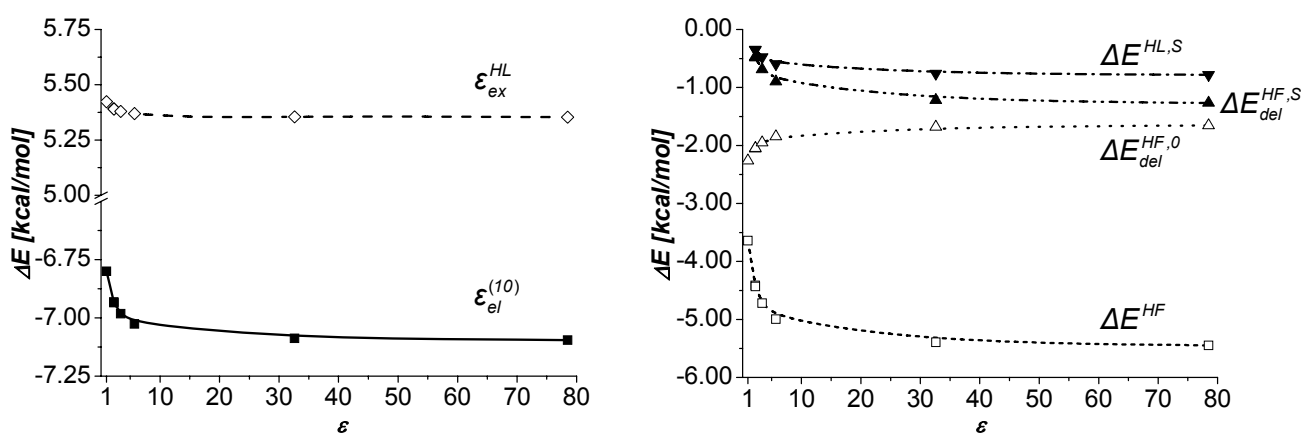
ΔG_{sol}^{HF}	Otoczenie kompleksu oraz odpowiadająca mu wartość stałej dielektrycznej					
	CCl₄	C₆H₆	C₆H₁₄O	C₆H₅Cl	CH₃OH	H₂O
	2.23	2.28	3.39	5.71	32.63	78.50
SCRF	-2.74	-2.80	-3.76	-4.68	-5.94	-6.11
PCM	-5.32	-5.43	-7.16	-8.75	-10.92	-11.20

Aczkolwiek fakt identycznego kierunku zmian w wartościach ΔE^{HF} i G_{INT}^{CP} wraz ze wzrostem polarności otoczenia, jak również dość systematycznych różnic w wyznaczonych entalpiach solwatacji kompleksu sugerować może, że przyczyną obserwowanych na poziomie składowych oddziaływania niezgodności mogą być różnice w sposobie uwzględniania efektu zmiany stanu polaryzacji otoczenia. Wykorzystane w obu schematach modele rozpuszczalnika reprezentują bowiem dwie różne filozofie uwzględniania tych efektów, klasyfikowane przez Zenera jako metody typu A i B (odpowiednio dla zastosowanych wariantów modelu SCRF i PCM).⁴⁶⁴ Wprawdzie zastosowanie obu wariantów prowadzi do tej samej entalpii

swobodnej solwatacji, to już we właściwościach solwatowanego układu występować mogą wyraźne różnice.⁴⁶⁴

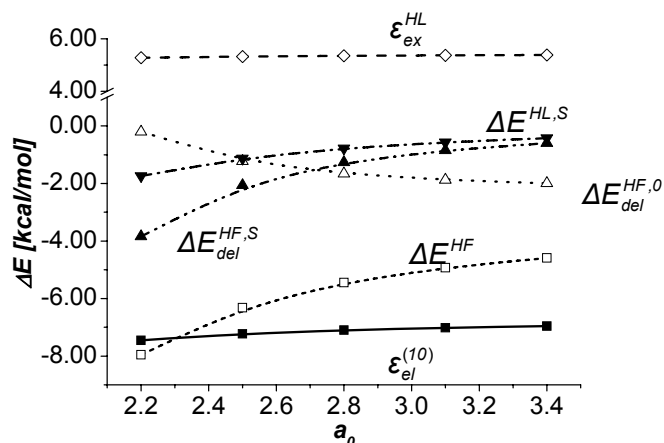
Pomimo obserwowanych różnic w wynikach otrzymanych obiema metodami, interpretacja składowych oddziaływań kwantowo-chemicznego ($\Delta E^{HF,0}$ i E_{INT}^{CP}) prowadzi do bardzo podobnych wniosków. Więcej informacji na temat natury diskutowanych rozbieżności dostarczą obliczenia z wykorzystaniem bardziej zaawansowanych ciągłych modeli rozpuszczalnika typu PCM oraz COSMO (ang. *Conductor-like Screening Model*).⁴⁶⁵⁻⁴⁷⁰ Prace nad implementacją zaproponowanego tu schematu dla tych modeli otoczenia są w trakcie realizacji.

Rozszerzenie zastosowanej bazy funkcyjnej oraz wykorzystanie dokładniejszej geometrii kompleksu nie wprowadza istotnych zmian we względnych różnicach wartości składowych otrzymanych dla funkcji Heitlera-Londona, natomiast relatywna stabilizacja związana z efektami relaksacji rozkładów gęstości podukładów zwiększa się nieznacznie. Wyniki w postaci wykresów prezentowane są na Rys. 4.5.



Rys. 4.5 Wartości składowych energii oddziaływania w funkcji rosnącej stałej dielektrycznej ośrodka dla dimeru $(HF)_2$ ($a_0=2.80 \text{ \AA}$). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].

Jak już wcześniej wspomniano bardzo silnym parametrem metody samouzgodnionego pola reakcji jest geometria wnęki molekularnej. W celu dokładniejszego zbadania wpływu modyfikacji tego parametru na otrzymane wyniki przeprowadzono obliczenia dla stałej dielektrycznej 78.5 i wartości a_0 z przedziału $\pm 0.6 \text{ \AA}$ w stosunku do tej wyznaczonej z objętości cząsteczkowej.

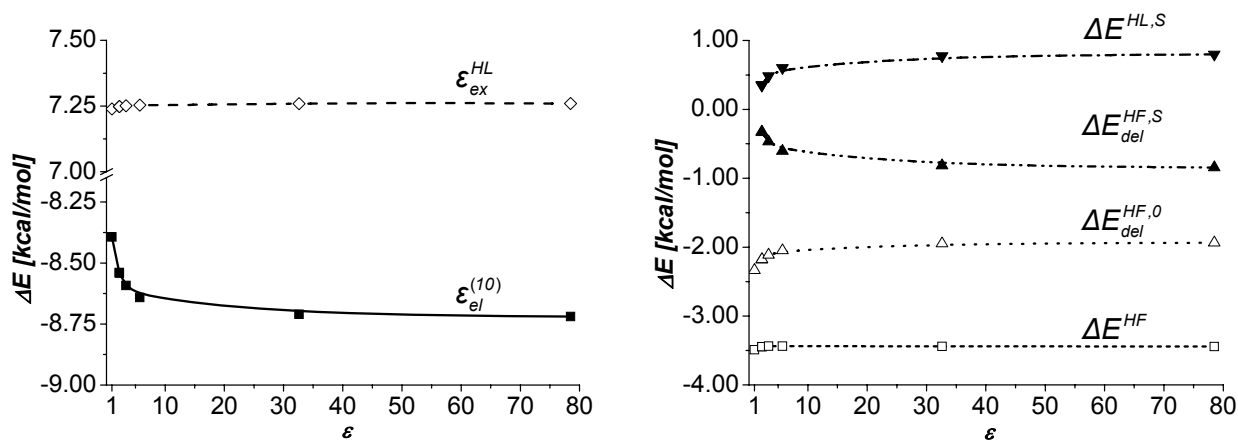


Rys. 4.6 Zmiany w obliczonych wartościach składowych energii oddziaływania w zależności od zastosowanego promienia wnęki (a_0) dla dimeru $(HF)_2$ ($\epsilon=78.5$). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].

Wyniki przedstawiono na Rys. 4.6. Szczególnie wrażliwe na zmianę geometrii wnęki są składowe $\Delta E^{HL,S}$ oraz $\Delta E_{del}^{HF,S}$, co wydaje się zrozumiałe biorąc pod uwagę ich ścisły związek z energiami solwatacji podukładów i ich kompleksu. Również wartość składowej delokalizacyjnej bardzo silnie zależy od zastosowanego promienia wnęki, przy czym z uwagi na przeciwstawny w stosunku do $\Delta E^{HF,S}$ kierunek zachodzących zmian efekty te częściowo znoszą się.

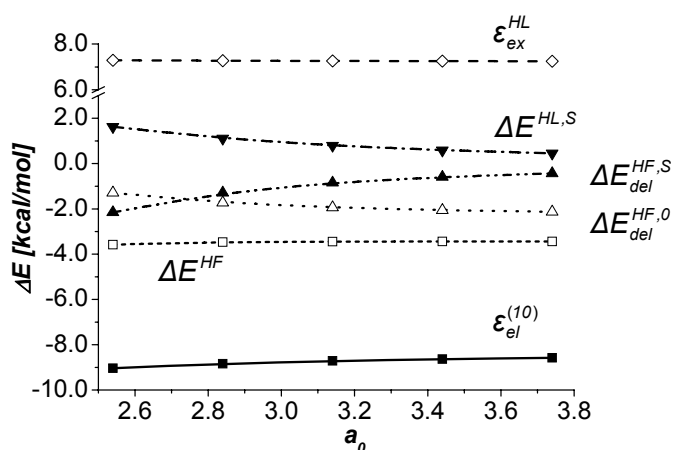
Analogiczna analiza przeprowadzona dla dimeru wody prowadzi do jakościowo zbliżonych efektów wpływu polarnego otoczenia na naturę oddziaływania (Rys. 4.7). Podobnie jak w przypadku dimeru fluorowodoru wzrost przenikalności dielektrycznej ośrodka powoduje wzrost oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy układami, nieznacznie modyfikując przy tym ich odpychanie walencyjne. Obserwowany jest również zbliżony efekt w postaci niewielkiej destabilizacji składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del}^{HF,0}$. Zasadnicze różnice występują natomiast w zmianach wartości składowej $\Delta E^{HL,S}$, której wkład jest w tym wypadku destabilizujący, a co więcej efekt ten narasta wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej otoczenia. Sumaryczny efekt stabilizacji od składowych $\Delta E^{HL,S}$ i $\Delta E_{del}^{HF,S}$ jest zanedbywalnie mały, co przy przeciwstawnych sobie zmianach zachodzących w wartościach składowych elektrostatycznej i

delokalizacyjnej powoduje, że całkowita energia oddziaływania pozostaje praktycznie bez zmian.



