

Politechnika Wroclawska

**Struktura elektronowa
wybranych
barwników betainowych.
Badania kwantowochemiczne**

Wawrzyniec Niewodniczański

Praca doktorska wykonana w
Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Politechniki Wroclawskiej

pod opieką
Dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka

Wroclaw 2008

Ta praca nie powstałaby bez pomocy wielu ludzi, którym chciałbym podziękować. W szczególności:

- mojej rodzinie, tej bliższej i dalszej za wszystkie formy wsparcia, które otrzymałem;
- mojemu promotorowi, Panu doktorowi habilitowanemu Wojciechowi Bartkowiakowi za wsparcie poczynań naukowych, wiele życzliwości i cierpliwości;
- moim przełożonym, Panom profesorom Henrykowi Chojnackiemu i Andrzejowi W. Sokalskiemu za opiekę w trakcie studiów doktoranckich;
- Panu profesorowi Jerzemu Leszczyńskiemu, za umożliwienie odbycia stażu w *Computational Center for Molecular Structure and Interactions*;
- moim kolegom i przyjaciołom z *Zakładu Modelowania Molekularnego i Chemii Kwantowej PWr.* za pomoc i życzliwość;
- centrom obliczeniowym we Wrocławiu (WCSS), Poznaniu (PCSS), Krakowie („CYFRONET AGH”, KBN grant MniL/SGI/2800/PWrocl/001/2004) i Mississippi (MCSR) za przyznane granty obliczeniowe;
- mojemu obecnemu pracodawcy *The Cambridge Crystallographic Data Centre* za pomoc w ukończeniu doktoratu;
- mojej żonie Kasi, Ani Kaczmarek oraz Robertowi Zaleśnemu za bycie uważnymi korektorami niniejszej rozprawy doktorskiej;
- Robertowi Zaleśnemu za pomoc w obliczeniach prowadzony przy pomocy funkcjonału CAM-B3LYP.

Spis treści

1	Wstęp	5
1.1	Wprowadzenie	5
1.2	Cele, zakres i plan badań	7
2	Właściwości fizykochemiczne barwników betainowych	9
2.1	Polarność rozpuszczalników i sposoby jej mierzenia	9
2.2	Zastosowanie barwników betainowych w nauce i przemyśle	12
2.3	Przegląd dotychczasowych badań struktury elektronowej betain	13
2.3.1	Struktura geometryczna	13
2.3.2	Właściwości spektroskopowe	18
2.3.3	Nieliniowe właściwości optyczne	24
2.3.4	Dynamika stanów wzbudzonych, kinetyka reakcji CT	25
3	Parametry geometryczne badanych barwników betainowych	27
3.1	Metodologia badań	27
3.2	Geometria optymalna betainy 1	30
3.3	Krzywe energii potencjalnej betainy 1 jako funkcja kąta dwuściennego ϕ	34
3.4	Parametry geometryczne pozostałych badanych związków	38
3.5	Wpływ rozpuszczalnika na geometrię betainy 1	42
3.6	Podsumowanie	45
4	Nieliniowe właściwości optyczne badanych barwników betainowych	47
4.1	Metodologia badań	47

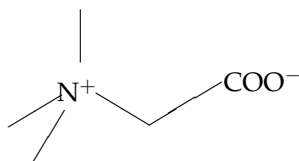
4.2	Statyczna hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu badanych związków	51
4.3	Hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu barwników betainowych jako funkcja kąta dwuściennego ϕ	57
4.4	Dyspersja hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu badanych związków	60
4.5	Wpływ wiązań wodorowych na hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu betainy 1	63
4.6	Podsumowanie	64
5	Właściwości spektroskopowe badanych barwników betainowych	66
5.1	Metodologia badań	66
5.2	Widmo elektronowe betainy 1	70
5.3	Analiza zależności właściwości spektroskopowych i nieliniowych właściwości optycznych 1	74
5.4	Porównanie parametrów spektroskopowych wszystkich badanych związków . . .	78
5.5	Efekty rozpuszczalnikowe w widmie betainy 1	82
5.6	Podsumowanie	84
6	Uwagi końcowe	86
A	Dostępne w literaturze przedmiotu wartości parametrów geometrycznych i spektroskopowych badanych związków	89
	Bibliografia	103
	Spis tabel	111
	Spis rysunków	113
	Spis prac własnych	115

Rozdział 1

Wstęp

1.1 Wprowadzenie

Termin „betaina” historycznie określał jedynie trimetyloglicynę (rys. 1.1) lub inny jon obojnaczy pochodzący od aminokwasów. Według nowej definicji IUPAC betaina to: „każdy neutralny związek chemiczny o rozseparowanych ładunkach, w którym znajduje się atom oniowy¹ bez przyłączonego wodoru” [1], przy czym atom ten nie może być bezpośrednio przyłączony do anionu.

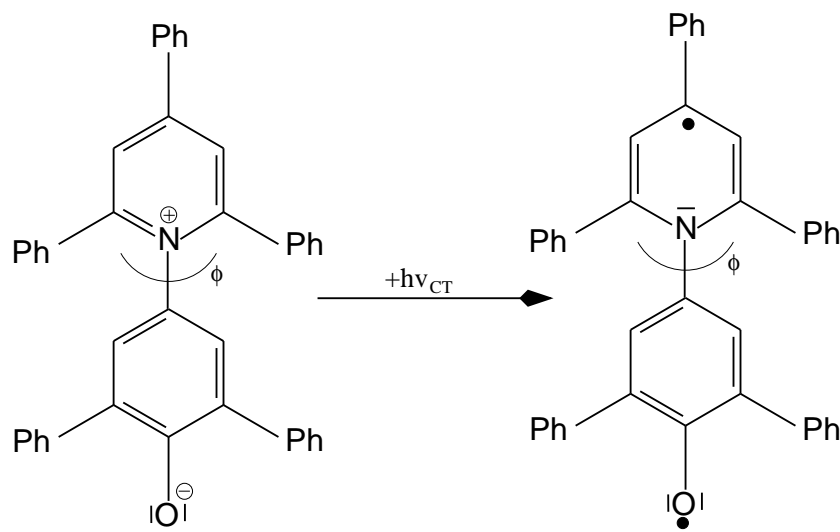


Rysunek 1.1: Trimetyloglicyna

Barwniki betainowe są związkami o niezwyklej strukturze elektronowej. Ogromna wartość momentu dipolowego, gwałtownie malejąca w wyniku pobudzenia do elektronowego stanu wzbudzonego leżącego w zakresie niskich energii (rys. 1.2) [2, 3], jest przyczyną silnego oddziaływania betain z otoczeniem [4]. Nic więc dziwnego, że od ponad pół wieku znajdują się one w kręgu ciągłego zainteresowania szerokiego grona uczonych [4–6]. Szczególnie wiele uwagi poświęcono ich solwatochromizmowi, czyli zmianie położenia, intensywności i kształtu pasma absorpcyjnego związanego ze zmianą polarności rozpuszczalnika [4–8].

2,6-difenylo-4-(2,4,6-trifenylo-1-pirydynio)-fenolan, nazywany również betainą Reichardta, jest związkiem o największym znanym przesunięciu solwatochromowym. Maksimum inten-

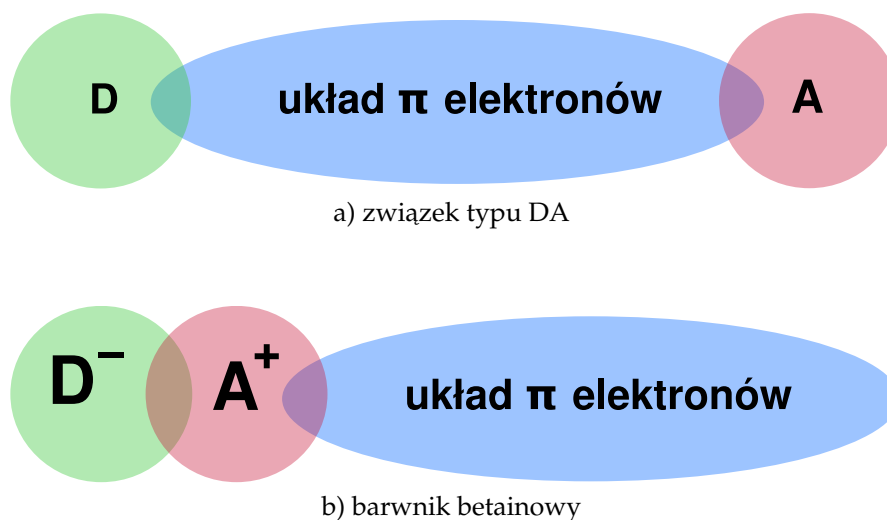
¹Związek oniowy – kation otrzymany przez przyłączenie protonu do amoniaku, chłogenu lub wodoru halogenu np. jon amonowy NH_4^+ .



Rysunek 1.2: Schematyczny obraz zmiany rozkładu ładunków w betainie Reicharda w trakcie wzbudzenia elektronowego.

sywnego, niskoenergetycznego pasma absorpcyjnego, odpowiadającego wzbudzeniu z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku CT (ang. *Charge Transfer*), przy zmianie otoczenia z rozpuszczalnika niepolarnego (np. eter-bifenylowy) na polarny (woda), przesuwa się o 9370 cm^{-1} w kierunku nadfioletu [5, 9]. Właściwość ta została wykorzystana m.in. przy definiowaniu szeroko stosowanej w chemii skali polarności $E_T(30)$ [10, 11].

Innym bardzo ciekawym polem zastosowań barwników betainowych jest fotonika. Tu mogłyby pełnić funkcję części składowych: przełączników optycznych [12–14], bramek logicznych [15] oraz komórek pamięci wielokrotnego zapisu [16]. Jednak najwięcej uwagi poświęcono potencjalnemu zastosowaniu betain jako materiałów wykorzystywanych w optyce nieliniowej [17–26]. W 1989 roku Paley zwrócił uwagę, iż zgodnie z modelem dwustanowym [27], duża różnica momentu dipolowego pomiędzy stanem podstawowym a niskoleżącym stanem CT, wskazuje na dużą hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu badanych związków [17]. Większość cząsteczek organicznych stosowanych w optyce nieliniowej składa się z trzech elementów: grupy donorowej (np. NH_2), grupy akceptorowej (np. NO_2) oraz długiego łączącego je łańcucha π -elektronowego (rys. 1.3 a). Abe i *wsp.* [20–22] zauważyli, że barwniki betainowe należą do innej grupy związków organicznych, w których dodatnio naładowany akceptor i ujemnie naładowany donor połączone są ze sobą bezpośrednio, a układ π -elektronowy znajduje się na jednym z końców cząsteczki (rys. 1.3 b), co powoduje, że przeniesienie ładunku w czasie wzbudzenia ma charakter krótkozasięgowy. Autorzy wskazali również, jak można modyfikować strukturę



Rysunek 1.3: Porównanie struktury barwników betainowych z klasycznymi związkami typu DA wykorzystywanymi w optyce nieliniowej

betain, aby wzmacniać ich nieliniową odpowiedź optyczną [22]. Inne grupy badawcze zwróciły uwagę na dużą zależność parametrów elektrycznych od zmiany struktury geometrycznej betain, w szczególności od centralnego, dwuściennego kąta ϕ (rys. 1.2) [23–25, 28–34].

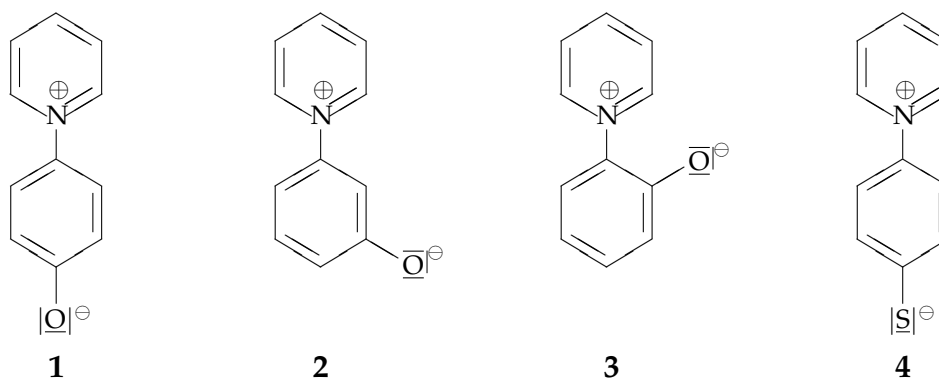
1.2 Cele, zakres i plan badań

Jednym z najciekawszych wniosków płynących z porównania dostępnych wyników obliczeń *ab initio* są duże zmiany właściwości molekularnych wynikające z uwzględnienia energii korelacji elektronowej. Jednak w literaturze przedmiotu brak systematycznej analizy wpływu wyboru metody na uzyskane wyniki. Ponadto większość dotychczasowych badań kwantowo-chemicznych prowadzona była z użyciem metod półempirycznych. Innym wątkiem obliczeniowym nie podjętym w dotychczasowych badaniach jest zależność pomiędzy wielkością bazy a jakością uzyskanych wyników. W dotychczasowych obliczeniach ograniczono się do wykorzystania mało rozbudowanych baz funkcyjnych Pople'a. Niniejsza rozprawa ma za zadanie wypełnić wspomniane powyżej luki. Zebrane dane winny pozwolić wybrać taką kombinację metod obliczeniowych i baz funkcyjnych, która będzie rozsądnym kompromisem pomiędzy kosztem a jakością uzyskanych wyników. Jednocześnie przeprowadzone obliczenia *ab initio*

hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu mają zweryfikować dotychczasowe, oparte na wynikach obliczeń półempirycznych sugestie o przydatności barwników betainowych jako materiałów dla optyki nieliniowej (materiały NLO, ang. *Non-Linear Optical*).

Większość barwników betainowych badanych eksperymentalnie to cząsteczki o znacznych rozmiarach, w przypadku których zastosowanie dokładnych metod chemii kwantowej jest trudne i kosztowne, a często wręcz niemożliwe. Wobec tego, spośród tak szerokiej grupy związków jaką są barwniki betainowe, do badań wybrane zostały związki zaprezentowane na rys. 1.4. Pierwsza i jednocześnie najdokładniej analizowana z badanych cząsteczek (4-(1-pirydynio-fenolan), betaina **1**) to prosta pochodna wspomnianej wcześniej betainy Reichardta, kolejne dwie (betainy **2** i **3**) to jej izomery. Zostały one wybrane, by sprawdzić, czy i w jaki sposób położenie atomu tlenu wpływa na ich strukturę elektronową. W literaturze dobrze udokumentowano, że zastąpienie atomu tlenu przez atom siarki zwiększa odpowiedź nieliniową układu [35–38]. Dlatego też do zbioru badanych związków dodano 4-(1-pirydynio-tiofenolan) (betaina **4**).

W pierwszym rozdziale zaprezentowano obecny stan wiedzy na temat barwników betainowych. Nacisk położono na omówienie wyników badań teoretycznych. Opis badań własnych podzielono na trzy części, przedstawiające kolejno otrzymane: struktury geometryczne, nieliniową odpowiedź optyczną oraz właściwości spektroskopowe. Większość obliczeń prowadzono dla cząsteczek w fazie gazowej, jednak w każdym z rozdziałów uwzględniano wpływ rozpuszczalnika na badane właściwości betainy **1**. Ponadto w dodatku A zgromadzono dostępne w literaturze parametry geometryczne i spektroskopowe barwników betainowych omawianych w niniejszej rozprawie.