Rys. 4.7 Wartości składowych energii oddziaływania w funkcji rosnącej stałej dielektrycznej ośrodka dla dimeru $(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a_0=3.14 \text{ \AA}$). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].

Wprawdzie obliczone *ab-initio* wartości momentu dipolowego oddziałujących cząsteczek wody i ich kompleksu w fazie gazowej bliskie są tym wyznaczonym dla dimeru fluorowodoru ($1.98 D$ w przypadku monomerów i $2.70 D$ w przypadku dimeru), to otrzymane rezultaty sygnalizują, że zastosowanie sferycznej wnęki jest w wypadku tego kompleksu zbyt dużym uproszczeniem.



Rys. 4.8 Zmiany w obliczonych wartościach składowych energii oddziaływania w zależności od zastosowanego promienia wnęki (a_0) dla dimeru $(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\epsilon=78.5$). Wyniki otrzymane zostały przy zastosowaniu bazy AUG-cc-pVTZ dla równowagowej geometrii kompleksu z fazy gazowej podanej przez Halkier'a i wsp. [151].

Dowodem na to są również niewielkie zmiany w wartościach składowych energii oddziaływania (Rys. 4.8), a w szczególności składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del}^{HF,0}$ sugerujące, że oddziaływanie z polem reakcji jest w tym wypadku stosunkowo małe.

Entalpię swobodną solwatacji przedstawia się często jako sumę następujących udziałów,⁵⁵

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \Delta G_{vdW} + \Delta G_{cav} \quad (4.21)$$

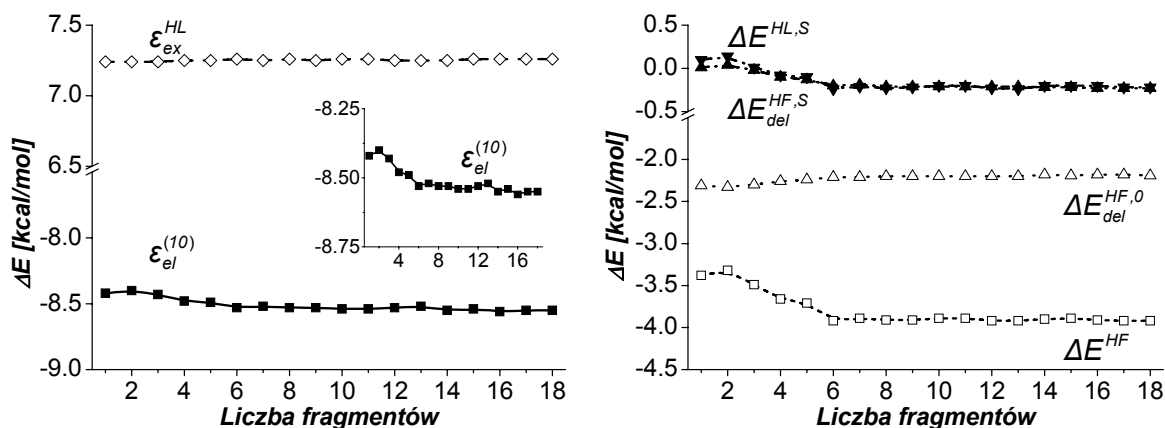
gdzie kolejne przyczynki odpowiadają różnego rodzaju oddziaływaniom solwatowanego układu z otoczeniem, przy czym ΔG_{el} uwzględnia efekty elektrostatyczne i indukcyjne,^a ΔG_{vdW} oddziaływania dyspersyjne, natomiast ΔG_{cav} odpowiada dodatniemu efektowi energetycznemu, który towarzyszy utworzeniu w rozpuszczalniku objętości zajmowanej przez solwatowaną cząsteczkę. Przedyskutowane do tej pory wyniki otrzymano przy zastosowaniu ciągłej reprezentacji otoczenia, która pozwala na uwzględnienie jedynie efektów polaryzacyjnych zawartych w ΔG_{el} . Dyskretny model efektywnych potencjałów fragmentów pozwala na dużo bardziej realistyczny opis oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i solwatowaną cząsteczką. Aby lepiej prześledzić zależności pomiędzy zastosowanymi wariantami metody SCRF i EFP, skonstruowano na bazie potencjału H2OEF2 efektywny potencjał uwzględniający jedynie oddziaływania polaryzacyjne (H2OEF2-POL).

$$\hat{V}^{ef}(j, R) = \sum_{I=1}^L V_I^{POL}(j, R) \quad (4.22)$$

Zmiany w wartości składowych oddziaływania kompleksu w miarę systematycznego uwzględniania w obliczeniach rosnącej liczby fragmentów opisanych takim właśnie potencjałem przedstawiono na Rys. 4.9. Stopniowe rozbudowywanie powłoki solwatacyjnej odpowiada, z perspektywy solwatowanego układu, wzrostowi przenikalności dielektrycznej jego otoczenia. Ponieważ położenia fragmentów w stosunku do kompleksu były każdorazowo

^a Niezwykle interesująca z punktu widzenia teorii oddziaływań analiza przyczynków do entalpii swobodnej solwatacji przedstawiona została ostatnio przez T. Visentin'a i wsp. [471],[472].

zoptymalizowane, uwzględniony został nie tylko efekt zmiany stanu polaryzacji elektronowej cząsteczek rozpuszczalnika, ale również ten związany ze zmianą ich orientacji. Stąd nie dziwią bardzo podobne trendy zmian wartości składowych elektrostatycznej i delokalizacyjnej. Co interesujące, obserwowane zmiany nasycają się już po uwzględnieniu pierwszych sześciu fragmentów, tworzących wiązania wodorowe z solwatowanym układem (Rys. 4.2).

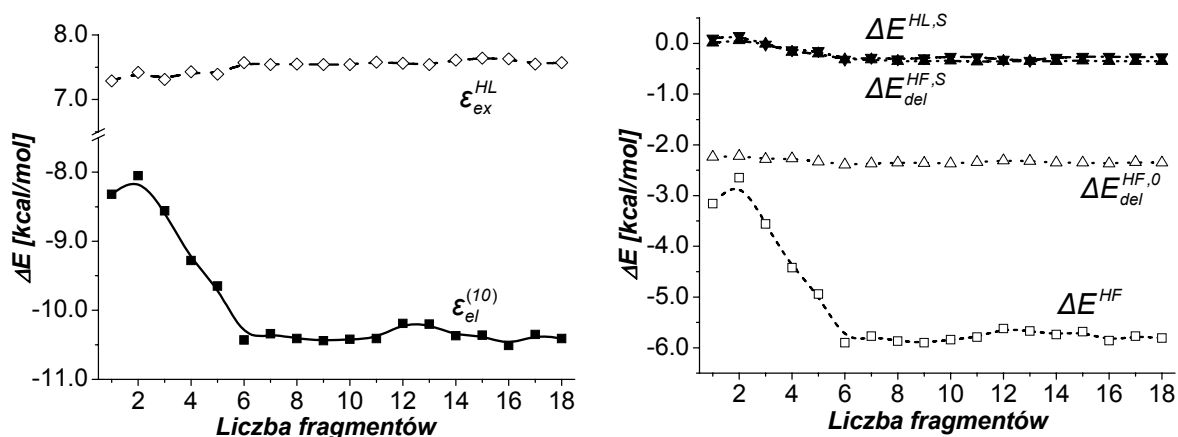


Rys. 4.9 Zmiany w wartościach składowych energii oddziaływania wraz z systematycznym rozbudowywaniem powłoki solwacyjnej dimeru (H_2O)₂ dla efektywnych potencjałów fragmentów uwzględniających jedynie oddziaływania polaryzacyjne (H_2OEF_2 -POL). W kwantowo-chemicznym opisie dimeru zastosowano bazę AUG-cc-pVTZ.

Warto również zwrócić uwagę na istotny w świetle wcześniejszych rozważań fakt, iż dużo lepszy opis lokalnego rozkładu cząsteczek rozpuszczalnika, od zapewnionego przez sferyczną półmakroskopową wnękę, prowadzi do odmiennego trendu zmian wartości składowej $\Delta E^{HL,S}$. Efekt ten powoduje oczekiwany wzrost względnej stabilizacji kompleksu w stosunku do fazy gazowej, wywołany jego oddziaływaniem z otoczeniem.

Na kolejnych wykresach przedstawiono wyniki uzyskane dla pełnej postaci efektywnych potencjałów fragmentów (Rys. 4.10). Uwzględnienie zaniedbanych wcześniej oddziaływań elektrostatycznych układu z cząsteczkami rozpuszczalnika prowadzi do drastycznego wzrostu stabilizacji kompleksu w procesie mikrosolvatacji. Dzieje się tak, ponieważ potencjał elektrostatyczny generowany przez rozkład gęstości ładunku fragmentów (reprezentowany w tym wypadku przez wielocentrowe rozwinięcie multipolowe) wywołuje silną polaryzację

oddziałujących podukładów. Prowadzi to do wyraźnego wzrostu stabilizacji od składowej elektrostatycznej oddziaływania. Świadczyć o tym może również fakt, że i w tym wypadku najsilniejsze zmiany obserwowane są podczas przyłączania pierwszych sześciu fragmentów, znajdujących się w bezpośredniej bliskości oddziałującego kompleksu.

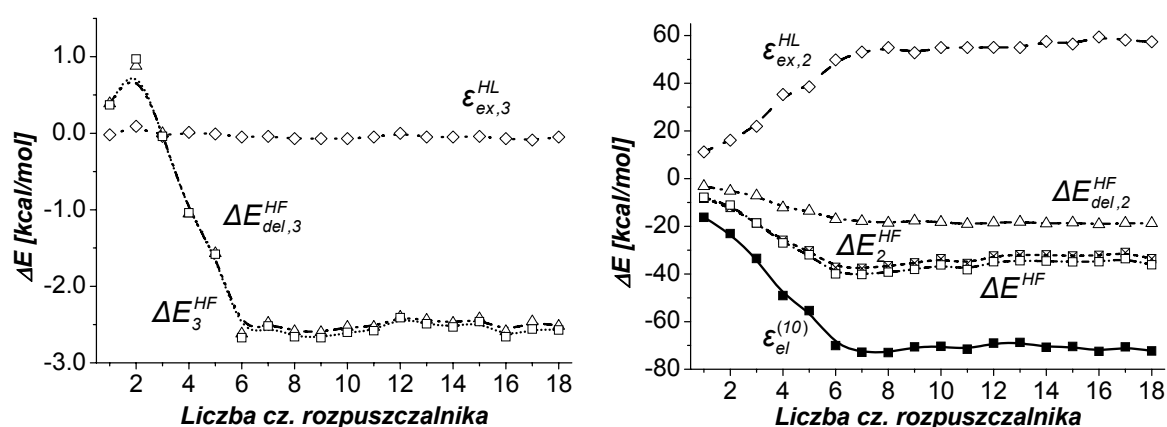


Rys. 4.10 Zmiany w wartościach składowych energii oddziaływania wraz z systematycznym rozbudowywaniem powłoki solwacyjnej dimeru (H_2O)₂ uzyskane dla pełnej postaci efektywnych potencjałów fragmentów (H2OEF2). W kwantowo-chemicznym opisie dimeru zastosowano bazę AUG-cc-pVTZ.

W zasadzie identyczne trendy zmian w wartościach składowych $\Delta E^{HL,S}$ i $\Delta E_{del}^{HF,S}$, otrzymane dla dwóch zastosowanych tu wariantów efektywnych potencjałów, potwierdzają ich wcześniejszą interpretację, wiążącą je z przenoszonymi przez otoczenie efektami polaryzacyjnymi. Interesująca jest natomiast subtelna zmiana w kierunku ewolucji wartości składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del}^{HF,0}$, która w wypadku zastosowania pełnej postaci efektywnych potencjałów zwiększa nieznacznie swój stabilizujący wkład, odmiennie niż miało to miejsce w obliczeniach przeprowadzonych dla modelu SCRF oraz potencjału H2OEF2-POL.

Do ciekawych wniosków prowadzi również analiza nieaddytywności oddziaływań, przeprowadzona dla klasterów odpowiadających strukturalnie układom dimeru wody wraz z otaczającymi go fragmentami, przy czym fragmenty zastąpiono opisanymi kwantowo-chemicznie cząsteczkami wody o tej samej geometrii. Wprowadzie stosowne obliczenia przeprowadzono w tym wypadku na

poziomie metody HF/DH(d,p), to w obliczeniach z wykorzystaniem efektywnych potencjałów fragmentów, przy zmianie bazy z DH(d,p) na AUG-cc-pVTZ obserwowano jedynie znikome różnice we względnych wartościach składowych energii oddziaływania w stosunku do tych wyznaczonych dla izolowanego kompleksu (nie przekraczające 0.07 kcal/mol). Pozwala to na bezpieczne porównywanie obserwowanych trendów zmian w miarę uwzględniania rosnącej liczby cząsteczek rozpuszczalnika.



Rys. 4.11 Analiza oddziaływań wielociałowych pomiędzy cząsteczkami dimeru i rozbudowywaną powłoką solwacyjną (Rys. 4.4). Wyniki otrzymano na poziomie metody HF/DH(d,p).

Otrzymane rezultaty (Rys. 4.11) potwierdzają zasadność wyciągniętych wcześniej wniosków. Nieaddytywność składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del,3}^{HF}$ w oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami kompleksu a rozbudowywaną powłoką solwacyjną uwzględnia zarówno wzrost stabilizacji związany z polaryzacją podukładów (Rys. 4.4, A, B), jak również efekt pośredniego oddziaływania pomiędzy nimi związany ze zmianą stanu polaryzacji cząsteczek otoczenia (Rys. 4.4, C). Istotnie w przypadku oddziaływania cząsteczek kompleksu z powłoką solwacyjną złożoną z sześciu cząsteczek wody, kiedy to dochodzi do ustabilizowania się obserwowanych zmian, wartość składowej $\Delta E_{del,3}^{HF}$ wynosi -2.67 kcal/mol , podczas gdy suma $\Delta E^{HF,S}$ i wzrostu stabilizacji od składowej $\epsilon_{el}^{(10)}$ w stosunku do jej wartości w izolowanym dimerze -2.68 kcal/mol . Znakomicie odtworzona jest nawet początkowa niemonotoniczność zachodzących zmian. Wprawdzie wyznaczona wielkość nieaddytywności w oddziaływaniach podukładów A, B oraz powłoki

solwatacyjnej $C \Delta E_3^{HF}$ (związana praktycznie wyłącznie z nieaddytywnością składowej delokalizacyjnej) wydaje się być nieznaczna w stosunku do całkowitej energii oddziaływania ΔE^{HF} , to z perspektywy oddziaływań solwatowanego kompleksu jest ona niezwykle istotna.

4.4 WNIOSKI.

Wprawdzie sferyczna wnęka molekularna zastosowana w uwzględnionym tu wariacie metody samouzgodnionego pola reakcji jest zapewne zbyt dużym uproszczeniem, aby poprawnie oddać efekt pośredniego oddziaływania podukładów poprzez zmianę stanu polaryzacji rozpuszczalnika, to interpretacja składowych oddziaływania kwantowo-chemicznego $\Delta E^{HF,0}$ prowadzi do wniosków zgodnych z wyciągniętymi na podstawie rezultatów obliczeń Cammi'ego i wsp. Warto również podkreślić, że obserwowane rozbieżności mogą być wynikiem nie tylko różnic w zastosowanych modelach rozpuszczalnika, ale już w samych schematach podziału energii oddziaływania. Szczególnie, że analiza porównawcza przeprowadzona została z konieczności w bardzo ograniczonej bazie funkcyjnej.

Wszystkie przeprowadzone obliczenia wskazują na istotny wzrost stabilizacji pochodzącej od oddziaływań elektrostatycznych. Efekt ten związany jest z rosnącą polaryzacją podukładów, wywołaną ich oddziaływaniem z otoczeniem, a jak wykazała przeprowadzona analiza, kluczową rolę w jego powstaniu odgrywają trzyciałowe efekty delokalizacyjne $\Delta E_{del,3}^{HF}$. Przeprowadzone badania wskazują również na duży wpływ specyficznych oddziaływań podukładów z powłoką solwatacyjną na ich stabilizację w solwatowanym kompleksie.

Otrzymane wyniki zachęcają do dalszych prac oraz implementacji zaproponowanego schematu dla bardziej wyrafinowanych ciągłych modeli rozpuszczalnika.

5. PODSUMOWANIE.

Przeprowadzone badania umożliwiły uzyskanie wielu cennych informacji dotyczących natury procesu mikrosolvatacji anionów chlorowców i kationu metylowego. Zbadano również wpływ transformacji jonów w formę obojętną, wywołaną oderwaniem bądź przyłączeniem elektronu, na strukturę ich kompleksów z cząsteczkami rozpuszczalnika, jak również naturę wiążących je sił.

Anionowe kompleksy chlorowców z cząsteczką wody stabilizowane są przez silne wiązanie wodorowe, które słabnie w miarę powiększania się rozmiaru jonu. Efekt ten wywołany jest rosnącą objętością anionów, która prowadzi do związanego ze wzrostem odpychania walencyjnego, zwiększenia się długości wiązania wodorowego, a w konsekwencji do osłabienia jego siły. Oderwanie elektronu od kompleksu jonowego prowadzi do gwałtownego osłabienia wiązania wodorowego. Skutkuje to wzrostem długości wiązania wodorowego, jak również subtelnymi zmianami związanymi z izomerią orientacyjną cząsteczki wody, które widoczne są również w eksperymencie. W sprzyjających okolicznościach wzbudzenie termiczne kompleksu prowadzić może do izomeryzacji do preferowanej energetycznie struktury kompleksu van der Waalsa, stabilizowanego przez oddziaływania polaryzacyjne i dyspersyjne.

W dalszym procesie mikrohydratacji anionu chloru w istotny sposób zmienia się natura oddziaływania asocjowanych cząsteczek z kompleksem, co widoczne jest w zwiększającym się systematycznie udziale oddziaływań polaryzacyjnych. Mimo to całkowite oddziaływanie anionu z powiększającą się powłoką solwatacyjną zdominowane jest wyraźnie przez oddziaływania elektrostatyczne. Oddziaływania w badanych kompleksach wykazują stosunkowo dużą addytywność, przy niewielkim udziale w całkowitej stabilizacji oddziaływań wielociałowych, zdominowanych przez trzyciałowe efekty polaryzacyjne. Oddziaływania te są destabilizujące, pomimo że rozbudowywana powłoka solwatacyjna zbliżona jest strukturalnie do obojętnych klasterów wody, które w równowagowych geometriach stabilizowane są częściowo przez silne oddziaływania kooperatywne.

Połączenia kationu metylu z atomami gazów szlachetnych wykazują dramatyczny wzrost ich stabilizacji wraz ze wzrostem rozmiaru atomu, począwszy od typowej dla kompleksów van der Waalsa w kompleksie z atomem Helu do

porównywalnej z mocą wiązań kowalencyjnych w kompleksach z atomami Kryptonu i Ksenonu. Jak wykazała analiza przeprowadzona dla kompleksu kationu metylu z atomem argonu, układ ten związany jest silnie przez donorowo-akceptorowe wiązanie o częściowo kowalencyjnym charakterze. Wiązanie to powstaje poprzez uwspólnienie pary elektronowej orbitalu $3p_z$ atomu argonu z silnie elektrofilowym orbitalem $2p_z$ kationu metylowego. Podobnie jak w wypadku kompleksów anionów chlorowców z cząsteczkami wody, zubożenie kompleksu jonowego poprzez przyłączenie elektronu prowadzi do drastycznych zmian w naturze oddziaływania. W równowagowej geometrii kompleksu jonowego pomiędzy powstałym rodnikiem metylowym oraz atomem argonu dochodzi do silnego odpychania, a relaksacja strukturalna prowadzi do utworzenia bardzo słabo związanego kompleksu o blisko dwukrotnie większej odległości międzycząsteczkowej.