Rysunek 1.4: Badane związki

Rozdział 2

Właściwości fizykochemiczne barwników betainowych

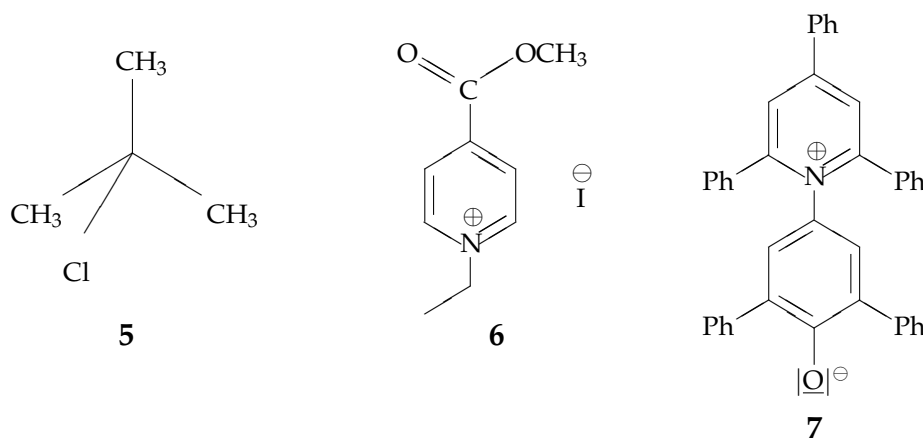
2.1 Polarność rozpuszczalników i sposoby jej mierzenia

Polarność rozpuszczalnika to pojęcie szeroko stosowane w chemii, jednak nie do końca jasno sprecyzowane. Określa się nim siłę i rodzaje oddziaływań pomiędzy substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem [39]. Pierwsza skala polarności Y , wprowadzona przez Winsteina i Grunwalda w 1951 r., opierała się na kinetyce solwolizy chlorku *t*-butylu (rys. 2.1, związek 5) [40]. Jednak większość następnych skal polarności bazowało na właściwościach solwatochromowych wybranych związków. Pierwsza z nich, skala Z , została zaproponowana w 1958 r. przez Kosowera [41]. Parametr określający polarność substancji został w niej zdefiniowany jako energia przejścia CT jodku 1-etylo-4-metoksykarbonylopirydyniowego (rys. 2.1, związek 6) zmierzona w rozpuszczalniku i wyrażona w kcal/mol:

$$Z = E_T [\text{kcal/mol}] = hc\tilde{\nu}N_A = 2,859 \times 10^{-3}\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}], \quad (2.1)$$

gdzie h oznacza stałą Plancka, N_A – liczbę Avogadra, c – prędkość światła, $\tilde{\nu}$ – liczbę falową odpowiadającą maksimum pasma CT. Większa wartość parametru Z oznaczała większą polarność rozpuszczalnika. Okazało się jednak, że skala ta ma mnóstwo praktycznych ograniczeń, gdyż związek 6 nie daje się rozpuścić w wielu rozpuszczalnikach [39].

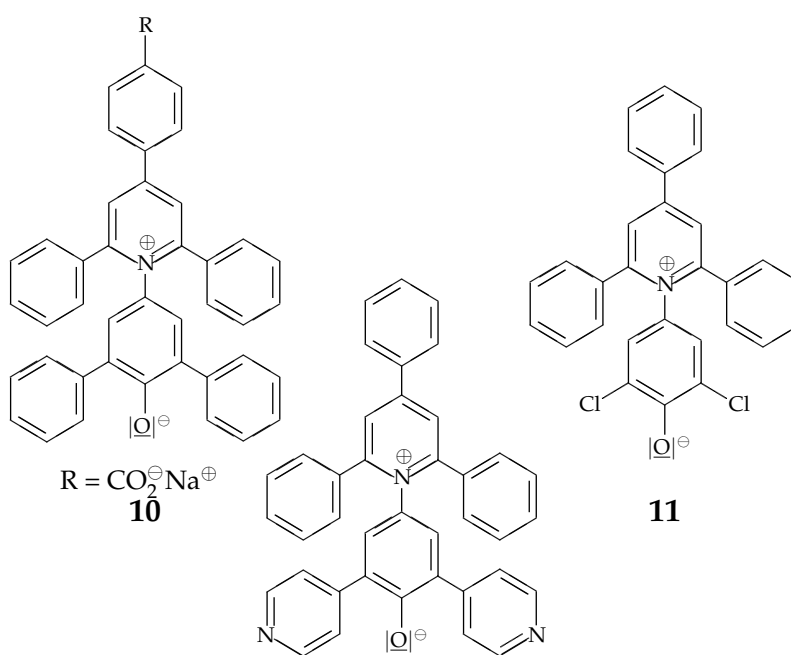
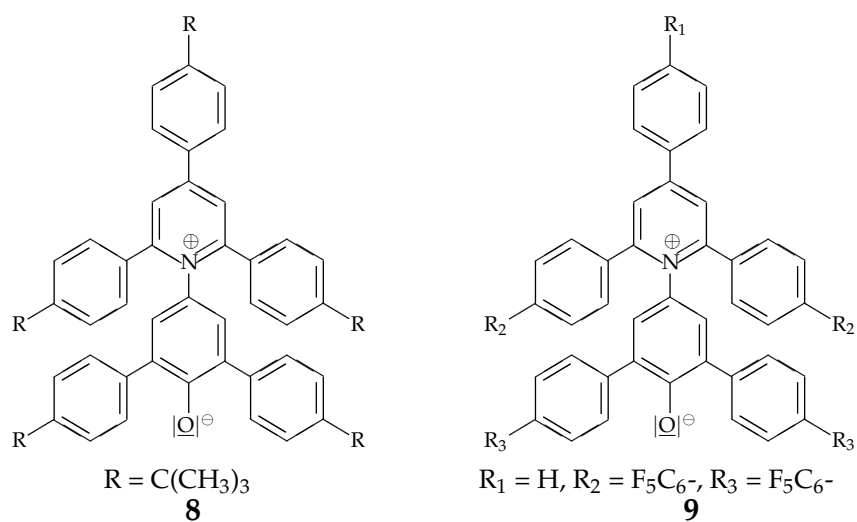
W roku 1963 grupa pod kierownictwem Dimrotha i Reichardta zaproponowała betainę 7 (rys. 2.1) jako nowy indikator polarności rozpuszczalników [11]. Spełnia ona większość warunków stawianych przed idealnym indykatorem polarności [5]: jest łatwa do otrzymania, krystalizacji i przechowywania [11, 42] oraz dostępna komercyjnie [43]. Niewiele jest również substancji, w których trudno ją rozpuścić (do takich zaliczyć można wodę oraz perfluorowęglowodory). Ponadto słabo reaguje z rozpuszczalnikami. Wyjątkiem są tu substancje mocno kwasowe, w których atom tlenu jest protonowany, a pasmo absorpcyjne związane z przeniesieniem



Rysunek 2.1: Indykatory skali polarności opisane w rozdziale 2.1: chlorek *t*-butylu (Y); jodek 1-etylo-4-metoksykarbonylopyrydyniowego (Z); 2,6-difenylo-4-(2,4,6-trifenylo-1-pirydynio)-fenolan (betaina Reichardta, $E_T(30)$)

ładunku zanika. Roztwór betainy **1** jest czerwony w metanolu, fioletowy w etanolu, niebieski w alkoholu izoamyłowym, zielony w acetonie, a żółto-zielony w octanie etylu. Przesunięcie solwatochromowe obejmuje więc cały zakres światła widzialnego, co pozwala na wizualne określenie polarności rozpuszczalnika. W oryginalnej pracy [11] betaina Reichardta była oznaczona symbolem **30**. Dlatego, aby odróżnić symbol E_T , często wykorzystywany w fotochemii do oznaczenia energii stanów trypletowych, skalę tę nazwano $E_T(30)$ [5]. Wartość parametru opisującego polarność rozpuszczalnika zdefiniowano analogicznie do wcześniejszej skali Z.

Betaina **7** nie jest jedynym barwnikiem betainowym wykorzystanym jako indykator polarności. Zastosowanie betainy **8**, (rys. 2.2) umożliwiło rozszerzenie skali $E_T(30)$ na substancje niepolarne [44]. Obecność silnych grup elektrofilowych w betainach „fluorofilowych” (np. betaina **9**, rys. 2.2) pozwoliła na uzyskanie wartości $E_T(30)$ dla wielu substancji, w których betaina **7** ulega protonowaniu [45]. Hydrofilowe podstawniki wprowadzone do związków (np. betaina **10**, rys. 2.2) poprawiły ich rozpuszczalność w wodzie, co pozwoliło rozszerzyć $E_T(30)$ na wodne rozpuszczalniki elektrolityczne [46, 47]. Podobny efekt dało zastąpienie bocznych grup fenyłowych pirydynami (np. betaina **12**, rys. 2.2) [48]. Innym barwnikiem, pozwalającym rozszerzyć stosowanie skali $E_T(30)$, okazała się betaina **11** (rys. 2.2). Nie jest ona tak zasadowa

**12**

Rysunek 2.2: Pochodne betainy 7 wykorzystane do poszerzenia zakresu stosowania skali $E_T(30)$

jak betaina 7, dzięki czemu zastosowano ją do mierzenia polarności rozpuszczalników kwasowych [49]. W przypadku wielu innych rozpuszczalników pomocna okazała się doskonała liniowa zależność pomiędzy skalami $E_T(30)$ i Z [44].

Mieszanki rozpuszczalników mają często większy wpływ na związek rozpuszczony niż czyste substancje i dlatego są preferowane jako ośrodek w wielu reakcjach [9]. Nic więc dziwnego, że $E_T(30)$ została wyznaczona dla wielu dwuskładnikowych, a nawet trójskładnikowych rozpuszczalników [5, 6]. Jednak zmiana wartości $E_T(30)$, jak również innych parametrów spektroskopowych betainy 7, nie da się opisać liniową zależnością badanych wielkości w czystych substancjach [5, 6, 39, 50]. Dodanie choćby niewielkiej ilości polarnego rozpuszczalnika powoduje nieproporcjonalnie duże przesunięcie hipsokromowe. Można to łatwo wytłumaczyć zakładając, że w mieszaninach takich występuje silna *selektywna solwatacja* [51]. Ilość poszczególnych składników roztworu w bliskości indykatora może znacząco odbiegać od średniego składu rozpuszczalnika W związku z tym, wykorzystując betainę Reichardta jako indykator polarności, tak naprawdę mierzymy polarność *lokalną*, a nie polarność rozpuszczalnika jako całości. Intensywne badania tego problemu [51–59] doprowadziły do zaproponowania ogólnych równań, dzięki którym wartość $E_T(30)$ roztworu dwuskładnikowego można powiązać z wartościami $E_T(30)$ jego składników [52, 53].

Choć betainy znane są przede wszystkim ze swojego ogromnego solwatochromizmu, to ich właściwości spektroskopowe zależą również od innych parametrów fizykochemicznych, np. ciśnienia [60], temperatury [33, 59, 61] czy rodzaju dodanej do rozpuszczalnika soli [46, 47, 62].

2.2 Zastosowanie barwników betainowych w nauce i przemyśle

Silna zależność skali $E_T(30)$ od składu roztworu, w którym składniki mają różne polarności, może być wykorzystywana przy ilościowej analizie zawartości wody (lub innej substancji polarnej) w mniej polarnych, organicznych rozpuszczalnikach [63, 64]. Ponadto, dzięki ogromnej czułości barwników betainowych na niewielkie nawet zmiany otaczającego medium, betainę 7 oraz niektóre z jej pochodnych, można zastosować do analizy polarności wewnątrz układów

takich jak: mikroemulsje [65–67], układy micelarne [65, 68, 69], warstwy fosfolipidowe, [65] pęcherzyki [70], czy na granicy faz woda-olej [71]. Betaina 7 adsorbuje na wielu nierozpuszczalnych materiałach, co można wykorzystać do wyznaczenia polarności powierzchni [72]. Udało się również wprowadzić betainę do przezroczystych filmów polimerowych [73] oraz organiczno-nieorganicznych hybryd polimerowych [74], dzięki czemu zbadano ich wewnętrzną polarność.

Duża wrażliwość betain na zmiany w otoczeniu spowodowała, iż zaproponowano je jako elementy różnego rodzaju sensorów [6], np.: wilgotności [75, 76], ilości etanolu w roztworach (np. produktach spożywczych) [77], czy też występowania lotnych substancji organicznych w powietrzu [78].

Skala $E_T(30)$ znalazła również zastosowanie w chromatografii, np. do określania mobilnej fazy w chromatografii cieczowej odwróconym układzie faz (RPLC) [79, 80] i chromatografii podziałowej (CCC) [81] oraz do wyznaczania polarności powierzchni w adsorpcyjnej chromatografii cieczowej (ALC) [82].

2.3 Przegląd dotychczasowych badań struktury elektronowej betain

Jednocześnie z próbami rozszerzenia zakresu stosowalności barwników betainowych do określenia polarności otaczającego medium, trwały badania, przede wszystkim teoretyczne, mające na celu wyjaśnienie ich niezwykłych właściwości spektroskopowych.

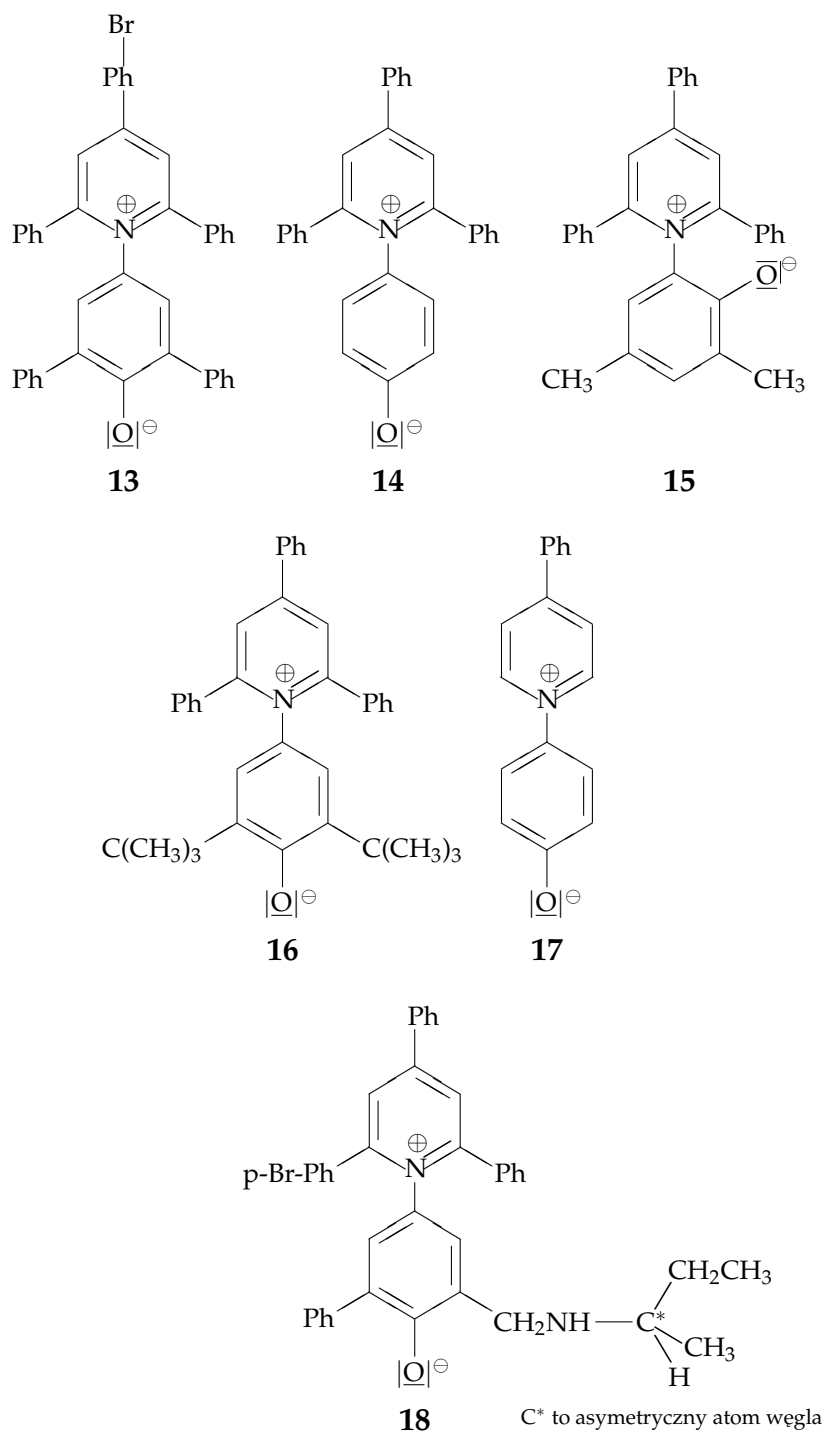
2.3.1 Struktura geometryczna

W 1998 roku Bartkowiak i Lipiński zwrócili uwagę, że struktura elektronowa betainy 7 silnie zależy od zmian w geometrii [24]. Wraz ze współpracownikami pokazali, że zmiana centralnego kąta ϕ powoduje duże zmiany energii wzbudzenia z podstawowego stanu elektronowego do stanu CT, siły oscylatora i różnicy momentu dipolowego pomiędzy tymi stanami [24, 25], nieliniowej odpowiedzi cząsteczki [23–25] oraz intensywności absorpcji dwufotonowej [25]. Obserwacje te zostały potwierdzone przez inne grupy [30, 32, 34, 83, 84]. Trudno więc dyskutować o właściwościach elektrycznych barwników betainowych nie analizując ich struktur geometrycznych.

W 1967 roku Allmann opublikował strukturę krystalograficzną „bromowanej” betainy Reichardta (betaina **13**, rys. 2.3) [85]. Uzyskane dane wskazywały na słabe zdelokalizowanie elektronów pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Wartości kątów dwuściennych pomiędzy pierścieniami wynosiły, z jednym wyjątkiem, od 65° do 70° . Długość wiązania C–N pomiędzy pirydyną i fenolem wyznaczona została na $1,47 \text{ \AA}$, czyli była zbliżona do długości pojedynczego wiązania pomiędzy węglem a azotem. Wiązanie tlen–węgiel, inny ważny parametr geometryczny, miało długość $1,29 \text{ \AA}$ i było niewiele dłuższe od typowego wiązania podwójnego C=O. W 1990 roku Paley, Harris i *wsp.* przedstawili strukturę krystalograficzną betainy **15** (rys. 2.3) [17]. Była ona podobna do uzyskanej wcześniej przez Allmanna geometrii betainy **13**, np. centralne wiązanie C–N miało $1,47 \text{ \AA}$, a wiązanie C–O $1,29 \text{ \AA}$. Natomiast centralny kąt dwuścienny ϕ wynosił 90° , co wskazywałoby na jeszcze lepsze, wręcz całkowite, rozseparowanie układów π -elektronowych.

Grupa Stadnickiej uzyskała struktury krystalograficzne dwóch mniejszych pochodnych betainy Reichardta: w roku 2002 betainy **14** (rys. 2.3) oraz, co ważniejsze w kontekście niniejszej pracy, w 2006 betainy **1** [86–88]. Okazały się one podobne do struktur krystalograficznych omawianych powyżej, choć wartości kąta centralnego były mniejsze niż w betainie **7**. Wynikało to z braku, odpowiednio dwóch (betaina **14**) lub czterech (betaina **1**), bocznych pierścieni fenylo- wych.

W większości dotychczasowych badań kwantowochemicznych uczeni wykorzystywali geometrie uzyskane przy pomocy półempirycznej metody AM1 (ang. *Austin Model One*) [89]. Pierwsze dane dla betainy **7** w fazie gazowej, jak i w wybranych rozpuszczalnikach (CH_3OH , CH_3CN oraz H_2O), przedstawiła grupa Zenera [90]. Zwróciła ona uwagę, że istnieją co najmniej dwa stabilne konformery, dla których różnica energii w fazie gazowej wynosi $0,1 \text{ kcal/mol}$. Zaprezentowane dane były jednak niepełne, gdyż podano jedynie wartości kątów dwuściennych innych niż centralny kąt ϕ . Wynosiły one od około 35° do 55° i w niewielkim stopniu zależały od otoczenia. W 2002 roku Morley i Padfield ponownie zoptymalizowali geometrię betainy **7** [33] i uzyskali strukturę, której energia była niższa o $0,61 \text{ kcal/mol}$ od prezentowanej przez zespół Zenera [90]. Autorzy nie przedstawili jednak wartości żadnego z kątów dwuściennych, a jedynie długości wiązań C–N ($1,409 \text{ \AA}$) oraz C–O ($1,248 \text{ \AA}$), które nie zostały opublikowane przez żadną inną grupę. W kolejnych pracach podano wartości centralnego kąta ϕ . Dla struktur optymalizowanych w fazie gazowej wynosiły one odpowiednio: około 60° ,



Rysunek 2.3: Barwniki betainowe omówione w rozdziale 2.3

48° i 49° [24, 26, 30]. Autorzy nie wspominali jednak, które konformery badali, dlatego rozbieżności wynikać mogły z podania danych dla różnych struktur, zwłaszcza, że średnia wartość ϕ wyznaczona metodami dynamiki molekularnej wyniosła około 53° [91]. Należy również wspomnieć o wynikach uzyskanych przez grupę Paley'a i Harrisa, które znacznie odbiegały od omówionych powyżej, np. wartość kąta ϕ wyniosła aż 89° [18].

Obliczenia prowadzone metodą AM1 wskazywały, że otoczenie silnie zmienia właściwości geometryczne betain. Szczególnie duże zmiany zaobserwowano dla betainy **1**: wartość kąta ϕ wyniosła 25° w fazie gazowej i 90° w wodzie [24, 26]. Różnice geometrii betain **7** i **14** były niewiele mniejsze, kąt ϕ zmieniał się o 30°–40° [24, 33].

Geometrie uzyskane przy pomocy metody HF były bliższe strukturom krystalograficznym, niż wyniki otrzymane metodami półempirycznymi. Wartość kąta ϕ wynosiła około 67° dla betainy **7** oraz około 40° dla jej najprostszej pochodnej (betainy **1**) [32, 92, 93]. Uwzględnienie rozpuszczalnika spowodowało wydłużenie wiązań C–N i C–O przy jednoczesnym rozwarciu kąta ϕ [32, 93]. Zaobserwowane zmiany nie były jednak tak znaczące, jak w przypadku obliczeń metodą AM1. Jasien i Webber pokazali, że również na poziomie teorii HF jawne uwzględnienie cząsteczek rozpuszczalnika zmienia jedynie w niewielkim stopniu geometrię betainy: w przypadku betainy **7** kąt ϕ uległ skręceniu o 1° przy zmianie otoczenia z fazy gazowej na wodę [93].

Geometrię betainy **1** zoptymalizowano także przy pomocy metod CASSCF (przestrzeń aktywna (11;12)) oraz DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) [32, 83]. Pierwsza z uzyskanych geometrii była prawie identyczna z danymi otrzymanymi metodą HF. Druga znacząco się od nich różniła, tj. wiązanie C–N było krótsze, a C–O dłuższe, zaś kąt ϕ o około 10° mniejszy niż na poziomie HF. Ishida i Rosky opierając się na zgodności geometrii HF, CASSCF oraz struktury krystalograficznej zasugerowali, że metoda HF jest wystarczająco zaawansowanym poziomem teorii dla uzyskania poprawnych geometrii barwników betainowych.

Poza danymi dla betainy Reicharda i jej mniejszych pochodnych, w literaturze można znaleźć jedynie zoptymalizowane struktury betainy **3** [31, 94]. W pierwszej z cytowanych prac podano wartości kąta ϕ oraz długości wiązań C–N i C–O wyznaczone za pomocą metod AM1 oraz HF i DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-311G [31]. Wartości podanych parametrów, jak również różnice pomiędzy geometriami uzyskanymi różnymi metodami, są bardzo podobne do tych dla betainy **1**. W drugiej pracy przedstawiono analizę wpływu rozpuszczalników na wartość kąta ϕ wyznaczonego za pomocą metody AM1 oraz DFT (B3LYP/6-311G(d)) [94].

Zmiany kąta były minimalnie większe dla danych otrzymanych przy pomocy DFT, tj. 11° przy przejściu z fazy gazowej do wodnego rozpuszczalnika, niż dla wartości obliczonych metodą AM1 (8°). Warto również zwrócić uwagę, że dodanie do bazy funkcyjnej funkcji polaryzacyjnych na atomach bloku p spowodowało wzrost wartości centralnego kąta ϕ o $4,5^\circ$.

Silna wrażliwość struktury elektronowej na zmianę centralnego kąta dwuściennego spowodowała, że ciekawym zagadnieniem stało się wyznaczenie krzywej energii potencjalnej względem kąta ϕ . W 1999 pierwsze dane przedstawili Mente i Marconcelli dla betainy **7** (energia INDO (ang. *Intermediate Neglect of Differential Overlap*) dla geometrii zoptymalizowanej metodą AM1) oraz Fabian i *wsp.* dla betainy **1** (B3LYP/6-31+G(d,p)) [30, 83]. Dla obu cząsteczek minimum energii było bardzo szerokie, jednak wysokości barier rotacji dla 0° i 90° zdecydowanie się różniły. W przypadku betainy **7** wyższa okazała się bariera dla 0° , zaś dla betainy **1** było odwrotnie. W 2001 roku Ishida i Rossy zaprezentowali krzywą energii dla betainy **1** uzyskaną przy zastosowaniu metody HF [32]. Rezultaty różniły się znacznie od prezentowanych wcześniej wyników obliczeń DTF/B3LYP, tj. bariera dla 0° okazała się wyższa niż dla 90° . Autorzy zaprezentowali także krzywą energii potencjalnej uzyskaną przy pomocy metody MP2 dla struktur geometrycznych zoptymalizowanych metodą HF. W tym przypadku stosunek barier jak i kształt całej krzywej były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą DFT z funkcjonalem B3LYP.

Trzy lata później Hernandez i *wsp.* przedstawili krzywe energii potencjalnej betainy **3** uzyskane za pomocą metody MP2 w bazie 6-31G [34]. Zwraca uwagę podobieństwo rezultatów dla betainy **3** z prezentowanymi powyżej danymi dla betainy **1**. Autorzy przedstawili również wyniki badań uwzględniających wpływ polarnego rozpuszczalnika (wody). W wodzie minimum energii było płytsze i szersze, bariera dla 90° prawie całkowicie zniknęła (wynosiła około 0,5 kcal/mol), zaś bariera dla 0° zwiększyła się do 5 kcal/mol. Wnioski te potwierdzają najnowsze badania przeprowadzone przez grupę Tomasiego dla betainy **1** [84]. Autorzy, wykorzystując metodę ZINDO (ang. *Zerner's INDO*) [95], pokazali, że w wielu rozpuszczalnikach trudno mówić o jakiegokolwiek barierze rotacji dla kąta 90° , gdyż różnica energii pomiędzy minimum a wartością dla 90° wynosiła około 0,5 kcal/mol.

Warto także zwrócić uwagę na struktury optymalne dla stanu wzbudzonego uzyskane za pomocą metody oddziaływania konfiguracji uwzględniającej wzbudzenia pojedyncze (CIS, ang. *Configuration Interaction with Singles*) [96]. Niezależnie od siebie Hogiu i *wsp.* oraz Hwang

i Rosky wyznaczyli geometrię betainy **1** [92, 97], a Jasien i Webber betainy **7** [93]. W porównaniu do struktury optymalnej dla stanu podstawowego, wartość kąta ϕ wzrosła do 90° , zaś wiązania C–O i C–N skróciły się. Dodatkowo atom azotu uległ piramidalizacji, w związku z czym kąt pomiędzy płaszczyzną pierścienia pirydynowego a wiązaniem C–O wynosił 168° a nie 180° . Wyniki te były zgodne z wcześniejszymi danymi uzyskanymi za pomocą hybrydowej, klasyczno-kwantowej symulacji przeprowadzonej metodami dynamiki molekularnej (MDQT, ang. *Molecular Dynamics with Quantum Transitions*) [98]. W pracy tej Lobaugh i Rosky zaprezentowali powierzchnię energii potencjalnej stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego w funkcji centralnego kąta ϕ i kąta dwuściennego pomiędzy pierścieniem pirydynowym i bocznym pierścieniem fenylovym. Wykreślili również na niej ścieżkę opisującą, w jaki sposób cząsteczka relaksuje po jej pobudzeniu do pierwszego stanu wzbudzonego.

2.3.2 Właściwości spektroskopowe

W 1987 roku Kjean i Ulstrup wykorzystali teorię przeniesienia ładunku do opisu struktury elektronowej betain [99]. Wybrali betainę **16** (rys. 2.3), gdyż można ją rozpuścić w wielu rozpuszczalnikach, a jej niskoenergetyczne pasmo absorpcyjne typu CT jest dobrze oddzielone od pozostałych pasm oraz ma bardziej symetryczny kształt. Zwrócili uwagę, że w większości badanych wypadków wpływ otoczenia na kształt i położenie pasma solwatochromowego można w sposób poprawny przewidzieć zakładając, że rozpuszczalnik to ciągły, nieposiadający wewnętrznej struktury, dielektryk. Wyjątek stanowiły alkohole (rozpuszczalniki protonowe), w których konieczne okazało się uwzględnienie wpływu wiązań wodorowych pomiędzy betainą a cząsteczkami rozpuszczalnika. Podobne sugestie wysuwano wcześniej [100–102], a ich poprawność potwierdzili eksperymentalnie Coleman i Murray w 1992 roku [103].