Dużo słabsze niż te występujące pomiędzy cząsteczkami wody wzajemne oddziaływania cząsteczek wodoru i atomów argonu powodują, że proces mikrosolvatacji kationu metylu zachodzi w sposób zasadniczo odmienny. Otrzymane rezultaty sugerują, że proces mikrosolvatacji w tych układach przypomina wypełnianie przez cząsteczki rozpuszczalnika powłokowej struktury. Świadczy o tym dobrze zachowana geometria pozycji koordynacyjnych w strukturach licznych minimów lokalnych, jak również zbliżone właściwości cząsteczek (atomów) rozpuszczalnika związanych w tych samych powłokach. Dość istotne, bo stanowiące ok. 10% wartości całkowitej energii stabilizacji oddziaływania nieaddytywne w klastrach kationu metylowego z atomami argonu, zdominowane przez wynikający głównie z trzyciałowych oddziaływań delokalizacyjnych efekt destabilizacji kowalencyjnie związanego dimeru.

Zaproponowana w rozdziale czwartym metoda uwzględniania wpływu otoczenia na naturę oddziaływania w solwatowanym kompleksie, bazująca na przybliżonych modelach rozpuszczalnika, może okazać się interesującym narzędziem w badaniu tego typu efektów. W przebadanych prototypowych układach z wiązaniem wodorowym, wzrost polarności rozpuszczalnika jak również zbliżony efekt rozbudowywania powłoki solwatacyjnej, prowadzi do istotnego wzrostu stabilizacji pochodzącej od oddziaływań elektrostatycznych. Efekt ten związany jest z rosnącą polaryzacją podukładów, wywołaną ich oddziaływaniem z otoczeniem. Jak wykazała przeprowadzona analiza, kluczową rolę w jego

powstaniu odgrywają efekty kooperatywne, na których obecność wskazuje stabilizujący wkład do energii oddziaływania pochodzący od nieaddytywności składowej delokalizacyjnej $\Delta E_{del,3}^{HF}$. Przeprowadzone badania wskazują również na istotną rolę specyficznych oddziaływań podukładów z powłoką solwatacyjną, na ich stabilizację w solwatowanym kompleksie. Otrzymane wyniki zachęcają do dalszych prac nad rozwojem zaproponowanego podejścia.

STRESZCZENIE.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań teoretycznych nad procesem mikrosolvatacji anionów halogenów oraz kationu metylu, jak również ogólniejszej natury studia nad wpływem otoczenia na naturę oddziaływania w solwatowanych układach.

Badania procesu mikrosolvatacji koncentrowały się na systematycznie rozbudowywanych kompleksach: $Cl^-(H_2O)_{n=1-6}$, $CH_3^+N_2(H_2)_{n=1-9}$ oraz $CH_3^+Ar_{n=1-8}$. Przeprowadzono także wnikliwą analizę natury oddziaływań w kompleksach anionów halogenów z cząsteczką wody $X^-...H_2O$ gdzie $X = Cl, Br, I$ oraz kationu metylu z atomem argonu $CH_3^+...Ar$, jak również w odpowiadających im kompleksach obojętnych.

W celu zbadania wpływu otoczenia na naturę oddziaływania w solwatowanych kompleksach, zaproponowano nową technikę bazującą na przybliżonych modelach rozpuszczalnika oraz wariacyjno-perturbacyjnym podziale energii oddziaływania.

DODATEK A. PUBLIKACJE AUTORA.

Prace opublikowane przy współudziale autora, których wyniki wykorzystane zostały w niniejszej rozprawie.

1. "The Structure and the Nature of Interaction of the CH_3N_2^+ Ion Shellvated by the H_2 Molecules, $\text{CH}_3\text{N}_2^+ (\text{H}_2)_{n=1,9}$ ", R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* 103, 9138 (1999).
2. "Properties and Nature of Interactions in $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1,6$) Clusters - A Theoretical Study", R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* 325, 7 (2000).
3. "The Molecular Structures and Nature of Interactions in CH_3^+Ar_n ($n=1-8$) Complexes.", R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* 115, 771 (2001).
4. "The Influence of the Electron Detachment on Properties and Nature of Interactions in $\text{X-H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) Complexes", S. Roszak, M. Kowal, R.W. Góra, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* 115, 3469 (2001).
5. " H_2O and its Neutral Precursors: Similarities and Differences", M. Kowal, R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* 115, 9260 (2001).

Inne opublikowane prace autora.

6. "A Theoretical Study of the Structures and Energetics of O-Ar_n ($n=1-6$) Clusters", S. Roszak, R. Góra, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* 314, 198 (1999).
7. "The electron affinity properties of $\text{NO}^-(\text{N}_2\text{O})_n$ ($n=1,2$) complexes." R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *Asian J. of Spectr.* 4, 1 (2000).
8. "C-H... π Interactions Involving Acetylene: An Ab Initio MO Study", E.D. Jemmis, G. Subramanian, A. Nowek, R.W. Góra, R.H. Sullivan, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.* 556, 315 (2000).
9. "New Theoretical Insight into the Thermal Cis-Trans Isomerization of Azo Compounds: Protonation Lowers the Activation Barrier" W.A. Sokalski, R.W. Góra, W. Bartkowiak, P. Kobylinski, J. Sworakowski A. Chyla, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* 114, 5504 (2001).
10. "The Structures and Properties of Cis and Trans $\text{MeCl}_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Me}=\text{Pd}, \text{Pt}$ Complexes in Ground and Excited States", G. Hill, R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczynski, *Int. J. of Quant. Chem.* 83, 213 (2001).

11. "A New Theoretical Insight into the Nature of Intermolecular Interactions in the Molecular Crystal of Urea", R.W. Góra, W. Bartkowiak, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* zaakceptowana do publikacji (2002).
12. "The bonding in the oxo ferrous iron species: A theoretical verification of the molecular-oxygen-like pattern", I. Zilberberg, R.W. Góra, G.M. Zhidomirov, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* zaakceptowana do publikacji (2002).

PIŚMIENICTWO CYTOWANE.

-
- 1 "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (red. D.R. Lide, CRC Press: Boca Raton, Florida, wydanie 81, 2001).
 - 2 J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.F. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (John Wiley & Sons: New York, 1964).
 - 3 "Intermolecular Forces", tom 12 *Adv. Chem. Phys.* (red. J.O. Hirschfelder, Interscience: New York, 1967).
 - 4 "Molecular Interactions", tom 1,2,3 (red. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Wiley: New York, 1982).
 - 5 G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham, "Intermolecular Forces - Their Origin and Determination" (Oxford University Press: Oxford, 1981).
 - 6 M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham, G.C. Maitland, "The Forces Between Molecules" (Oxford University Press: Oxford, 1986).
 - 7 A.J. Stone, "The Theory of Intermolecular Forces" (Oxford University Press: Oxford, 1996).
 - 8 "Molecular Interactions" (red. S. Scheiner, Wiley: New York, 1997).
 - 9 D.J. Nesbitt, *Chem. Rev.* **88**, 843 (1988).
 - 10 P. Hobza, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **88**, 871 (1988).
 - 11 G. Chałasiński, M. Gutowski, *Chem. Rev.* **88**, 943 (1988).
 - 12 "Intermolecular Forces: From Diatomics to Biopolymers" (red. B. Pulmann, Wiley: New York, 1978).
 - 13 P. Hobza, R. Zahradnik, "Intermolecular Complexes. The Role of van der Waals Systems in Physical Chemistry and Biodisciplines" (Elsevier: Amsterdam, 1988).
 - 14 R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczyński, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 7 (2000).
 - 15 S. Roszak, M. Kowal, R.W. Góra, J. Leszczyński, *J. Chem. Phys.* **115**, 3469 (2001).
 - 16 M. Kowal, R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczyński, *J. Chem. Phys.* **115**, 9260 (2001).
 - 17 R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczyński, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9138 (1999).
 - 18 R.W. Góra, S. Roszak, J. Leszczyński, *J. Chem. Phys.* **115**, 771 (2001).
 - 19 H.J. Neusser, K. Siglow, *Chem. Rev.* **100**, 3921 (2000).
 - 20 E.J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* **100**, 3963 (2000).
 - 21 C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire, C. Jouvet, S. Martrenchard, D. Solgadi, *Chem. Rev.* **100**, 4023 (2000).
 - 22 G. Niedner-Schatteburg, V.E. Bondybey, *Chem. Rev.* **100**, 4059 (2000).