Zespół Richerta wykorzystał, do opisu oddziaływań pomiędzy betainą **7** a rozpuszczalnikiem, model MSA (ang. *Mean Spherical Approximation*) [104, 105]. W ujęciu tym zarówno cząsteczkę rozpuszczoną jak i cząsteczki rozpuszczalnika opisywane są jako niepolaryzowalne, mające trwałe moment dipolowy sfery [106]. Autorzy pokazali, że dla ponad stu rozpuszczalników podejście takie daje lepszą korelację z wynikami eksperymentalnymi niż w przypadku zastosowania modelu Onsagera (nazywanego też modelem SCRF, ang. *Self-Consistent Reaction Field*) [107]. Świadczyłoby to o tym, iż oddziaływanie pomiędzy stałymi dipolami ma decydujący wpływ na przesunięcie solwatochromowe. Jednak późniejsze wyniki badań Matyushova

i *wsp.*, uwzględniające oddziaływania dyspersyjne i indukcyjne, wskazywały, że wpływ dyspersji na pasmo absorpcyjne jest tego samego rzędu co oddziaływanie dipol-dipol [108].

Grupa Pernga wykorzystała betainę **7** do przetestowania modelu opisu dynamiki solwatacji opartego na teorii liniowej odpowiedzi z poprawionym opisem oddziaływania cząsteczka rozpuszczona-rozpuszczalnik [109]. Do opisu rozkładu gęstości elektronowej w betainie autorzy wykorzystali czteropunktowy schemat ISM (ang. *Interaction Site Model*). Uzyskane wyniki wskazywały, że zastosowanie dość prostego modelu może odtworzyć kolejność występowania rozpuszczalników na skali polarności [110]. Jednak zgodność z danymi eksperymentalnymi była jedynie jakościowa.

Rozwinięciem tych badań były symulacje zaprezentowane przez Mentego i Maroncelliego [30]. Wykorzystali oni metodę Monte Carlo do studiów nad oddziaływaniem betain z otoczeniem. Potwierdzili, że wartość $E_T(30)$ zależy przede wszystkim od oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy efektywnymi ładunkami na cząsteczkach rozpuszczalnika oraz na betainie. W przypadku rozpuszczalników protonowych betaina tworzyła jedno lub dwa wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalnika. Autorzy zwrócili również uwagę na niewielką ilość wcześniejszych symulacji dużych związków, a co za tym idzie brak dokładnego opisu takich zjawisk, jak wpływ wewnętrznych stopni swobody i oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy cząsteczką rozpuszczoną i rozpuszczalnikiem na widmo takich barwników.²

Wyjaśnieniem tych zagadnień zajęli się Lobaugh i Rossy, wykonując przy pomocy dynamiki molekularnej symulację elektronowego widma absorpcyjnego [91]. Pokazali, że wspomniana w rozdziale 2.3.1 duża zależność pomiędzy energią przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ a wartością kąta ϕ występującą w fazie gazowej, znika w rozpuszczalniku. Zauważyli również, że klasycznej energii reorientacji nie można rozdzielić w prosty sposób na efekt rozpuszczalnikowy i wkład związany z wewnętrznymi oscylacjami betainy, co było w sprzeczności z wcześniejszymi wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi [108, 111].

Wiele ważnych prac związanych z solwatochromizmem betainy Reichardta powstało w grupie McHale'a [112–115]. W 2002 badając temperaturową zależność pasma absorpcyjnego w etanolu i metanolu, wykazała ona istnienie punktów izobestycznych w drugim z alkoholi [115]. Wskazywałoby to na występowanie betainy **7** w dwóch formach tworzących, poprzez wiązania wodorowe, odpowiednio kompleksy: 1:1 i 1:2 z cząsteczkami rozpuszczalnika.

²Należy zwrócić uwagę, że autorzy odnoszą się w pracy do wspomnianych powyżej badań Matyushova i *wsp.* pokazujących znaczenie oddziaływań dyspersyjnych dla poprawnego opisu widma betainy **7**.

W 1993 roku Rauhut, Clark i Steinke po raz pierwszy zastosowali metody chemii kwantowej do wyznaczenia energii wzbudzeń betainy **7** [116]. Wykorzystali oni model Onsagera na poziomie półempirycznej metody NDDO (ang. *Neglect of Diatomic Differential Overlap*) z zestawem parametrów dla związków wykazujących przesunięcie batochromowe. Tak prosty model pozwolił jedynie na jakościową interpretację położenia i kształtu pasm absorpcji w widmie UV badanej cząsteczki.

Grupa Zenera zastosowała metodę CIS na poziomie półempirycznego hamiltonianu INDO/S w celu zbadania struktury elektronowej betainy **7** w fazie gazowej oraz w wybranych rozpuszczalnikach opisanych modelem SCRF [90]. Jak wspomniano w rozdziale 2.3.1, autorzy badali dwa bardzo podobne konformery, różniące się jedynie wzajemnym ułożeniem bocznych pierścieni fenyłowych. Zgodność pomiędzy eksperymentalnymi wartościami energii wzbudzenia do stanu CT E_{gCT} a danymi teoretycznymi dla rozpuszczalników niepolarnych była bardzo dobra. Jednak wraz ze wzrostem przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika, rozbieżność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a teoretycznymi stawała się coraz większa. Dlatego konieczne okazało się jawne uwzględnienie czterech cząsteczek rozpuszczalnika (podejście supermolekularne). Poprawiło to znacznie jakość wyników. Dla chloroformu, metanolu i wody różnice pomiędzy wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi były mniejsze niż 400 cm^{-1} . Autorzy zwrócili również uwagę na zmieniające się w zależności od otoczenia różnice siły oscylatora f_{gCT} oraz energii przejścia E_{gCT} badanych konformerów.

Konieczność zastosowania modelu supermolekularnego dla części rozpuszczalników potwierdziły kolejne badania [31, 33, 93, 94]. González i *wsp.* zmierzili przejście solwatochromowe dwóch z badanych w niniejszej pracy betain: **1** oraz **3** [31]. Dane eksperymentalne dla betainy **3** porównali z obliczeniami kwantowochemicznymi prowadzonymi na poziomie AM1/CIS, w których rozpuszczalnik został opisany ciągłym modelem COSMO (ang. *Conductor-like Screening Model*), oryginalnie zaproponowany przez Klamta i *wsp.* [117]. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych badań solwatochromizmu betainy **7** [90], rozbieżność pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i teoretycznymi rosła w funkcji przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika. Autorzy pokazali również, że energia pobudzenia do stanu CT może być właściwie oszacowana poprzez różnicę energii HOMO \rightarrow LUMO uzyskaną za pomocą metody DFT.

W 2001 r. Jasien i Webber, korzystając z metody CIS/SCRF z funkcją referencyjną Hartree-Focka, przebadali energię pobudzenia betainy **7** w dziewięciu rozpuszczalnikach [93]. Wyznaczone tak energie wzbudzenia słabo zależały od wyboru bazy oraz, jak należało się spodziewać

dla metody CIS, były bardzo mocno przeszacowane (około 2 eV). Jednak zgodność przesunięcia solwatochromowego z danymi eksperymentalnymi okazała się bardzo dobra. Wyjątek stanowiły rozpuszczalniki protonowe, dla których obliczone wartości energii znacząco różniły się od wyników doświadczalnych. W ich przypadku jawne uwzględnienie cząsteczek rozpuszczalnika znacznie poprawiło wyniki. Autorzy zbadali również zależność pomiędzy przenikalnością elektryczną rozpuszczalnika a siłą oscylatora dla wzbudzeń do pierwszego i drugiego stanu wzbudzonego. Intensywność wzbudzenia do stanu CT (siła oscylatora f_{gCT}) prawie nie zmieniała się w całym badanym zakresie przenikalności elektrycznej i wynosiła 0,15. Nie zgadzało się to z wcześniejszymi wynikami Zonga i McHalego oraz Kovalenki, którzy na drodze eksperymentalnej pokazali znaczące zwiększenie wartości f_{gCT} przy zmianie otoczenia z metanolu do acetonitrylu [112, 113, 118]

Rok później Morley i Padfield przebadali właściwości spektroskopowe betainy **14** przy użyciu półempirycznej metody PM3 na poziomie metody wieloelektronowego oddziaływania konfiguracji (MECI, ang. *Multi Electron Configuration Interaction*) [33]. Efekt rozpuszczalnikowy został uwzględniony za pomocą metody COSMO. Jeżeli chodzi o zakres stosowalności ciągłego modelu rozpuszczalnika, wnioski okazały się podobne do konkluzji zespołu Zenera [90]. Satisfakcjonującą zgodność z wynikami eksperymentalnymi autorzy uzyskali dla rozpuszczalników niepolarnych, a dla rozpuszczalników będących donorami protonu, konieczne było zastosowanie modelu supermolekularnego.

Caricato, Mennucci i Tomasi porównali wartości energii przejścia betainy **3** uzyskane za pomocą metody ZINDO oraz teorii funkcjonałów gęstości z jawną zależnością czasową (TDDFT, ang. *Time-Dependent DFT*) [94]. Do opisu rozpuszczalnika wybrali bardziej wyrafinowany model PCM (ang. *Polarizable Continuum Model*), który jednak, tak jak prostszy model Onsagera, zawiódł dla związków tworzących wiązania wodorowe. Warto podkreślić, że energie przejścia wyznaczone za pomocą metody ZINDO były zdecydowanie bliższe wynikom eksperymentalnym, niż wartości uzyskane metodą DFT/B3LYP. Wyjątek stanowił najbardziej niepolarny z badanych rozpuszczalników — benzen, dla którego wyniki uzyskane obiema metodami były do siebie zbliżone.

Jedną z potencjalnych przyczyn przeszacowania energii pobudzenia dla barwników betainowych w rozpuszczalnikach o dużej polarności była parametryzacja modelu rozpuszczalnika PCM. Model ten nie uwzględnia oddziaływań specyficznych, ponieważ rozpuszczalnik

jest modelowany jako ośrodek ciągły. Szczegółowa analiza wpływu przeskalowania promienia van der Waalsa dla atomu tlenu (parametr α_O) na stabilność stanu podstawowego betainy **7** została przeprowadzona przez Caricato i *wsp.* [84]. Dla większości z siedemnastu badanych rozpuszczalników zwiększenie α_0 poprawiło zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych. Wyjątek stanowiły rozpuszczalniki niepolarnie, a także polarne rozpuszczalniki protonowe. W przypadku metanolu i etanolu nieuwzględniany w modelu PCM, efekt wiązania wodorowego, był równoważony przez przeszacowanie innych efektów elektrostatycznych. Dla wody wpływ wiązania wodorowego pomiędzy rozpuszczalnikiem i cząsteczką betainy był zdecydowanie silniejszy niż dla alkoholi, zatem niezbędne okazało się wzmocnienie efektów elektrostatycznych osiągnięte poprzez zmniejszenie parametru α_O .

Bartkowiak i *wsp.* przeanalizowali widmo UV-Vis betain **1**, **7** i **17** w fazie gazowej oraz w wodzie [24, 25, 29] używając do tego metody GRINDOL (ang. *Ghost and Rydberg INDO Like method*) [119]. Jednak, w odróżnieniu od powyżej opisanych badań, rozpuszczalnik został uwzględniony za pomocą modelu dyskretnego LD/MC (ang. *Langevin Dipoles / Monte Carlo*) [29]. Uzyskana wartość przesunięcia solwatochromowego dla betainy **7** (9156 cm^{-1}) była bardzo bliska danym eksperymentalnym, dużo lepsza niż w przypadku ciągłego modelu SCRF i prawie tak dobra, jak w przypadku podejścia supermolekularnego zaproponowanego przez Zenera [90]. Bartkowiak i *wsp.* przedstawili również zmiany energii wzbudzenia i siły oscylatora w funkcji kąta ϕ . Zarówno w fazie gazowej jak i w wodzie krzywe dla obu wielkości miały podobny kształt, tj. wartości malały wraz ze zwiększeniem się kąta, choć E_{gCT} osiągnęła minimum dla $\phi \sim 80^\circ$. Także zespół Hernandesa zastosował do opisu rozpuszczalnika (wody) statystyczny model oparty o metodę Monte Carlo [34]. Badali oni wpływ rozpuszczalnika oraz relaksacji wewnątrzcząsteczkowej na zmiany dwóch pasm absorpcyjnych leżących w zakresie niskich energii betainy **3**. Zaobserwowali, że relaksacja cząsteczki (rotacja względem kąta ϕ) powoduje efekt przeciwny do przesunięcia solwatochromowego dla pierwszego pasma $\pi \rightarrow \pi^*$.

Fabian i *wsp.* przebadali strukturę elektronową dziesięciu barwników betainowych, w tym betainy **1**, stosując metody półempiryczne (PM3/CI, ZINDO/S, CNDOL/22) oraz *ab initio* (CIS/6-31++G(d,p)) [83]. Wartości energii wzbudzenia uzyskane przy pomocy metod CIS, podobnie jak dla betainy **7**, były mocno przeszacowane. Autorzy badali także zmiany energii wzbudzenia i intensywności w funkcji kąta ϕ . Wyniki były bardzo podobne do danych zaprezentowanych przez Bartkowiaka i Lipińskiego [24].

W 2002 roku Zalesny i *wsp.* porównali wyniki uzyskane za pomocą metody oddziaływania konfiguracji uwzględniającej tylko pojedyncze (CIS) oraz pojedyncze i podwójne (CISD) wzbudzenia elektronowe dla **1** na poziomie metody GRINDOL [25]. Uwzględnienie wzbudzeń podwójnych znacząco zwiększyło wartość energii wzbudzenia (o 0.8 eV) oraz minimalnie zmniejszyło wartości siły oscylatora.

Należy również wspomnieć, że w przeglądzie dotyczącym zastosowania metody TDDFT do wyznaczania struktury spektroskopowej związków organicznych zawierających atom siarki Fabian porównał wartości energii wzbudzenia i siły oscylatora dla betain **1** i **4** uzyskane za pomocą funkcjonu B3LYP w bazie 6-31+G(d) [120]. Energia przejścia była niższa, a siła oscylatora większa dla pochodnej siarkowej niż dla związku zawierającego tlen.

Jedną z właściwości mającą decydujący wpływ na solwatochromizm betain jest moment dipolowy. Nic więc dziwnego, że już w połowie lat sześćdziesiątych Liptay wyznaczył wartość momentu dipolowego w stanie podstawowym oraz niskoenergetycznym stanie typu CT [2, 3]. Ponieważ betainy **7** nie można rozpuścić w niepolarnych rozpuszczalnikach, do badań wybrano jej pochodną (betaina **16**) rozpuszczoną w 1,4-dioksanie. Wartość momentu dipolowego dla stanu podstawowego wyniosła $14,8 \pm 1,2$ D, a dla stanu wzbudzonego $6,2 \pm 0,3$ D. Podobne wartości otrzymano różnymi metodami teoretycznymi [17, 26, 29, 30, 90, 92, 93, 121]. Obliczone wartości dla mniejszych betain **1** i **3** były niewiele mniejsze niż dla betainy **7** [26, 31, 32, 34, 83, 92]. Analiza zależności pomiędzy polarnością rozpuszczalnika a momentem dipolowym betainy pokazała, że wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika zwiększała się wartość momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym [29, 32, 90, 93]. Przykładem mogą być obliczenia Jasienia i *wsp.* [93]. Wyznaczyli oni moment dipolowy betainy **7** w fazie gazowej i w sześciu różnych rozpuszczalnikach o wartościach przenikalności elektrycznej mniejszych niż 47. Moment dipolowy w stanie podstawowym μ_g wyznaczony na poziomie HF/6-31G (rozpuszczalnik uwzględniono za pomocą modelu Onsagera), zmienił się o ponad 6 D przy przejściu z fazy gazowej do dimetylosulfotlenku ($\epsilon = 47$).

Jak wspomniano na wstępie podrozdziału 2.3.1, Lipiński i Bartkowiak pokazali silną zależność momentu dipolowego od centralnego kąta ϕ . Różnica pomiędzy wartością momentu dipolowego w stanie podstawowym oraz stanie CT rosła w funkcji ϕ [24]. Krzywe były prawie identyczne dla obliczeń w fazie gazowej i w rozpuszczalniku (wodzie). Ishida i Rossky wyznaczyli zależność momentu dipolowego od kąta ϕ dla betainy **1** w fazie gazowej, wodzie i acetonitrylu [32]. Zmiana wartości μ_g była zdecydowanie mniejsza w rozpuszczalnikach —

mniej niż 1 D dla wody i około 1,5 D dla acetonitrylu, a ponad 4,5 D w gazie. Także dla betainy 3 wartość momentu dipolowego w stanie podstawowym rosła wraz ze wzrostem kąta ϕ [34].

Większość dotychczasowych badań kwantowochemicznych koncentrowała się na zagadnieniach związanych z elektronowym widmem absorpcyjnym. Jednakże prowadzono również studia nad absorpcyjnym widmem oscylacyjnym w zakresie podczerwieni i widmem ramanowskim [92, 97, 122–124]. Hogiu i *wsp.* porównali dane eksperymentalne z wynikami obliczeń na poziomie HF/3-21G dla betainy 7 [92]. Pomimo zastosowania bardzo niskiego poziomu teorii, zgodność była bardzo dobra. Umożliwiło to opisanie większości obserwowanych eksperymentalnie pasm. Hwang i Rosky wyznaczyli widmo ramanowskie 1 stosując metodę HF z bazą 6-31G(d) [97, 124]. Wyniki były jakościowo zgodne z eksperymentalnym widmem betainy 7. Autorzy wyrazili także wątpliwość co do poprawności niektórych z przypisań pasm eksperymentalnych przeprowadzonych przez Hogiu i *wsp.*.

2.3.3 Nieliniowe właściwości optyczne

Zespół Paley'a i Harrisa jako pierwszy zwrócił uwagę, że zgodnie z modelem dwustanowym [27], te same czynniki które powodują tak duży efekt solwatochromowy, wskazują na znaczącą odpowiedź nieliniową barwników betainowych [18]. Korzystając z danych eksperymentalnych dla betainy 7 w acetonitrylu i wynikającej z modelu dwustanowego zależności hiperpolarizowalności pierwszego rzędu β^{TS} od energii przyłożonego pola elektrycznego $\hbar\omega$, różnicy momentu dipolowego w stanie podstawowym i wybranym stanie wzbudzonym $\Delta\mu_{CTg}$, siły oscylatora f_{gCT} oraz energii pobudzenia do stanu CT $\hbar\omega_{gCT}$:

$$\beta^{TS} \propto \frac{(\hbar\omega_{gCT}) f_{gCT} \Delta\mu_{CTg}}{\left[(\hbar\omega_{gCT})^2 - (2\hbar\omega)^2 \right] \left[(\hbar\omega_{gCT})^2 - (\hbar\omega)^2 \right]} \quad (2.2)$$

wyznaczyli wartości β^{TS} dla fali o długości 1064 nm na 34×10^{-30} esu. W identyczny sposób uzyskali $\beta^{TS} = 8,8 \times 10^{-30}$ esu dla mniejszej pochodnej (betaina 16, rys. 2.3). Wynik ten zaskakiwał o tyle, iż zmiany momentu dipolowego dla obu betain były prawie identyczne. Jednak moment przejścia, a co za tym idzie siła oscylatora, były dwa razy większe w przypadku betainy 7. Ogromna wartość momentu dipolowego powoduje, że związki betainy tworzą jedynie kryształy centrosymetryczne, których optyczna odpowiedź nieliniowa pierwszego rzędu jest z definicji równa zero. Dlatego Paley i *wsp.* zsyntetyzowali betainę 18 (rys. 2.3), która z powodu

swojej chiralności mogłaby krystalizować w strukturach niecentrosymetrycznych. Teoretyczne przewidywania bazujące na modelu dwustanowym wskazywały na jej znaczącą hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu ($\beta_{xxx}^{TS} = 14 \times 10^{-30}$ dla $\lambda = 1064$ nm).

Bartkowiak i *wsp.* pokazali, że hiperpolaryzowalność pierwszego i drugiego rzędu betain **1**, **7** i **17**, silnie zależy od zmian geometrii oraz otoczenia [23, 25, 29]. Odpowiedź nieliniowa, tak samo jak wcześniej omawiane właściwości spektroskopowe, jest szczególnie wrażliwa na zmianę centralnego kąta ϕ . Wartości β_{xxx} dla betainy **7**, wyznaczone przy pomocy metody GRINDOL z zastosowaniem techniki sumowania po stanach (SOS, ang. *Sum over State*), wahały się od -8 do -323×10^{-30} esu w fazie gazowej i od 5 do -128×10^{-30} esu w wodzie. W obu przypadkach maksimum odpowiedzi osiągnięte było dla $\phi = 40^\circ$, a minimum przy $\phi = 90^\circ$. Relatywnie do innych związków chemicznych wykorzystywanych w optyce nieliniowej, optyczna odpowiedź trzeciorzędowa betain nie jest wielka, dlatego zmiany wartości hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (γ), choć duże, nie wzbudzały większego zainteresowania.

Laxmikanth Rao ze współpracownikami zaliczyli betainy do szerszej grupy związków, w których układy π -elektronowe przedzielone są wiązaniem σ [26]. Pokazali oni również, że rozbudowując mostek łączący donor i akceptor grupą $(\text{CH}_2)_n$, można w znaczny sposób zwiększyć odpowiedź nieliniową cząsteczki [125]. I tak, dodanie trzech grup CH_2 pomiędzy pierścieniem pirydynowym i fenylovym powoduje niemal trzykrotny wzrost hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu.

Jedyne znane wyniki eksperymentalne odpowiedzi nieliniowej, analizowanych w niniejszej pracy związków lub jego pochodnych, zostały przedstawione przez zespół Stadnickiej [86]. Próbkę proszkową betainy **14** naświetlono laserem Nd: Yag ($\lambda = 1064$ nm). Cząsteczki betainy **14** są w kryształach ułożone antyrównolegle i centrosymetrycznie, dlatego odpowiedź była bliska zeru. Ostatnio jednak ta sama grupa zaprezentowała zmodyfikowany, niecentrosymetryczny kryształ pochodnej betainy **14** [126]. Daje to nadzieję na uzyskanie materiału o dużej nieliniowej odpowiedzi optycznej.

2.3.4 Dynamika stanów wzbudzonych, kinetyka reakcji CT

W dotychczasowych badaniach betain wiele miejsca poświęcono również kinetyce fotoindukowanego przeniesienia ładunku oraz dynamice stanów wzbudzonych [97, 98, 111–115, 118, 122–124, 127–131]. Choć badania te wykraczają poza tematykę poniższego opracowania, warto wspomnieć o przynajmniej kilku z nich.

Pionierskie prace grupy Barbary dotyczyły głównie kinetyki fotoindukowanego przeniesienia ładunku w betainie 7 [111, 127, 128]. Pokazano w nich m.in. brak możliwości opisanego powrotnego przeniesienia ładunku (w czasie relaksacji ze stanu CT do stanu podstawowego) przez modele klasyczne oraz zasugerowano, jak modele te można rozszerzyć.

Hogiu ze współpracownikami badali wibracyjną relaksację ze stanu CT w betainie 7 [122, 123]. Pokazali, że najwydajniej przyjmują energię wysokoenergetyczne mody ramanowskie o wysokich współczynnikach Francka-Condon.

Beard i *wsp.* zwrócili uwagę, że przyspieszający w czasie wzbudzenia ładunek wytwarza falę elektromagnetyczną, co powoduje, że każda cząsteczka betainy 7 działa jak mała antena [131]. Jest to efekt na tyle duży, że można go było zmierzyć już dla 10^{14} cząsteczek.

Szerszy przegląd badań związanych z procesem ultraszybkim przeniesieniem ładunku w betainach można znaleźć w rozprawie doktorskiej Sebastiana Leśniewskiego [132].

Rozdział 3

Parametry geometryczne badanych barwników betainowych

3.1 Metodologia badań

Wyznaczenie geometrii optymalnej oraz innych parametrów geometrycznych przy pomocy nowoczesnych pakietów kwantowochemicznych jest procedurą standardową. Dla związków organicznych średniej wielkości najczęściej stosuje się metody: HF, MP2 i DFT z funkcjałem B3LYP. Metody te łączy się zazwyczaj z bazami funkcyjnymi Pople'a zawierającymi sześć prymitywnych funkcji Gaussa na każdy orbital atomowy rdzenia. Takie podejście zastosowano w niniejszej pracy. Obliczenia prowadzono przy użyciu programu GAUSSIAN w wersji 98 lub 03 bez wymuszenia wysokiej symetrii cząsteczki [133, 134]. Pomimo tego, geometria optymalna betainy **1** i **4** zachowała symetrię C_2 . W większości obliczeń korzystano z bazy 6-31G(d). Do wyjątków należała optymalizacja struktury betainy **1**, którą przeprowadzono w dwudziestu bazach funkcyjnych w celu znalezienia minimalnego poziomu teorii niezbędego do uzyskania poprawnych wyników dotyczących parametrów geometrycznych.

Wzrastająca moc obliczeniowa komputerów pozwala coraz częściej stosować do optymalizacji geometrii metody wielokonfiguracyjne. Najogólniejszą z nich, wykorzystującą do przybliżenia dokładnej funkcji falowej liniową kombinację wyznaczników Slatera, jest wielokonfiguracyjna metoda pola samouzgodnionego (MC SCF, ang. *MultiConfigurational Self Consistent Field*) [135]. Jej najpopularniejszy wariant to metoda zupełnej przestrzeni aktywnej (CASSCF, ang. *Complete Active Space Self Consistent Field*), w której wykorzystuje się chemiczne kryteria wyboru orbitali i elektronów aktywnych, wśród których przeprowadza się wszystkie możliwe pobudzenia [136, 137]. Metoda ta jest rozmiarowo spójna, a jej wielokonfiguracyjny charakter powoduje, iż uwzględniona jest niedynamiczna korelacja elektronowa (nazywana też dalekozasięgową lub „statyczną”), pozwalająca w sposób poprawny opisać efekty degeneracji stanów elektronowych. Jest to ważne np. przy opisie dysocjacji wiązań chemicznych.

Jednak uwzględnienie jedynie korelacji niedynamicznej jest niewystarczające do opisu większości procesów fizycznochemicznych. Konieczne staje się więc uwzględnienie tzw. dynamicznej (bliskozasięgowej) korelacji elektronowej, opisującej wzajemną współzależność ruchu elektronów, związaną z odpychaniem się jednoimiennie naładowanych ciał. Najpopularniejszym sposobem uwzględnienia tego efektu na poziomie wielokonfiguracyjnym jest opierająca się na rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta metoda CASPT2 (ang. *Second Order CASSCF Perturbation Theory*) [138].

Geometrie betainy **1** zoptymalizowano również przy pomocy wspomnianych powyżej metod wielowyznacznikowych, żeby ocenić znaczenie efektów korelacji dynamicznej i niedynamicznej dla jakości uzyskanych rezultatów. Obliczenia te wykonano przy użyciu pakietu Molcas 6.2 w bazie ANO-S (szerzej opisanej w rozdziale 5.1) z zachowaniem symetrii układu \mathcal{C}_2 [139]. Uwzględniono 14 elektronów aktywnych, a przestrzeń aktywną skonstruowano z 4 orbitali o symetrii *A* i odpowiednio 10 lub 6 orbitali o symetrii *B* dla obliczeń CASSCF i CASPT2.³ Pozwoliło to uwzględnić orbitale π oraz π^* obu pierścieni aromatycznych oraz orbitale wolnych par elektronowych atomu tlenu.⁴

Krzywe energii potencjalnej w funkcji centralnego kąta dwuściennego ϕ zostały otrzymane przy użyciu metod HF i MP2. W trakcie obliczeń pozwolono na pełną relaksację cząsteczki dla kolejnych wartości kąta ϕ . W przypadku barier rotacji, energie całkowite wyznaczono dla geometrii zoptymalizowanych w bazie 6-31G(d), ale przy użyciu kilku różnych baz funkcyjnych. Wybór metodologii został zweryfikowany dla bitiofenu przez Duarte i współpracowników [140]. Należy również zaznaczyć, że w trakcie obliczeń nie uwzględniano energii drgań zerowych.

Bariery rotacji wokół wiązania C–N dla betain **1** obliczone metodą MP2, zostały wyznaczone również w serii baz Dunninga (cc-pVnZ, ang. *Correlation Consistent Polarized Valence Basis Set*). Bazy te skonstruowano w celu poprawnego opisu efektów korelacji elektronowej (szczególnie korelacji elektronów walencyjnych). Tworzą one sekwencję o systematycznie rosnącym rozmiarze i elastyczności [141–143].⁵ Umożliwia to przeprowadzenie ekstrapolacji uzyskanych wyników do granicy bazy zupełnej (CBS, ang. *Complete Basis Set*). Różne formuły ekstrapolacyjne zostały zaproponowane m.in. przez Feller, Martina i innych [144–150]. Do celów

³Dla uproszczenia notacji w dalszej części niniejszej rozprawy stosowane będą oznaczenia CASSCF(14;4,10) oraz CASPT2(14;4,6).

⁴W przestrzeni (14;4,6) pominięto dwa orbitale π^* oraz n i n^* .

⁵Dla atomów pierwszego szeregu cc-pVDZ najmniejsza z baz o podwójnie rozszczepionej powłoce walencyjnej, składa się z orbitali 3s2d1p, cc-pVTZ o potrójnie rozszczepionej powłoce walencyjnej — 4s3p2d1f, zaś cc-pVQZ — 5s4p3d2f1g.

niniejszej pracy, ze względu na koszt obliczeń niezbędnych do przeprowadzenia ekstrapolacji, wybrano dwupunktowy schemat ekstrapolacji Lee i Parka [150].

Oprócz obliczeń w fazie gazowej przeprowadzono również optymalizację geometrii betainy **1** w wybranych rozpuszczalnikach. Wpływ rozpuszczalnika na geometrię modelowany był w dwojaki sposób. W pierwszej części podrozdziału 3.5 zaprezentowano rezultaty obliczeń opartych na ciągłym modelu rozpuszczalnika w wariacie IEF-PCM (ang. *Integral Equation Formalism - PCM*), który został zintegrowany z metodą DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) [151]. Celem badań przedstawionych w drugiej części podrozdziału 3.5 była analiza oddziaływań specyficznych, przede wszystkim wiązania wodorowego, tworzącego się pomiędzy cząsteczkami wody a atomem tlenu betainy. Struktury geometryczne supercząsteczek modelowano przy pomocy metod DFT/B3LYP i MP2 w bazie funkcyjnej 6-31++G(d,p). Użycie bazy funkcyjnej uwzględniającej funkcje dyfuzyjne oraz polaryzacyjne, zarówno na atomach bloku *p* jak i na atomach wodoru, jest niezbędne do poprawnego opisu oddziaływań międzycząsteczkowych.