- 23 P. Kebarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **28**, 445 (1977)
- 24 T.D. Märk, K.I. Peterson, A.W. Castleman Jr., *Nature*, **285**, 392 (1980).
- 25 I.H. Hillier, [w:] "*Molecular Interactions*", tom 2 (red. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Wiley: New York, 1981).
- 26 A.W. Castleman Jr., R.G. Keesee, *Chem. Rev.* **86**, 589 (1986).
- 27 J.P. Maier, "*Ion and cluster ion spectroscopy and structure*" (Elsevier: Amsterdam, 1989).
- 28 C.N.R. Rao, T. Pradeep, *Chem. Soc. Rev.* **20**, 477 (1991).
- 29 S. Tomoda, K. Kimura, [w:] "*Photoionization and Photodissociation of Small Molecules and Clusters*", tom 105, str. 351 (red. C.Y. Ng, World Scientific: Singapore, 1992).
- 30 J.M. Lisy, [w:] "*Cluster Ions*" (red. C.Y. Ng, T. Baer, I. Powis, Wiley: New York, 1993).
- 31 J.M. Farrar, [w:] "*Cluster Ions*" (red. C.Y. Ng, T. Baer, I. Powis, Wiley: New York, 1993).
- 32 E.J. Bieske, J.P. Maier, *Chem. Rev.* **93**, 2603 (1993).
- 33 M.W. Crofton, J.M. Price, Y.T. Lee, [w:] "*Clusters of Atoms and Molecules II*", tom 56 (red. H. Haberland, Springer: Berlin, 1994).
- 34 K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, T.G. Wright, *Chem. Rev.* **94**, 1845 (1994).
- 35 X. Zhang, J.L. Knee, *Faraday Discuss.* **97**, 299 (1994).
- 36 E.J. Bieske, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 1 (1995).
- 37 B.J. Greenblatt, M.T. Zanni, D.M. Neumark, *Faraday Discuss.* **108**, 101 (1997).
- 38 V. Brenner, P. Millie, F. Piuze, A. Tramer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 3277 (1997).
- 39 T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 331 (1998).
- 40 E.W. Schlag, "*ZEKE Spectroscopy*" (Cambridge University Press: Cambridge, 1998).
- 41 L. Lehr, M.T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff, D.M. Neumark, *Science* **284**, 635 (1999).
- 42 C.E.H. Dessent, M.A. Johnson, I. Becker, O. Cheshnovsky, *Adv. Chem. Phys.* **106**, 265 (1999).
- 43 D. Smith, *Chem. Rev.* **92**, 1473 (1992).
- 44 E.E. Ferguson, F. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **14**, 327 (1981).
- 45 R. Vogt, P.J. Crutzen, R. Sander, *Nature* **383**, 327 (1996).
- 46 K.W. Oum, M.J. Lakin, D.O. DeHaan, T. Brauers, B.J. Finlayson-Pitts, *Science*, **279**, 74 (1998).
- 47 E. Knipping, M.J. Lakin, K.L. Foster, P. Jungwirth, D.J. Tobias, R.B. Gerber, D. Dabdub, B.J. Finlayson-Pitts, *Science*, **288**, 301 (2000).
- 48 Y. Marcus, "*Ion Solvation*" (Wiley-Interscience: New York, 1985).
- 49 N.J. Birch, J.D. Phillips, *Adv. Inorg. Chem.* **36**, 49 (1991).
- 50 J.V. Coe, *Int. Rev. Phys. Chem.* **20**, 33 (2001).
- 51 K.L. Kirk, "*Biochemistry of Halogens and Inorganic Halides*" (Plenum: New York, 1991).

- 52 B. Roux, M. Karplus, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **23**, 731 (1994).
- 53 I.A. Koppel, V.A. Palm, [w:] *"Advances In Linear Free Energy Relationships"* (red. N.B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press: New York, 1972).
- 54 C. Reichardt, *Chem. Rev.* **94**, 2319 (1994).
- 55 J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027 (1994).
- 56 C.J. Cramer, D.G. Truhlar, [w:] *"Reviews in Computational Chemistry"*, tom 6, str. 1 (red. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, VCH Publishers: New York, 1995).
- 57 W. Bartkowiak, J. Lipiński, *Wiad. Chem.* **54**, 185 (2000).
- 58 F.M. Floris, M. Persico, A. Tani, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 518 (1992).
- 59 I. Tuñón, E. Silla, J. Bertrán, *J. Phys. Chem.* **97**, 5547 (1993).
- 60 F.R. Tortonda, J.-L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón *J. Phys. Chem.* **97**, 11087 (1993).
- 61 F.M. Floris, M. Persico, A. Tani, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 126 (1994).
- 62 T.N. Truong, E.V. Stefanovich, *J. Phys. Chem.* **99**, 14700 (1995).
- 63 C.S. Pomelli, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3561 (1997).
- 64 C. Aleman, H.M. Ishiki, E.A. Armelin, O. Abrahao Jr., S.E. Galembeck, *Chem. Phys.* **233**, 85 (1998).
- 65 F.J. Ramirez, I. Tunon, E. Silla, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6290 (1998).
- 66 G. Schüürmann, M. Cossi, V. Barone, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6706 (1998).
- 67 J. Gao, [w:] *"Reviews in Computational Chemistry"*, tom 7, str. 119 (red. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, VCH Publishers: New York, 1996).
- 68 M. Orozco, F.J. Luque, *Chem. Rev.* **100**, 4187 (2000).
- 69 K.H. Cho, K.T. No, H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6505 (2000).
- 70 N.A. Besley, J.D. Hirst, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8559 (1999).
- 71 C. Reichardt, *"Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry"* (VCH Publishers: New York, 1990).
- 72 R.W. Góra, W. Bartkowiak, S. Roszak, J. Leszczyński, *manuskrypt przygotowywany do publikacji*. Część uzyskanych rezultatów zaprezentowana została w formie plakatu: *"The influence of polarizable continuum on the intermolecular interactions in solution."*, R.W. Góra i wsp., na konferencjach: *ACPS Symposium on Quantum Chemistry* (Ustroń-Jaszowiec, 2001) oraz *European Summerschool In Quantum Chemistry* (Tjörnarp, Szwecja, 2001).
- 73 J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
- 74 L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
- 75 O. Tapia, O. Goscinski, *Mol. Phys.* **29**, 1653 (1975).

- 76 J.H.Jensen, P.N.Day, M.S.Gordon, H.Basch, D.Cohen, D.R.Garmer, M.Krauss, W.J.Stevens, [w:] *"Modeling the Hydrogen Bond"* (red. D.A. Smith, ACS Symposium Series, 1994).
- 77 P.N. Day, J.H. Jensen, M.S. Gordon, S.P. Webb, W.J. Stevens, M.O. Krauss, D. Garmer, H. Basch, D. Cohen, *J. Chem. Phys.* 105, 1968 (1996).
- 78 S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55, 117 (1981).
- 79 S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 65, 239 (1982).
- 80 J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, *Int. J. Quant. Chem.* 75, 783 (1999).
- 81 R. Cammi, F.J. Olivares del Valle, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 122, 63 (1988).
- 82 L. Piela, manuskrypt *"Idee Chemii Kwantowej"* (2002).
- 83 C. Bloch, *Nucl. Phys.* 6, 329 (1958).
- 84 R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *"Feynmana Wykłady z Fizyki"* (PWN: Warszawa, 1974).
- 85 Demokryt z Abdery, grecki filozof, twórca teorii atomistycznej (ok. 460-370 p.n.e.).
- 86 J.D. van der Waals, *"The equation of state for gases and liquids"*, wykład z okazji przyznania nagrody Nobla (12 grudnia 1910).
- 87 P.W. Atkins, *"Physical Chemistry"*, (Oxford University Press: Oxford, wydanie V, 1997).
- 88 K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *"Chemia Fizyczna"*, (PWN: Warszawa, wydanie IV, 1993).
- 89 P. Debye, *Phys. Z.* 21, 178 (1920).
- 90 W.H. Keesom, *Phys. Z.* 22, 129 (1921).
- 91 F. London, *Z. Phys. Chem. (B)*, 11, 222 (1930).
- 92 R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* 60, 491 (1930).
- 93 F. London, *Z. Phys.* 63, 245 (1930).
- 94 F. London, *Trans. Faraday Soc.* 33, 8 (1937).
- 95 B. Jeziorski, W. Kołos, [w:] *"Molecular Interactions"*, tom 3 (red. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Wiley: New York, 1982).
- 96 J.H. van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B. van Duijneveldt, *Adv. Chem. Phys.* 69, 521 (1987).
- 97 I.G. Kaplan, *"Theory of Molecular Interactions"* (North Holland: Amsterdam, 1986).
- 98 A.D. Buckingham, *Quart. Rev. (London)*, 13, 183 (1959).
- 99 A.D. Buckingham, [w:] *"Intermolecular Forces: From Diatomics to Biopolymers"* (red. B. Pulmann, Wiley: New York, 1978).
- 100 S.L. Price, A.J. Stone, M. Alderton, *Mol. Phys.* 52, 987 (1984).
- 101 A.J. Stone, [w:] *"Molecular Liquids: Dynamics and Interactions"* (red. A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, J. Yarwood, Reidel: Dordrecht, 1984).

- 102 A.D. Buckingham, P.W. Fowler, J.M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).
- 103 A.J. Stone, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 233 (1981).
- 104 A.J. Stone, M. Alderton, *Molec. Phys.* **56**, 1047 (1985).
- 105 W.A. Sokalski, R.A. Poirier, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 86 (1983).
- 106 S.L. Price, [w:] *"Molecular Interactions"* (red. S. Scheiner, Wiley: New York, 1997).
- 107 D. Chandler, *"Introduction to Modern Statistical Mechanics"* (Oxford University Press: New York, 1987).
- 108 P.W. Atkins, R.S. Friedman, *"Molecular Quantum Mechanics"* (Oxford University Press, wydanie III, 1997).
- 109 A. Szabo, N.S. Ostlund, *"Modern Quantum Chemistry"* (McGraw-Hill: New York, 1989).
- 110 B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994).
- 111 J. Cao, B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **97**, 8628 (1992).
- 112 F. Wang, K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **114**, 10717 (2001).
- 113 R. Moszyński, P.E.S. Wormer, B. Jeziorski, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **101**, 2811 (1994).
- 114 W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **44**, 455 (1927).
- 115 M.J. Elrod, R.J. Saykally, *Chem. Rev.* **94**, 1975 (1994).
- 116 B.M. Axilrod, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- 117 Y. Muto, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **17**, 629 (1943).
- 118 G. Chałasiński, M.M. Szczeńśniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
- 119 W.J. Meath, M. Koulis, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **226**, 1 (1991).
- 120 K. Szalewicz, B. Jeziorski, [w:] *"Molecular Interactions"* (red. S. Scheiner, Wiley: New York, 1997).
- 121 J.O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 325 (1967).
- 122 H.B.G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
- 123 B. Jeziorski, G. Chałasiński, K. Szalewicz, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 271 (1978).
- 124 K. Szalewicz, B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **38**, 191 (1979).
- 125 B.J. Jeziorski, R. Moszyński, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, H.L. Williams, [w:] *"Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-94"*, tom B (red. E. Clementi, STEF: Calari, 1993).
- 126 H.L. Williams, C.F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 646 (2001).
- 127 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- 128 W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).

- 129 R.G. Parr, W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules" (Oxford University Press: New York, 1989)
- 130 F.B. van Duijneveldt, [w:] "Molecular Interactions" (red. S. Scheiner, Wiley: New York, 1997).
- 131 B.J. Ransil, *J. Chem. Phys.* **34**, 2109 (1961).
- 132 C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- 133 E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **46**, 3851 (1967).
- 134 K. Morokuma, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **48**, 3275 (1968).
- 135 N.R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **48**, 252 (1968).
- 136 B. Liu, A.D. McLean, *J. Chem. Phys.* **59**, 4557 (1973).
- 137 H.B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 140 (1969).
- 138 S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- 139 M. Gutowski, G. Chałasiński, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, *Int. J. Quant. Chem.* **26**, 971 (1984).
- 140 K. Szalewicz, B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **109**, 1198 (1998).
- 141 K. Morokuma, J.R. Winick, *J. Chem. Phys.* **52**, 1301 (1970)
- 142 A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, *Theor. Chim. Acta*, **29**, 167 (1973).
- 143 J.P. Daudey, P. Claverie, J.P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.* **8**, 1 (1974).
- 144 D. Kocjan, J. Koller, A. Azman, *J. Mol. Struct.* **34**, 145 (1976).
- 145 G. Chałasiński, M. Gutowski, *Mol. Phys.* **54**, 1173 (1985).
- 146 P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- 147 R.F. Nalewajski, "Podstawy i Metody Chemii Kwantowej" (PWN: Warszawa, 2001).
- 148 F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
- 149 M. Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **98**, 4728 (1993).
- 150 T. van Mourik, J.H. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **102**, 7479 (1995).
- 151 A. Halkier, H. Koch, P. Jorgensen, O. Christiansen, I.M. Beck-Nielsen, T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 150 (1997).
- 152 J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- 153 K. Ragharachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- 154 D.B. Cook, J.A. Sordo, T.L. Sordo, *Int. J. Quant. Chem.* **48**, 375 (1993).
- 155 S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **105**, 11024 (1996).
- 156 P. Hobza, Z. Havlas, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 372 (1998).

- 157 P. Salvador, B. Paizs, M. Duran, S. Suhai, *J. Comput. Chem.* **22**, 765 (2001).
- 158 M. Urban, P. Hobza, *Theor. Chem. Acc.* **36**, 215 (1975).
- 159 M. Gutowski, G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.* **98**, 5540 (1993).
- 160 G. Karlström, A.J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* **61**, 1 (1982).
- 161 H.L. Williams, E.M. Mas, K. Szalewicz, B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **103**, 7374 (1995).
- 162 P. Cremaschi, G. Morosi, M. Raimondi, M. Simonetta, *Mol. Phys.* **38**, 1555 (1979).
- 163 M. Raimondi, *Mol. Phys.* **53**, 161 (1984).
- 164 M.A. Mathias, M. Raimondi, E. Tornaghi, D.L. Cooper, J. Gerratt, *Mol. Phys.* **83**, 89 (1994).
- 165 E. Gianinetti, M. Raimondi, E. Tornaghi, *Int. J. Quant. Chem.* **60**, 157 (1996).
- 166 E. Gianinetti, I. Vandoni, A. Famulari, M. Raimondi, *Adv. Quant. Chem.* **31**, 251 (1998).
- 167 A. Famulari, E. Gianinetti, M. Raimondi, M. Sironi, *Int. J. Quant. Chem.* **69**, 151 (1998).
- 168 A. Famulari, E. Gianinetti, M. Raimondi, M. Sironi, I. Vandoni, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 358 (1998).
- 169 I. Mayer, [w:] "Modelling of Structure and Properties of Molecules" (red. Z.B. Maksic, Horwood: Chichester, 1987).
- 170 I. Mayer, *Int. J. Quant. Chem.* **70**, 41 (1998).
- 171 J.M. Cullen, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **25**, 193 (1991).
- 172 A.J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **95**, 6705 (1991).
- 173 A. Hamza, Á. Vibók, G.J. Halász, I. Mayer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 501-502, 427 (2000).
- 174 P.A. Kollman, L.C. Allen, *Theor. Chim. Acta*, **18**, 399 (1970).
- 175 M. Dreyfus, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta*, **19**, 20 (1970).
- 176 K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **55**, 1236 (1971).
- 177 R.F. Frey, E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **90**, 5555 (1989).
- 178 J.H. Jensen, M.S. Gordon, *Mol. Phys.* **89**, 1313 (1996).
- 179 K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **10**, 325 (1976).
- 180 S.M. Cybulski, S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 57 (1990).
- 181 M. Martinov, J. Ciosłowski, *Mol. Phys.* **85**, 121 (1995).
- 182 K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **10**, 294 (1977).
- 183 K. Morokuma, K. Kitaura, [w:] "Chemical Application of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials" (red. P. Politzer, D.G. Truhlar, Plenum: New York, 1981).
- 184 K. Morokuma, K. Kitaura, [w:] "Molecular Interactions", tom 1 (red. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Wiley: New York, 1982).
- 185 H. Uneyama, K. Kitaura, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 11 (1975).
- 186 W.A. Sokalski, S. Roszak, P.C. Hariharan, J.J. Kaufman, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 847 (1983).

- 187 S. Tolosa, F.J. Olivares del Valle, *An. Quim.* **80**, 211 (1984).
- 188 R. Cammi, R. Bonaccorsi, J. Tomasi, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 271 (1985).
- 189 M. Gutowski, L. Piela, *Mol. Phys.* **64**, 337 (1988).
- 190 W.J. Stevens, W.H. Fink, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 15 (1987).
- 191 P.S. Bagus, K. Hermann, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* **80**, 4378 (1984).
- 192 C.W. Bauschlicher Jr., P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **81**, 5889 (1984).
- 193 F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" (Wiley: New York, wydanie III, 1972).
- 194 W. England, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4649 (1971).
- 195 J.H. Jensen, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **99**, 8091 (1995).
- 196 A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- 197 G.K. Schenter, E.D. Glendening, *J. Phys. Chem.* **100**, 17152 (1996).
- 198 R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules: A Quantum theory" (Oxford University Press: Oxford, 1990).
- 199 A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- 200 B. Silvi, A. Savin, *Nature*, **371**, 683 (1994).
- 201 G. Jansen, C. Hattig, B.A. Hess, J.G. Angyan, *Mol. Phys.* **88**, 69 (1996).
- 202 C. Hattig, G. Jansen, B.A. Hess, J.G. Angyan, *Mol. Phys.* **91**, 145 (1997).
- 203 C. Hattig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jorgensen, H. Koch, B. Fernandez, A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **111**, 10099 (1999).
- 204 H. Koch, C. Hattig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jorgensen, B. Fernandez, A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **111**, 10108 (1999).
- 205 S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **99**, 9352 (1995).
- 206 G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **100**, 717 (2000).
- 207 Y. Mo, J. Gao, S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **112**, 5530 (2000).
- 208 Y. Mo, S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **109**, 1687 (1998).
- 209 W. Chen, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **100**, 14316 (1996).
- 210 C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- 211 M. Gutowski, F.B. van Duijneveldt, G. Chalasinski, L. Piela, *Mol. Phys.* **61**, 233 (1987).
- 212 G. Chalasinski, M.M. Szczesniak, *Mol. Phys.*, **63**, 205 (1988).
- 213 S.M. Cybulski, G. Chalański, R. Moszyński, *J. Chem. Phys.* **92**, 4357 (1990).
- 214 P.O. Löwdin, *Adv. Phys.* **5**, 1 (1956).
- 215 M. Jaszuński, *Mol. Phys.* **39**, 777 (1980).
- 216 A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* **39**, 1249 (1980).

- 217 S.M. Cybulski, R. Burcl, G. Chałasiński, M.M. Szczeniak, *J. Chem. Phys.* **103**, 10116 (1995).
- 218 J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- 219 B. Jeziorski, M. Bulski, L. Piela, *Int. J. Quant. Chem.* **10**, 281 (1976).
- 220 W.A. Sokalski, S. Roszak, K. Pecul, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 153 (1988).
- 221 R.W. Góra, pakiet EDS do obliczeń komponentów energii oddziaływania metodą wariacyjno-perturbacyjną. Zakład Modelowania Molekularnego i Computational Center for Molecular Structure and Interactions (Wrocław, Jackson MS, 1998-2002).
- 222 B. Jeziorski, M.C. van Hemert, *Mol. Phys.* **31**, 713 (1976).
- 223 R. Moszyński, S. Rybak, S. Cybulski, G. Chałasiński, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 609 (1990).
- 224 E.A. Salter, G.W. Trucks, G. Fitzgerald, R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 61 (1987).
- 225 D. Hankins, J.W. Moskowitz, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **53**, 4544 (1970).
- 226 M.M. Szczeniak, G. Chałasiński, [w:] *"Molecular Interactions"* (red. S. Scheiner, Wiley: New York, 1997).
- 227 G. Chałasiński, M.M. Szczeniak, *Chem. Rev.* **100**, 4227 (2000).
- 228 G. Chałasiński, J. Rak, M.M. Szczeniak, S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **106**, 3301 (1997).
- 229 B.H. Wells, S. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 429 (1983).
- 230 J.M.L. Martin, J.P. Francois, R. Gijbels, *Theor. Chim. Acta*, **76**, 195 (1989).
- 231 J.C. White, E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **93**, 8029 (1990).
- 232 P. Valiron, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 46 (1997).
- 233 I. Mayer, P. Valiron, *J. Chem. Phys.* **109**, 3360 (1998).
- 234 K. Mierzwicki, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* **325** 465 (2000).
- 235 M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- 236 Gaussian94, M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M. W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.P. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995).
- 237 Gaussian 98, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y.

- Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- 238 R.W. Góra, pakiet DENDIF do obliczeń i wizualizacji gęstości różnicowych. Zakład Modelowania Molekularnego (Wrocław, 2001-2002).
- 239 J. Almlof, K. Faegri, K. Korsell, *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).
- 240 R.W. Góra, W. Bartkowiak, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **XX**, XXX (2002).
- 241 G. Schaflenaar, J.H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Design*, **14**, 123 (2000).
- 242 P. Kebarle, M. Arshadi, J. Scarbrough, *J. Chem. Phys.* **48**, 817 (1968).
- 243 M. Arshadi, R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1475 (1970).
- 244 H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **61**, 799 (1974).
- 245 R.G. Keesee, A.W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* **74**, 139 (1980).
- 246 S. Yamabe, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 598 (1981).
- 247 A.N. Burdett, A.N. Hayhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **78**, 2997 (1982).
- 248 R.G. Keesee, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1011 (1986).
- 249 A.W. Castelman, R.G. Keese, *Acc. Chem. Res.* **19**, 413 (1986).
- 250 S.S. Sung, P.C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **85**, 4045 (1986).
- 251 K. Hiraoka, S. Mizuse, *Chem. Phys.* **118**, 457 (1987).
- 252 D.H. Evans, R.G. Keesee, A.W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **86**, 2927 (1987).
- 253 S. Lin, P.C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **89**, 7492 (1988).
- 254 K. Hiraoka, S. Mizuse, S. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **92**, 3943 (1988).
- 255 L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **95**, 1954 (1991).
- 256 G. Markovich, R. Ginger, M. Levin, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.* **95**, 9416 (1991).
- 257 G. Markovich, R. Ginger, M. Levin, O. Cheshnovsky, *Z. Phys. D*, **20**, 69 (1991).
- 258 J.W. Caldwell, P.A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **96**, 8249 (1992).
- 259 L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **96**, 8288 (1992).
- 260 D.W. Arnold, S.E. Bradforth, E.H. Kim, D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **97**, 9468 (1992).
- 261 G. Markovich, S. Pollack, R. Ginger, O. Cheshnovsky, *Z. Phys. D*, **26**, 98 (1993).
- 262 T. Asada, K. Nishimoto, K. Kitaura, *J. Phys. Chem.* **97**, 7724 (1993).
- 263 L.X. Dang, B.C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **99**, 2972 (1993).
- 264 W.L. Jorgensen, D.L. Severance, *J. Chem. Phys.* **99**, 4233 (1993).
- 265 L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4236 (1993).

- 266 L.X. Dang, D.E. Smith, *J. Chem. Phys.* **99**, 6950 (1993).
- 267 L. Perera, M. L. Berkowitz, *Z. Phys. D.* **26**, 166 (1993).
- 268 J. Combariza, N.R. Kestner, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 423 (1993).
- 269 J. Combariza, N.R. Kestner, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **100**, 2851 (1994).
- 270 L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **100**, 3085 (1994).
- 271 G. Markovich, S. Pollack, R. Ginger, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 9344 (1994).
- 272 U. Kaldor, *Z. Phys. D*, **31**, 279 (1994).
- 273 J. Combariza, N.R. Kestner, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 156 (1994).
- 274 N. Takahashi, K. Sakai, H. Tanida, I. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 183 (1995).
- 275 R.C. Dunbar, T. B. McMahon, D. Tholmann, D.S. Tonner, D.R. Salahub, D. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12819 (1995).
- 276 D.W. Arnold, S.E. Bradforth, E.H. Kim, D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **102**, 3510 (1995).
- 277 C.E.H. Dessent, C.G. Bailey, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **102**, 6335 (1995).
- 278 C.E.H. Dessent, C.G. Bailey, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **103**, 2006 (1995).
- 279 O. Cheshnovsky, R. Giniger, G. Markovich, G. Makov, A. Nitzan, J. Jortner, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **92**, 397 (1995).
- 280 J. Combariza, N.R. Kestner, *J. Phys. Chem.* **99**, 2718 (1995).
- 281 H.D. Gai, L.X. Dang, G.K. Schenter, B.C. Garrett, *J. Phys. Chem.* **99**, 13303 (1995).
- 282 S.S. Xantheas, *J. Phys. Chem.* **100**, 9703 (1996).
- 283 S. J. Stuart, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.* **100**, 11934 (1996).
- 284 M.S. Johnson, K.T. Kuwata, C.K. Wong, M. Okamura, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 551 (1996).
- 285 C. Lee, C. Sosa, M. Planas, J.J. Novoa, *J. Chem. Phys.* **104**, 7081 (1996).
- 286 G. Markovich, L. Perera, M.L. Berkowitz, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.* **105**, 2675 (1996).
- 287 Y. Okuno, *J. Chem. Phys.* **105**, 5817 (1996).
- 288 D. Serxner, C.E.H. Dessent, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **105**, 7231 (1996).
- 289 H. Gai, G.K. Schenter, L.X. Dang, B.C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **105**, 8835 (1996).
- 290 C. Bässmann, U. Boesl, D. Yang, G. Drechsler, E.W. Schlag, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **159**, 153 (1996).
- 291 I.C. Yeh, L. Perera, M.L. Berkowitz, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 423 (1997).
- 292 C.G. Bailey, J. Kim, C.E.H. Dessent, M.A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 122 (1997).
- 293 T.N. Truong, E.V. Stefanovich, *Chem. Phys.* **218**, 31 (1997).
- 294 G. Berthier, R. Savinelli, A. Pullman, *Int. J. Quant. Chem.* **63**, 567 (1997).
- 295 J.V. Coe, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2055 (1997).
- 296 J.H. Choi, K.T. Kuwata, Y.B. Cao, M. Okumura, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 503 (1998).

- 297 V. Kairys, J.D. Head, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1365 (1998).
- 298 P. Ayotte, C.G. Bailey, G. H. Weddle, M.A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3067 (1998).
- 299 P. Ayotte, G. H. Weddle, J. Kim, M.A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12361 (1998).
- 300 P. Ayotte, G.H. Weddle, J. Kim, and M.A. Johnson, *Chem. Phys.* **239**, 485 (1998).
- 301 U. Achatz, S. Joos, C. Berg, M. Beyer, G. Neidner-Schatteburg, V.E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 459 (1998).
- 302 M. Roeselova, G. Jacoby, U. Kaldor, P. Jungwirth, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 309 (1998).
- 303 A. Klopfer, V.H. Vilchiz, V.A. Lenchenkov, S.E. Bradforth, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 120 (1998).
- 304 O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **110**, 5 (1999).
- 305 S.J. Vaughn, E.V. Akhmatskaya, M.A. Vincent, A.J. Masters, I.H. Hillier, *J. Chem. Phys.* **110**, 4338 (1999).
- 306 P. Ayotte, G.H. Weddle, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **110**, 7129 (1999).
- 307 O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, T.J. Martinez, J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **110**, 9516 (1999).
- 308 P. Ayotte, G.H. Weddle, J. Kim, J. Kelley, M.A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 443 (1999).
- 309 G.H. Peslherbe, B.M. Ladanyi, J.T. Hynes, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2561 (1999).
- 310 H.E. Dorset, R.O. Wyatts, S.S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3351 (1999).
- 311 R.A. Bryce, M.A. Vincent, I.H. Hillier, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4094 (1999).
- 312 C.P. Petersen, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4162 (1999).
- 313 S. J. Stuart, B. J. Berne, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10300 (1999).
- 314 P. Ayotte, S.B. Nielsen, G.H. Weddle, M.A. Johnson, S.S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10665 (1999).
- 315 B. Bogdanov, M. Peschke, D.S. Tonner, J.E. Szulejko, T.B. McMahon, *Int. J. Mass Spectrom.* **185**, 707 (1999).
- 316 O.M. Cabarcos, J.M. Lisy, *Int. J. Mass Spectrom.* **185**, 883 (1999).
- 317 J.A. Kelley, J.M. Weber, K.M. Lisle, W.H. Robertson, P. Ayotte, M.A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 1 (2000).
- 318 D. Majumdar, J. Kim, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **112**, 101 (2000).
- 319 J. Kim, H.M. Lee, S. Suh, D. Majumdar, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **113**, 5259 (2000).
- 320 J.A. Klopfer, V.H. Vilchiz, V.A. Lenchenkov, A.C. Germaine, S.E. Bradforth, *J. Chem. Phys.* **113**, 6288 (2000).
- 321 M. Roeselova, U. Kaldor, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6523 (2000).
- 322 H.Y. Chen, W.S. Sheu, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7534 (2000).
- 323 H.M. Lee, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **114**, 4461 (2001).
- 324 D.J. Tobias P. Jungwirth, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **114**, 7036 (2001).

- 325 H.Y. Chen, W.S. Sheu, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 475 (2001).
- 326 H.M. Lee, D. Kim, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **116**, 5509 (2002).
- 327 S. Raugei, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **116**, 196 (2002).
- 328 P. Jungwirth, D.J. Tobias, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 379 (2002).
- 329 P. Perez, W.K. Lee, E.W. Prohofska, *J. Chem. Phys.* **79**, 388 (1983).
- 330 B.C. Guo, B.J. Conklin, A.W. Castleman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6506 (1989).
- 331 J.A. Draves, Z. Luthery-Schulten, W.L. Liu, J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **93**, 4589 (1990).
- 332 J. Caldwell, L.X. Dang, P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9144 (1990).
- 333 T.J. Selegue, N. Moe, J.A. Draves, J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **96**, 7268 (1992).
- 334 B.J. Mhin, J. Kim, K.S. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 305 (1993).
- 335 K. Hashimoto, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11436 (1994).
- 336 K. Hashimoto, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4151 (1994).
- 337 E.A. Steel, K.M. Merz, A. Selinger, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem.* **99**, 7829 (1995).
- 338 J. Kim, S. Lee, S.J. Cho, B.J. Mhin, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **102**, 839 (1995).
- 339 O.C. Cabarcos, J.M. Lisy, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 265 (1996).
- 340 C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, *J. Phys. Chem.* **100**, 15305 (1996).
- 341 K. Hashimoto, T. Kamimoto, K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 7 (1997).
- 342 O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **108**, 5151 (1998).
- 343 O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **110**, 8429 (1998).
- 344 A. Tongrar, K.R. Liedl, B.M. Rode, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10340 (1998).
- 345 A. Tongrar, K.R. Liedl, B.M. Rode, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 56 (1998).
- 346 C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, *Chem. Phys.* **239**, 357 (1998).
- 347 F. Sobott, A. Wattenberg, K.D. Barth, B. Brutschy, *Int. J. Mass Spectrometry*, **185**, 271 (1999).
- 348 T. Tsurusawa, S. Iwata, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6134 (1999).
- 349 O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8777 (1999).
- 350 L.M. Kamaniah, M. Bernasconi, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **109**, 6839 (1999).
- 351 H.M. Lee, J. Kim, S. Lee, B.J. Mhin, K.S. Kim, *J. Chem. Phys.* **111**, 3995 (1999).
- 352 D.E. Smith, L.X. Dang, *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- 353 "Chemical Reactions in Clusters" (red. E.R. Bernstein, Oxford University Press: New York, 1996).
- 354 A.W. Castleman Jr., K.H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996)
- 355 R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- 356 L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987).