3.2 Geometria optymalna betainy 1

Wyniki dotychczasowych badań opisanych w rozdziale 2.3 wskazują, że struktury geometryczne barwników betainowych w znaczny sposób zmieniają się po uwzględnieniu w obliczeniach energii dynamicznej korelacji elektronowej. Brak jednak w literaturze przedmiotu systematycznych badań nad wpływem wyboru określonego poziomu teorii na strukturę geometryczną analizowanych cząsteczek, a dotychczas publikowane wnioski zostały wyciągnięte w oparciu o niewielką liczbę danych. Z drugiej strony, Grein pokazał, że dla cząsteczki bifenylu geometria optymalna oraz krzywa energii potencjalnej w funkcji centralnego kąta dwuściennego, silnie zależą od wyboru bazy funkcyjnej, a w mniejszym stopniu zmieniają się po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej [152, 153]. Dla podobnych związków (np. bitiofenu) uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronowej za pomocą metod DFT i MP2 może dać przeciwne do siebie efekty [154, 155]. Dlatego pierwszym etapem badań było przeprowadzenie systematycznej analizy zmian parametrów geometrycznych wywołanych uwzględnieniem energii korelacji elektronowej za pomocą metod MP2 i DFT/B3LYP. Jako związek modelowy wybrana została betaina 1. W tabeli 3.1 zgromadzono wyniki ilustrujące wpływ rozszerzania bazy funkcyjnej na wartość kąta ϕ , a także długość wiązań C–N i C–O.

Zaprezentowane wyniki potwierdzają wcześniejsze sugestie, że uwzględnienie energii dynamicznej korelacji elektronowej znacząco zmienia parametry geometryczne. Wartości kąta ϕ wyznaczone na poziomie HF są o ponad 10° większe od odpowiadającym im wartościom dla metod MP2 i DFT/B3LYP. Równie duże różnice występują dla wiązań C–N i C–O. Jednakże należy zwrócić uwagę, że pojawiają się również rozbieżności pomiędzy wartościami uzyskanymi metodami MP2 i DFT/B3LYP. W przypadku wiązania C–N różnica ta wynosi nawet $0,01 \text{ \AA}$.

Wpływ wyboru bazy funkcyjnej na wartość kąta ϕ okazuje się porównywalny dla metod HF i MP2. Uwzględnienie funkcji dyfuzyjnych oraz dodatkowe rozszczepienie powłoki walencyjnej zwiększa wartość kąta ϕ , a dodanie funkcji polaryzacyjnych powoduje efekt przeciwny. Rezultaty uzyskane metodą DFT/B3LYP nie dają tak klarownego obrazu np. uwzględnienie większej ilości funkcji dyfuzyjnych nie zawsze prowadzi do zwiększenia wartości centralnego kąta. Z drugiej strony, wybór bazy funkcyjnej wpływa na wyniki DFT w mniejszym stopniu, niż na rezultaty uzyskane metodą MP2.

Tabela 3.1: Wpływ wyboru bazy funkcyjnej na wartości kąta ϕ oraz długości wiązań C – N i C – O betainy 1

	ϕ^a			C-N ^b			C-O ^b		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
6-31G	42,22	28,81	29,48	1,432	1,410	1,400	1,253	1,272	1,284
6-31+G	45,47	30,16	32,37	1,438	1,413	1,403	1,259	1,278	1,292
6-31++G	45,56	30,27	32,27	1,438	1,413	1,403	1,260	1,278	1,292
6-31G(d)	41,57	29,80	29,91	1,424	1,402	1,382	1,219	1,242	1,248
6-31+G(d)	44,33	30,72	31,46	1,430	1,406	1,386	1,224	1,248	1,256
6-31++G(d)	44,37	30,63	31,47	1,430	1,406	1,386	1,224	1,248	1,256
6-31G(d,p)	41,49	29,38	29,21	1,424	1,402	1,381	1,219	1,242	1,247
6-31+G(d,p)	43,88	30,14	30,53	1,429	1,406	1,385	1,224	1,248	1,256
6-31++G(d,p)	44,03	30,14	30,57	1,430	1,406	1,385	1,224	1,248	1,256
6-311G	43,88	30,03	35,89	1,435	1,411	1,397	1,253	1,272	1,281
6-311+G	44,97	30,75	38,25	1,437	1,413	1,399	1,257	1,276	1,287
6-311++G	45,07	30,74	38,29	1,437	1,413	1,399	1,257	1,276	1,287
6-311G(d)	42,92	30,42	30,51	1,427	1,402	1,380	1,214	1,237	1,238
6-311+G(d)	44,52	31,11	31,36	1,430	1,405	1,383	1,218	1,241	1,244
6-311++G(d)	44,44	31,07	31,31	1,430	1,405	1,383	1,218	1,241	1,244
6-311G(d,p)	42,11	29,44	29,15	1,426	1,402	1,379	1,214	1,237	1,237
6-311+G(d,p)	43,59	30,26	30,26	1,430	1,404	1,382	1,218	1,241	1,243
6-311++G(d,p)	43,58	30,27	30,27	1,430	1,404	1,382	1,218	1,241	1,243

^a Wartość kąta w stopniach^b Długości wiązań w Ångstromach

Rozszerzenie bazy funkcyjnej o funkcje dyfuzyjne powoduje wydłużenie wiązań C–N i C–O, a dodanie funkcji polaryzacyjnych, jak również dodatkowe rozszczepienie bazy funkcyjnej, wywołuje ich skrócenie. Warto zwrócić uwagę, że wiązanie C–O jest zdecydowanie wrażliwsze na wybór bazy funkcyjnej (różnice pomiędzy jego długością maksymalną i minimalną wynoszą od 0,03 do 0,04 Å).

Przeciwstawne efekty wywołane uwzględnieniem funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych powodują, że, jak widać w tabeli 3.2, nawet dwukrotne zwiększenie rozmiaru bazy funkcyjnej w niewielkim stopniu wpływa na wybrane parametry geometryczne.

Uzyskane wyniki można porównać do zaprezentowanych w literaturze danych dla bifenyli [153, 156–159]. W tym przypadku zmiany geometrii wywołane uwzględnieniem efektu korelacji elektronowej były mniejsze, niż związane z wyborem bazy funkcyjnej. Jednak wpływ rozszerzania bazy funkcyjnej o poszczególne funkcje okazał się podobny, np. funkcje dyfuzyjne na atomach bloku *p* zwiększały kąt ϕ , zaś rozszczepienie powłoki walencyjnej oraz funkcje polaryzacyjne zmniejszały go [153]. Warto zwrócić uwagę, że wartości kąta ϕ dla betainy **1** i bifenyli uzyskane za pomocą metody HF są bardzo sobie bliskie. Niemniej należy jednak podkreślić, że uwzględnienie korelacji elektronowej znacząco zmniejsza wartość centralnego kąta dwuściennego w betainie, w niewielkim stopniu zmieniając strukturę cząsteczki bifenyli.

Jak wspomiano w rozdziale 2.3, Ishida i Rossky wyznaczyli geometrię betainy **1** przy pomocy wielowyznacznikowej metody CASSCF w przestrzeni aktywnej skonstruowanej z 12

Tabela 3.2: Porównanie parametrów geometrycznych betainy **1** uzyskanych w bazie 6-31G(d) z wynikami w bazach 6-311+G(2d,2p), 6-311++G(2d,2p) oraz aug-cc-pVDZ

		liczba funkcji	ϕ^a	C-N ^b	C-O ^b
HF	6-31G(d)	213	41,57	1,424	1,219
	6-311+G(2d,2p)	432	42,30	1,426	1,218
	6-311++G(2d,2p)	441	42,38	1,427	1,218
	aug-cc-PVDZ	380	42,32	1,429	1,224
B3LYP	6-31G(d)	213	29,80	1,402	1,242
	6-311+G(2d,2p)	432	29,31	1,403	1,241
	6-311++G(2d,2p)	441	29,20	1,403	1,241
	aug-cc-PVDZ	380	28,65	1,405	1,246
MP2	6-31G(d)	213	29,91	1,381	1,248
	6-311+G(2d,2p)	432	27,17	1,380	1,244
	6-311++G(2d,2p)	441	27,03	1,379	1,245
	aug-cc-PVDZ	380	27,73	1,388	1,254

^a Wartość kąta w stopniach

^b Długości wiązań w Ångstrmach

Tabela 3.3: Porównanie parametrów geometrycznych betainy 1 uzyskanych metodami jedno i wielowyznacznikowymi

	ϕ^a	C-N ^b	C-O ^b
HF/6-31G(d)	41,57	1,424	1,219
MP2/6-31G(d)	29,91	1,381	1,248
CASSF(14;4,10)/ANO-S	24,59	1,371	1,218
CASPT2(14;4,6)/ANO-S	23,01	1,375	1,248
CASSF(12;11)/DZP ^c	40,72	1,424	1,228

^a Wartość kąta w stopniach^b Długości wiązań w Ångstromach^c Wyniki na podstawie pracy [32]

elektronów i 11 aktywnych orbitali w bazie funkcyjnej DZP [32]. Otrzymana przez nich struktura betainy była bardzo podobna do geometrii uzyskanej przy użyciu metody HF. Na tej podstawie wysnuli wniosek, że do uzyskania poprawnych geometrii betainy 1, nie jest niezbędne uwzględnienie efektów korelacji elektronowej. Jednak prezentowane powyżej rezultaty podważają wniosek cytowanych autorów. Dlatego też przeprowadzono ponowną optymalizację geometrii cząsteczki betainy 1 w symetrii \mathcal{C}_2 przy pomocy metody CASSCF(14;4,10) i bazy ANO-S. Dodatkowo geometria została zoptymalizowana również metodą CASPT2(14;4,6) w tej samej bazie funkcyjnej. Uzyskane w ten sposób struktury znacząco różnią się od wyników otrzymanych przez Ishidę i Rosskiego. Najważniejsze parametry geometryczne, wyznaczone za pomocą metod jedno i wielokonfiguracyjnych, porównano w tabeli 3.3. Wartości badanych parametrów geometrycznych wyznaczone w obliczeniach CASSCF(14;4,10) i CASPT2(14;4,6) w niniejszej pracy są bliższe wynikom MP2 niż obliczeniom na poziomie HF. Co więcej, kąt ϕ jest mniejszy, a oba wiązania istotnie krótsze od rezultatów dla wszystkich metod jednowyznacznikowych.

Należy zaznaczyć iż, zgodnie z wiedzą autora, nie istnieją żadne dane eksperymentalne dotyczące struktury geometrycznej badanych cząsteczek w fazie gazowej. Z oczywistych względów, opublikowana ostatnio struktura geometryczna uwodnionego kryształu betainy 1 ($\phi = 47,26^\circ$, C-N= 1,453 Å, C-O= 1,320 Å) [88], nie może stanowić punktu odniesienia dla dyskutowanych tutaj rezultatów, gdyż te otrzymano na drodze obliczeń teoretycznych (w fazie gazowej). Dla porządku należy odnotować, iż obraz uzyskany z danych krystalograficznych jest bliższy wynikom obliczeń opartych na przybliżeniu jednoelektronowym (HF). W oparciu o dane dostępne w literaturze [32, 33, 84, 93] oraz wyniki dyskutowane w podrozdziale 3.5,

można pokazać, że uwzględnienie oddziaływań barwników betainowych z otoczeniem prowadzi do znaczących zmian ich struktury geometrycznej w porównaniu do fazy gazowej.

3.3 Krzywe energii potencjalnej betainy 1 jako funkcja kąta dwuściennego ϕ

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie krzywej energii potencjalnej w funkcji centralnego kąta dwuściennego. Jak widać na rysunku 3.1, kształt krzywej energii silnie zależy od użytej metody. Szczególnie ważne okazało się uwzględnienie energii korelacji elektronowej. Zgadza się to z dotychczasowymi wynikami dla wielu związków organicznych [160]. Różnica wyników uzyskanych metodami DFT/B3LYP i MP2 była niewielka, ale zwiększała się wraz z rozszerzeniem bazy. Należy również zwrócić uwagę na bardzo szerokie minimum energii całkowitej badanych związków. Oznacza to, że cząsteczka ma dużą swobodę rotacji względem wiązania C–N. Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że w temperaturze pokojowej energia ruchu translacyjnego jest rzędu kT (0,6 kcal/mol), to swoboda rotacji możliwa jest w zakresie 25 stopni. Powyższe wyniki są zgodne z wcześniejszymi rezultatami uzyskanymi przez grupy Ishidy i Fabiana [32, 83].

Wysokości barier rotacji dla $\phi = 0^\circ$ [$\Delta E_0 = E(\phi = 0) - E(\text{equilibrium})$] oraz $\phi = 90^\circ$ [$\Delta E_{90} = E(\phi = 90) - E(\text{equilibrium})$] obliczone na różnych poziomach teorii, przedstawiono w tabeli 3.4. Bazy funkcyjne wybrano w oparciu o wcześniejsze badania teoretyczne struktury geometrycznej, krzywej energii potencjalnej oraz barier rotacji bifenyłu [156, 157]. Tsuzuki i *wsp.* wykazali, że aby uzyskać zgodność z eksperymentalnie wyznaczonymi wysokościami barier rotacji, należy stosować bardzo dużą bazę funkcyjną [156]. W cytowanej pracy użyta została