- 357 S. Roszak, M. Krauss, A.B. Alekseyev, H.P. Liebermann, R.J. Buenker, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2999 (2000).
- 358 A.J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta*, **79**, 123 (1991).
- 359 M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- 360 P. Pulay, [w:] "*Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*", str. 241 (red. K.P. Lawley, John Wiley & Sons, 1987).
- 361 R. Krishnan, J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 91 (1978).
- 362 H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **84**, 4530 (1986).
- 363 G.D. Purvis, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- 364 S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **104**, 8821 (1996).
- 365 K. Szalewicz, B. Jeziorski, **109**, 1198 (1998).
- 366 V.M. Rayon, J.A. Sordo, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 68 (1998).
- 367 D.A. McQuarrie, J.D. Simon, "*Molecular Thermodynamics*" (University Science Books, 1999).
- 368 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1992).
- 369 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- 370 W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- 371 M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- 372 J.R. Fair, D. Schaefer, R. Kosloff, D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **116**, 1406 (2002).
- 373 J.T. Snodgrass, J.V. Coe, C.B. Freidhoff, K.M. McHugh, K.H. Bowen, *Faraday Discuss.* **86**, 241 (1988).
- 374 C. Moore, "*Atomic Energy Levels*", NBS Circ. 467, National Bureau of Standards, US GPO, Washington DC, Vol. 3 (1952).
- 375 R. Trainham, G.D. Fletcher, D.J. Larson, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **20**, 777 (1987).
- 376 C.B. Londel, P. Cacciani, C. Delsart, R. Trainham, *Phys. Rev. A*, **40**, 3698 (1989).
- 377 D. Hunstrop, M. Gustafsson, *J. Phys. B*, **25**, 17732 (1992).
- 378 M.F. Vernon, D.J. Krajnovich, H.S. Kwok, J.M. Lisy, Y.R. Shen, Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **77**, 47 (1982).
- 379 U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
- 380 L.A. Curtiss, D.J. Frurip, M. Blander, *J. Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979).
- 381 G. Chałasiński, M.M. Szczeńniak, P. Cieplak, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **94**, 2873 (1991).
- 382 S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **100**, 7523 (1994).
- 383 W. Klopper, M. Schütz, H.P. Lüthi, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **103**, 1085 (1995).
- 384 G.A. Olah, P.R. Schleyer, "*Carbonium Ions I*" (Wiley: New York, 1968).

- 385 G.A. Olah, P.R. Schleyer, "Carbonium Ions II" (Wiley: New York, 1970).
- 386 G.A. Olah, P.R. Schleyer, "Carbonium Ions V" (Wiley: New York, 1976).
- 387 H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979).
- 388 E.W. Kaiser, *J. Phys. Chem.* **94**, 4493 (1990).
- 389 D.M. Sonnenfroh, J.M. Farrar, *J. Chem. Phys.* **85**, 7167 (1986).
- 390 G.P. Ford, J. D. Scribner, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 349 (1983).
- 391 N. Diaz, D. Suarez, T.L. Sordo, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9918 (1998).
- 392 D. Marx, M. Parrinello, *Science*, **284**, 59 (1999).
- 393 E.T. White, J. Tang, T. Oka, *Science*, **284**, 135 (1999).
- 394 E. Uggerud, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6873 (1994).
- 395 K. Hiraoka, J. Katsuragawa, T. Sugiyama, A. Minamitsu, S. Yamabe, H. Kouno, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 302 (1997).
- 396 M. Venugoplan, U.K. Roychowdhury, K. Chan, M.L. Pool, [w:] "Plasma Chemistry II", cykl "Topics in Current Chemistry", tom 90, str. 1 (red. S. Veprek, M. Venugopalan, Springer: Berlin, 1980).
- 397 T. Oka, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **324**, 81 (1988).
- 398 R.V. Olkhov, S.A. Nizkorodov, O. Dopfer, *J. Chem. Phys.* **110**, 9527 (1999).
- 399 O. Dopfer, R.V. Olkhov, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.* **112**, 2176 (1999).
- 400 R.V. Olkhov, S.A. Nizkorodov, O. Dopfer, *J. Chem. Phys.* **108**, 10046 (1998).
- 401 O. Dopfer, D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **116**, 1012 (2002).
- 402 S. Mark, C. Schellhammer, G. Niedner-Schatteburg, D. Gerlich, *J. Phys. Chem.* **99**, 15587 (1995).
- 403 J.K. Hovey, T.B. McMahon, *J. Phys. Chem.* **91**, 4560 (1987).
- 404 T.B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J.K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7591 (1988).
- 405 U. Buck, F. Huisken, A. Kolhase, D. Otten, J. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **78**, 4439 (1983).
- 406 S. Roszak, R. Góra, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 198 (1999).
- 407 S. Roszak, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 333 (1999).
- 408 S. Roszak, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 278 (2000).
- 409 S. Roszak, P. Babinec, J. Leszczynski, *Chem. Phys.* **256**, 177 (2000).
- 410 S. Roszak, J. Leszczynski, [w:] "Computational Chemistry: Reviews of Current Trends", tom 6 (red. J. Leszczynski, World Scientific: Singapore, 2001).
- 411 R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- 412 A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).

- 413 M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- 414 T. Clark, J. Chandrasekhar, P.V.R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- 415 J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- 416 P.R. Taylor, [w:] "Coupled-Cluster Methods in Quantum Chemistry" w "European Summer School in Quantum Chemistry" (red. B.O. Roos, P.O. Widmark, University of Lundt, 2000).
- 417 D.W. Boo, Y.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 358 (1993).
- 418 D.W. Boo, Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 520 (1995).
- 419 D.W. Boo, Z.F. Liu, A.G. Suits, J.T. Tse, Y.T. Lee, *Science*, **269**, 57 (1995).
- 420 K. Hiraoka, I. Kudaka, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 271 (1991).
- 421 P.R. Schreiner, S.J. Kim, H.F. Schafer III, P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **99**, 3716 (1993).
- 422 S.J. Kim, P.R. Schreiner, P.v.R. Schleyer, H.F. Schafer III, *J. Phys. Chem.* **97**, 12232 (1993).
- 423 K. Hiraoka, *J. Chem. Phys.* **87**, 4048 (1987).
- 424 E.W. Ignacio, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 563 (1998).
- 425 K. Hiraoka, J. Katsuraojawa, A. Minamitsu, E.W. Ignacio, S. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1214 (1988).
- 426 K. Hiraoka, M. Nasu, S. Fujimaki, E.W. Ignacio, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **100**, 5245 (1996).
- 427 T. Shimanouchi, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies", tom 1 (National Bureau of Standards, 1972).
- 428 K. Hiraoka, I. Kudaka, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 103 (1991).
- 429 P.R. Herman, P.E. LaRocque, B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **89**, 4535 (1988).
- 430 R.A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).
- 431 J.M. Standard, P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* **83**, 3002 (1985).
- 432 G. Chałasiński, M.M. Szczeńsiak, S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **92**, 2481 (1990).
- 433 M.A. Duncan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 69 (1997).
- 434 G.E. Froudakis, S.C. Farantos, M.V. Velegrakis, *Chem. Phys.* **258**, 13 (2000).
- 435 G. Chałasiński, J. Klos, S.M. Cybulski, M.M. Szczeńsiak, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **63**, 1473 (1998).
- 436 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- 437 G.H.F. Dierksen, B.O. Roos, A.J. Sadlej, *Chem. Phys.* **59**, 29 (1981).
- 438 G.H.F. Dierksen, A.J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **75**, 1253 (1981).
- 439 N.C. Handy, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- 440 K.B. Wiberg, C.M. Hadad, T.J. LePage, C.M. Breneman, M.J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 671 (1992).
- 441 P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **5**, 185 (1970).

- 442 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, D.R. Grempel, C.D. Heymann, *J. Chim. Phys.* **72**, 15 (1975).
- 443 I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 270 (1983).
- 444 P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- 445 P. Debye, "Polar Molecules" (Dover, Mineola: New York, 1945).
- 446 C.J.F. Böttcher, "Theory of Electric Polarization" (Elsevier: Amsterdam, 1973).
- 447 A.J. Stone, *Molec. Phys.* **56**, 1065 (1985).
- 448 S.F. Boys, [w:] "Quantum Science of Atoms, Molecules and Solids", str. 253 (red. P.O. Löwdin, Academic Press: New York, 1966).
- 449 W.Chen, M.S.Gordon, *J. Chem. Phys.* **105**, 11081 (1996).
- 450 B.D. Wladkowski, M. Krauss, W.J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10537 (1995).
- 451 P.N. Day, R. Pachter, *J. Chem. Phys.* **107**, 2990 (1997).
- 452 M. Krauss, S.P. Webb, *J. Chem. Phys.* **107**, 5771 (1997).
- 453 S.P. Webb, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1265 (1999).
- 454 C.P. Petersen, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4162 (1999).
- 455 P.N. Day, R. Pachter, M.S. Gordon, G.N. Merrill, *J. Chem. Phys.* **112**, 2063 (2000).
- 456 P. Bandyopadhyay, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1104 (2000).
- 457 M.S. Gordon, M.A. Freitag, P. Bandyopadhyay, J.H. Jensen, V. Kairys, W.J. Stevens, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 293 (2001).
- 458 R. Balawender, B. Safi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6703 (2001).
- 459 J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **100**, 16098 (1996).
- 460 C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization" (Elsevier: Amsterdam, 1978).
- 461 T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, [w:] "Methods of Electronic Structure Theory", str. 1 (red. H.F. Shaefer III, Plenum Press: New York, 1977).
- 462 W. Chen, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **105**, 11081 (1996).
- 463 G.N. Merrill, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2650 (1998).
- 464 M.M. Karelson, M.C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **96**, 6949 (1992).
- 465 A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **2**, 799 (1993).
- 466 A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, 2224 (1995).
- 467 J. Andzelm, C. Koelmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **103**, 9312 (1995).
- 468 E.V. Stefanovich, T.N. Truong, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 65 (1995).
- 469 V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **107**, 3210 (1997).
- 470 K. Baldridge, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **106**, 6622 (1997).
- 471 T. Visentin, E. Kochanski, R. Moszynski, A. Dedieu, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2023 (2001).

⁴⁷² T. Visentin, E. Kochanski, R. Moszynski, A. Dedieu, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2031 (2001).