Tabela 3.4: Wyznaczona teoretycznie wysokość barier rotacji betainy 1

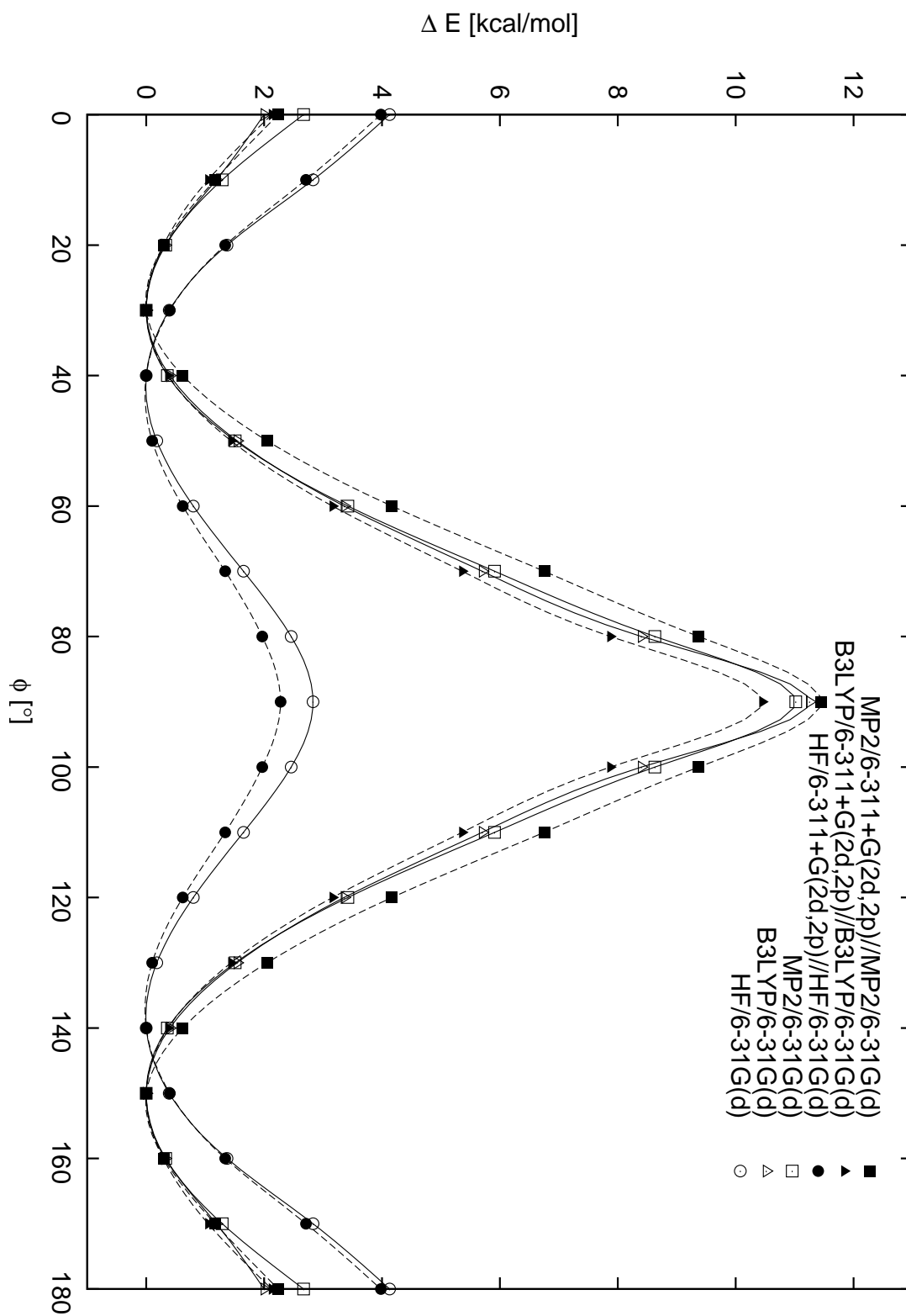
	6-31G(d)// 6-31G(d) ^a		6-311+G(2d,2p)// 6-31G(d) ^b		cc-pVQZ// 6-31G(d) ^c	
	ΔE_0^d	ΔE_{90}^d	ΔE_0^d	ΔE_{90}^d	ΔE_0^d	ΔE_{90}^d
HF	4,14	2,83	3,98	2,28	3,66	2,66
DFT	2,00	11,25	2,13	10,45	1,53	10,90
MP2	2,67	11,02	2,24	11,45	2,23	12,15

^a Obliczenia prowadzone z wykorzystaniem bazy funkcyjnej 6-31G(d)

^b Energie wyznaczone przy użyciu bazy 6-311+G(2d,2p) z wykorzystaniem geometrii wyznaczonej w bazie 6-31G(d)

^c Energie wyznaczone przy użyciu bazy cc-pVQZ z wykorzystaniem geometrii wyznaczonej w bazie 6-31G(d)

^d Energia wyrażona w kcal/mol



Rysunek 3.1: Krzywe energii potencjalnej względem energii geometrii optymalnej betainy 1 w funkcji kąta ϕ

baza cc-pVQZ. Ponadto, Arulmozhiraja i *wsp.* pokazali, że bariery otrzymane przy pomocy funkcjonału B3LYP/6-311+G(2d,2p) są bliskie wynikom eksperymentalnym [157].

Z rezultatów wcześniejszych badań wiadomo, że wysokość barier rotacji dla związków o strukturze podobnej do bifenyli, jest wypadkową dwóch konkurencyjnych procesów: odpychania sąsiednich, należących do różnych pierścieni, atomów w pozycji *orto* oraz sprzężenia pomiędzy dwoma układami π elektronów [156, 161]. Pierwszy proces preferuje strukturę, w której pierścienie aromatyczne są do siebie ortogonalne, drugi stabilizuje strukturę płaską. Dlatego warto zwrócić uwagę, że bariera dla 90° , wyznaczona za pomocą metody MP2 i DFT/B3LYP, jest zdecydowanie wyższa niż bariera dla 0° . Stosunek wysokości barier ($\Delta E_{90}/\Delta E_0$) wynosi 5,46 i 7,12 odpowiednio dla MP2/cc-pVQZ i B3LYP/cc-pVQZ. A zatem wzajemne odpychanie się atomów w pozycji *orto* nie równoważy oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Jednak efekt ten stał się widoczny dopiero po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej. W bifenyli obydwa wspomniane tu procesy równoważyły się i stosunek ($\Delta E_{90}/\Delta E_0$) był bliski jedności [156–159].

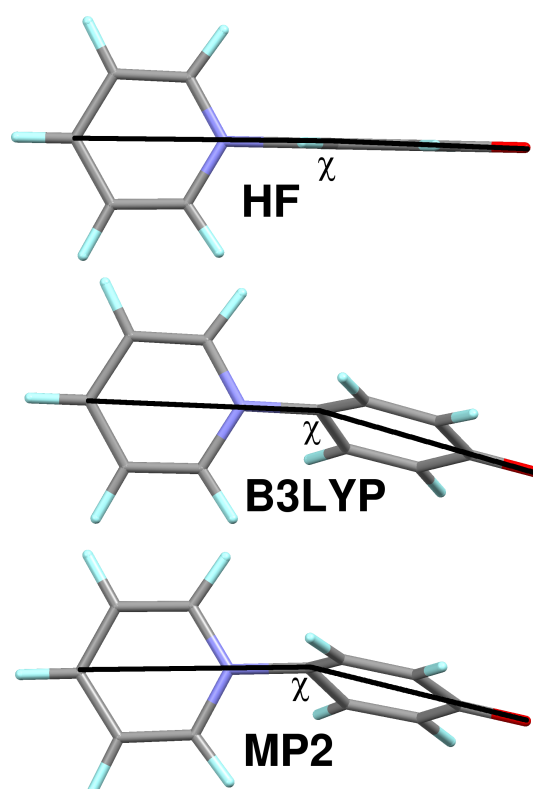
Na rysunku 3.2 widać znaczące różnice geometrii betainy **1** o kącie ϕ równym 90° , uzyskane za pomocą metod HF oraz MP2 i DFT/B3LYP. Kąt χ pomiędzy osią wiązania C–O a płaszczyzną pierścienia pirydynowego wynosi 180° , 164° i 166° , odpowiednio dla pierwszej, drugiej i trzeciej metody. Mogłoby to sugerować, że zmiany w geometrii są odpowiedzialne za znaczące zwiększenie wysokości bariery ΔE_{90} po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej. Jednak bariery rotacji uzyskane za pomocą metody MP2 przy wykorzystaniu geometrii optymalizowanej metodą HF ($\Delta E_0 \sim 1,5$ kcal/mol i $\Delta E_{90} \sim 9$ kcal/mol [32]), są zdecydowanie bliższe wartościom MP2 niż HF. Oznacza to, że wpływ zmian geometrii na podwyższenie bariery dla 90° można oszacować na około 2 kcal/mol ($\sim 25\%$).

Jak wspomniano w podrozdziale 3.1, bazy funkcyjne Dunninga tworzą sekwencje o systematycznie rosnącym rozmiarze, zatem energie uzyskane w obliczeniach z ich wykorzystaniem

Tabela 3.5: Wysokości barier rotacji betainy **1** uzyskane za pomocą metody MP2 i baz funkcyjnych cc-pVnZ (n = D, T, Q) oraz w granicy zupełnej bazy funkcyjnej

	ΔE_0^a	ΔE_{90}^a
cc-pVDZ	2,19	12,01
cc-pVTZ	2,14	12,42
cc-pVQZ	2,33	12,15
CBS	2,19	12,39

^a Energia wyrażona w kcal/mol



Rysunek 3.2: Geometria betainy 1 dla kąta $\phi = 90^\circ$ otrzymana metodami HF, MP2 oraz DFT/B3LYP przy użyciu bazy 6-31G(d).

mogą zostać ekstrapolowane do granicy bazy zupełnej. W niniejsze pracy ekstrapolacja przeprowadzona została w oparciu o dwupunktowy schemat Lee i Park'a [150]:

$$E(n) = E_{\infty} + \frac{A}{n^3}, \quad (3.1)$$

gdzie n jest liczbą kardynalną bazy, $E(n)$ to energia uzyskana w odpowiedniej bazie, zaś E_{∞} to energia w bazie zupełnej. Wyniki dla trzech kolejnych baz cc-pVnZ ($n=D,T,Q$) zaprezentowano w tabeli 3.5. Ekstrapolowana wysokość barier dla 0° wynosi 2,19 kcal/mol, a dla 90° 12,39 kcal/mol. Wartości dla wszystkich użytych baz Dunninga bliskie są limitowi CBS — największy błąd wynosi 0,32 kcal/mol (ΔE_{90} dla cc-pVDZ). Także wyniki dla baz Pople'a okazują się zgodne z wynikami otrzymanymi w wyniku ekstrapolacji. W ich przypadku różnice nie są większe niż 0,5 kcal/mol dla ΔE_0 i 1,5 kcal/mol dla ΔE_{90} . Warto również zwrócić uwagę, że wysokości barier uzyskane za pomocą funkcjonału B3LYP, nie różnią się więcej niż 2,0 kcal/mol od limitu CBS wyznaczonego na poziomie metody MP2.

3.4 Parametry geometryczne pozostałych badanych związków

Punktem wyjścia dla badań opisanych w tym podrozdziale są przedstawione powyżej wyniki dla betainy 1. W tabeli 3.6 zgromadzono parametry geometryczne wszystkich badanych

Tabela 3.6: Obliczone przy pomocy bazy 6-31G(d) wybrane parametry geometryczne badanych związków

		E^a	ΔE^b	ϕ^c	C-N ^d	C-O/S ^d
betaina 1	HF	-551.023082007	1,36	41,57	1,424	1,219
	B3LYP	-554.507746903	0,83	28,80	1,402	1,242
	MP2	-552.765632253	0,90	29,91	1,382	1,248
betaina 2	HF	-551.019406893	1,59	57,54	1,468	1,227
	B3LYP	-554.491813639	1,83	41,06	1,452	1,248
	MP2	-552.752345292	1,73	48,15	1,453	1,257
betaina 3	HF	-551.044757634	0	44,14	1,448	1,241
	B3LYP	-554.520972074	0	28,90	1,422	1,260
	MP2	-552.779961427	0	33,72	1,415	1,266
betaina 4	HF	-873.681292409	n.d.	49,62	1,443	1,710
	B3LYP	-877.482066561	n.d.	31,15	1,409	1,699
	MP2	-875.365254977	n.d.	30,53	1,386	1,671

^a Energia całkowita cząsteczki wyrażona w hartee

^b Różnica energii izomerów 1-pirydynio-fenolanu względem najstabilniejszego formy wyrażona w kcal/mol

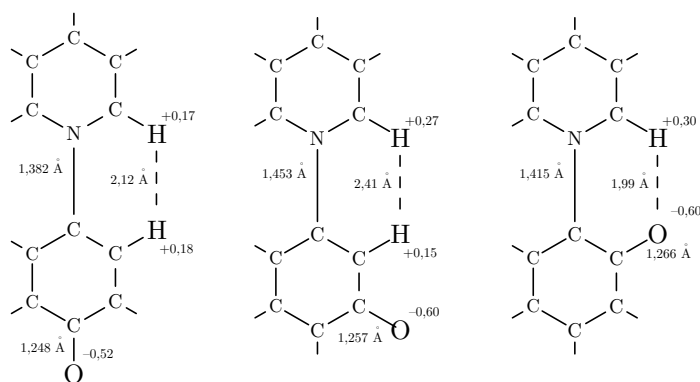
^c Wartość kąta w stopniach

^d Długości wiązań w Ångstrmach

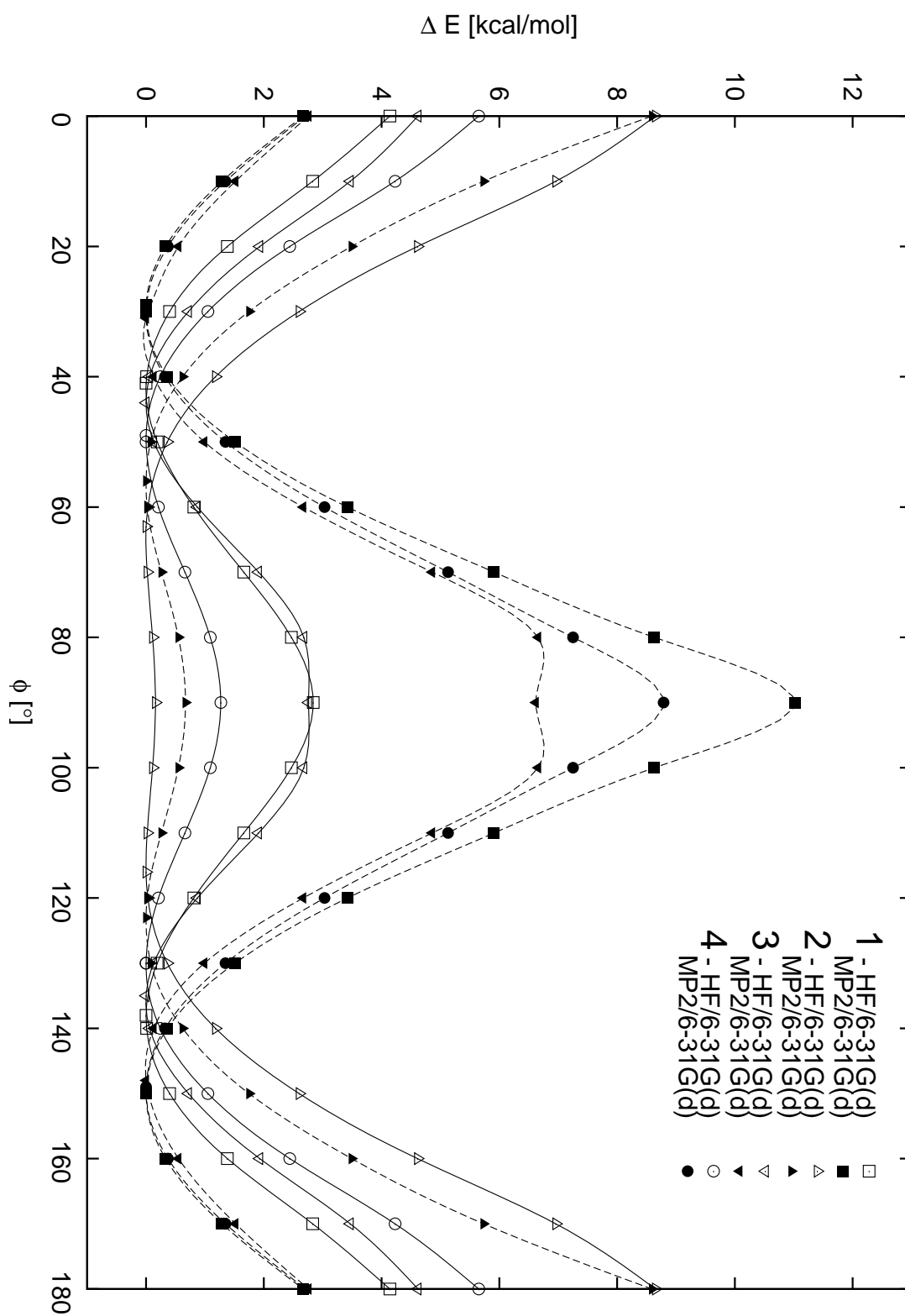
betain, wyznaczone przy pomocy różnych metod. Uzyskane wyniki pokazują duże podobieństwo geometrii betain **1** i **3**. Odbiega od nich geometria trzeciego z izomerów (betainy **2**), dla którego wartość kąta ϕ jest o około 10 stopni większa niż w pozostałych cząsteczkach. Nie są to wyniki zaskakujące, gdyż betainy **1** i **3** (odpowiednio izomer *para* i *orto* 1-pirydynio-fenolanu) można opisać poprzez kombinację liniową analogicznych struktur rezonansowych. Warto też zwrócić uwagę, że efekt podstawienia atomu tlenu (betaina **1**) siarką (betaina **4**), jest różnie opisywany przez metodę HF oraz DFT/B3LYP i MP2. Jeżeli w obliczeniach nie uwzględnia się efektu korelacji elektronowej, uwidaczniają się znaczące różnice pomiędzy geometriami tych związków, np. kąt ϕ jest o około 10° mniejszy dla betainy **1**. Różnice te prawie całkowicie znikają po uwzględnieniu efektu korelacji elektronowej.

Dane zgromadzone w tabeli 3.6 pozwalają również na oszacowanie wpływu korelacji elektronowej na geometrię wszystkich badanych związków. Należy zauważyć, że jest on bardzo podobny do opisanego w podrozdziale 3.3 efektu dla betainy **1**. Po uwzględnieniu korelacji elektronowej kąt ϕ zmniejsza się, długość wiązania C–O wzrasta, a centralne wiązanie C–N ulega skróceniu w betainach **3** i **4**, oraz prawie nie zmienia swej długości dla betainy **2**.

W celu jakościowego wyjaśnienia efektów sterycznych, na rysunku 3.3 pokazano przykładowy rozkład ładunków Mullikena dla kilku wybranych atomów. Na tlenie zgromadzony jest znaczący ładunek ujemny. W betainie **3** przyciąga on dodatnio naładowany wodór, tworząc słabe wiązanie wodorowe. Wiązanie to wzmacnia oddziaływanie pomiędzy pierścieniami aromatycznymi oraz powoduje wydłużenie wiązania C–O.



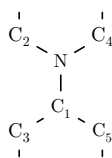
Rysunek 3.3: Rozkład ładunków na centralnych atomach cząsteczek **1**, **2** i **3** oparty na analizie populacyjnej Mullikena (metoda MP2/6-31G(d))

Rysunek 3.4: Krzywe energii potencjalnej wszystkich badanych związków w funkcji kąta ϕ

Geometrię betainy **3** porównano z danymi dostępnymi w literaturze [31, 94]. Dla kąta ϕ oraz wiązania C – N zgodność pomiędzy wcześniejszymi a obecnymi obliczeniami okazuje się bardzo duża. Z drugiej strony, różnice odległości C – O są znaczące, jednak łatwo je wytłumaczyć brakiem funkcji dyfuzyjnych w obliczeniach Gonzáleza i *wsp.* [31].

W tabeli 3.6, poza parametrami geometrycznymi, podano również wartości energii całkowitej badanych związków. Spośród trzech badanych izomerów 1-pirydynio-fenolanu najbardziej stabilna jest betaina **3**, następnie betaina **1** i **2**. Jednak różnice pomiędzy energiami poszczególnych związków zależały od wybranego poziomu teorii. Uwzględnienie korelacji elektronowej zdecydowanie zmniejsza odległość na skali energii pomiędzy betainą **3** i **1** zwiększając dystans do trzeciego z izomerów, betainy **2**.

Na rysunku 3.4 przedstawiono krzywe energii potencjalnej w funkcji centralnego kąta ϕ . Widać na nim wiele podobieństw pomiędzy wynikami dla betainy **1**, **3** i **4**. Wszystkie mają szerokie minimum, a stosunek wysokości bariery rotacji $\Delta E_{90} / \Delta E_0$ jest mniejszy od jedności dla metody HF i zdecydowanie większy dla metody MP2. Warto zwrócić uwagę, że krzywe wyznaczone za pomocą metody HF dla betainy **1** i **3** są właściwie identyczne. Gdy uwzględniono korelację elektronową, różnice uwidaczniają się jedynie dla dużych wartości kąta ϕ (> 80). Krzywa energii potencjalnej betainy **3** ma płytkie minimum lokalne dla ϕ równego 90° . Taki przebieg funkcji zgadza się z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi w mniejszej bazie (6-31G) [34]. Wynikał on ze sposobu w jaki przeprowadzono analizę zależności energii potencjalnej od kąta ϕ . W trakcie optymalizacji kolejnych struktur zamrażano tylko jeden z centralnych kątów dwuściennych (np. $C_2NC_1C_3$ na rysunku 3.5), pozwalając jednocześnie wszystkim innym parametrom, w tym drugiemu z centralnych kątów dwuściennych ($C_4NC_1C_5$), na pełną relaksację. Prowadzi to do poważnej deformacji cząsteczki, np. dla betainy **3** na poziomie MP2/6-31G(d) wartość kąta $C_4NC_1C_5$ wynosi 116° . Co ważne, jeżeli zoptymalizować cząsteczkę wymuszając tę samą wartość obu kątów, minimum dla $\phi=90^\circ$ znika.



Rysunek 3.5: Schematyczny obraz centralnej części badanych związków

3.5 Wpływ rozpuszczalnika na geometrię betainy 1

Jak wspomiano w rozdziale 2.3, właściwości molekularne barwników betainowych silnie zależą od otoczenia. Ze względu na duże wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym, oddziaływanie z otoczeniem (w szczególności z polarnym rozpuszczalnikiem) prowadzi do znaczącej zmiany struktury geometrycznej. Hernandez i *wsp.* zwrócili uwagę, że efekt związany z relaksacją geometrii cząsteczki (otoczenie stabilizuje formę bardziej polarną, która charakteryzuje się, m.in., większą wartością kąta ϕ) równie silnie wpływa na jej właściwości, jak oddziaływania elektrostatyczne (typu dipol-dipol) [34].

W tabeli 3.7 zaprezentowano długości wiązań C–N i C–O oraz wartości kąta ϕ betainy 1 w wybranych rozpuszczalnikach o wzrastającej wartości przenikalności elektrycznej. Długości obu wiązań zmieniają się w bardzo podobny sposób — rosnąc szybko dla rozpuszczalników o ϵ mniejszym niż 10 i zdecydowanie wolniej w bardziej polarnym otoczeniu. Różnica długości wiązania C–O dla fazy gazowej i dichlorometanu wynosi 0,031 Å, a dla dichlorometanu i wody tylko 0,009 Å. Podobnie zmienia się wartość kąta ϕ , jednak należy podkreślić, że największą wartość ϕ otrzymano dla acetonitrylu, a nie dla wody. Różnice wartości opisywanych parametrów geometrycznych otrzymanych w fazie gazowej i omawianych rozpuszczalnikach przedstawiono na rysunku 3.6.

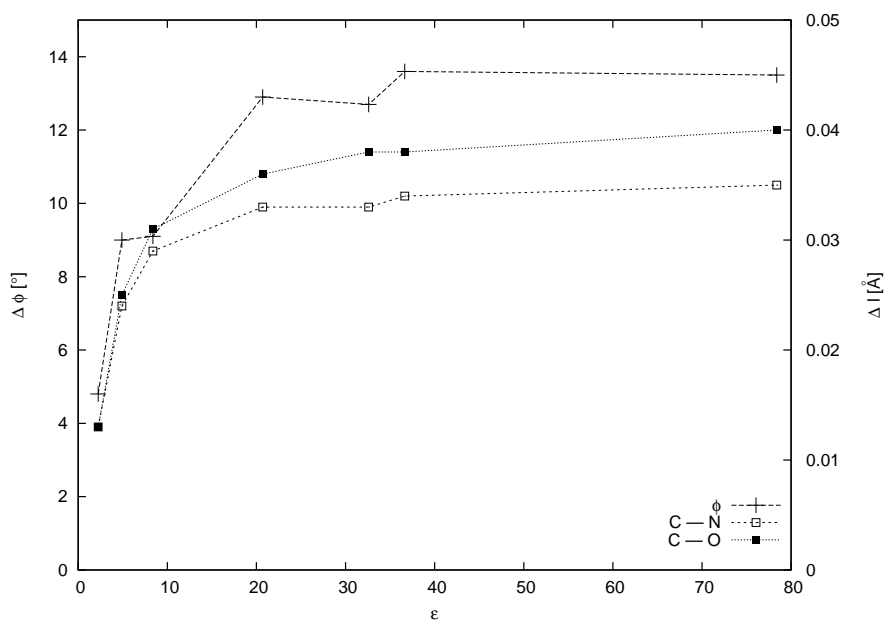
Powyższe dane można skonfrontować z przedstawionymi przez Caricato i *wsp.* wartościami kąta ϕ betainy 3 [94]. Wpływ rozpuszczalnika jest prawie identyczny dla obu związków. Pewne różnice można zauważyć jedynie dla otoczenia o małych wartościach ϵ . Kąt ϕ betainy 1 rośnie w takich rozpuszczalnikach szybciej.

Tabela 3.7: Długości wiązań C–N i C–O oraz wartość kąta ϕ betainy 1 w funkcji przenikalności elektrycznej wybranych rozpuszczalników uzyskane metodą DFT/B3LYP w bazie 6-31G++(d,p)

	ϵ	ϕ^a	C-N ^b	C-O ^b
gaz	1	30,33	1,406	1,248
benzen	2,25	35,11	1,419	1,261
chloroform	4,90	39,31	1,430	1,273
dichlorometan	8,39	39,41	1,435	1,279
aceton	20,70	43,18	1,439	1,284
metanol	32,60	43,03	1,439	1,286
acetonitryl	36,64	43,90	1,440	1,286
woda	78,39	43,83	1,441	1,288

^a Wartość kąta w stopniach

^b Długości wiązań w Ångstrmach



Rysunek 3.6: Różnica wartości badanych parametrów geometrycznych pomiędzy strukturami zoptymalizowanymi w fazie gazowej i wybranych rozpuszczalnikach wyznaczone za pomocą metody DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)

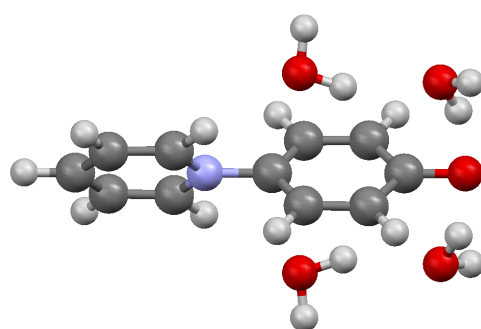
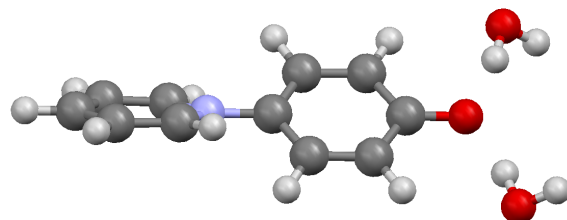
Tabela 3.8: Długości wiązań C–N i C–O oraz wartości kąta ϕ układów cząsteczki betainy 1 i n cząsteczek wody ($n = 0, 1, 2, 4$) wyznaczone za pomocą metod MP2 i DFT/B3LYP w bazie 6-31++G(d,p)

liczba H ₂ O	MP2				B3LYP			
	ϕ^a	C-N ^b	C-O ^b	O...H ^{b,c}	ϕ^a	C-N ^b	C-O ^b	O...H ^{b,c}
0	30,56	1,385	1,256		30,14	1,406	1,248	
1	32,50	1,392	1,266	1,809	32,01	1,411	1,260	1,780
2	35,30	1,402	1,278	1,803	33,10	1,416	1,272	1,796
4	57,35	1,425	1,299	1,927	43,02	1,428	1,276	1,775

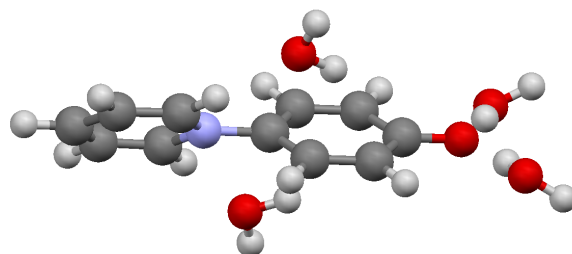
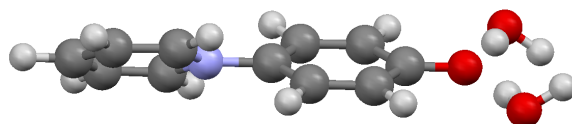
^a Wartość kąta w stopniach

^b Długości wiązań w Ångstromach

^c Odległość pomiędzy atomem tlenu betainy a atomami wodoru wody tworzącymi wiązanie wodorowe



a)



b)

Rysunek 3.7: Geometria supercząsteczek: betaina 1·2H₂O i betaina 1·4H₂O wyznaczona za pomocą metody a) MP2/6-31++G(d,p), b) DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)

Wyniki wcześniejszych badań oparte na ciągłych modelach rozpuszczalnika, pokazały konieczność bezpośredniego uwzględnienia oddziaływań specyficznych (wiązań wodorowych) w ramach modelu supercząsteczkowego w celu poprawnego opisu struktury elektronowej barwników betainowych w rozpuszczalnikach protonowych [33, 90, 93, 94]. W niniejszej rozprawie systematyczną analizę wpływu otoczenia na strukturę geometryczną betainy **1** rozszerzono o rezultaty obliczeń uwzględniających w sposób jawny cząsteczki wody. Wybrane parametry geometryczne izolowanej betainy **1** oraz jej kompleksów ze wzrastającą liczbą cząsteczek wody wyznaczono za pomocą metody MP2 i DFT/B3LYP w bazie 6-31++G(d,p) i przedstawiono w tabeli 3.8.

Niewielkie zmiany geometrii, po uwzględnieniu dwóch cząsteczek wody, zgodne są z dostępnymi w literaturze przedmiotu wynikami dla betain **7** i **14** [33, 93]. Zaprezentowane wyniki wskazują jednakże na istnienie znaczących różnic pomiędzy układem z czterema wodami a innymi badanymi strukturami. Dzieje się tak ponieważ dwie dodatkowe cząsteczki wody umożliwiają utworzenie się układu wiązań wodorowych: atom tlenu z betainy — cząsteczka wody — cząsteczka wody — atom wodoru z pierścienia pirydynowego. Bardzo ciekawe wnioski przynosi również porównanie parametrów geometrycznych struktury betaina 1·4H₂O uzyskanej oboma wykorzystanymi metodami. Jak widać na rysunku 3.7 inne są nie tylko parametry geometryczne betainy **1**, ale również wzajemne ułożenia cząsteczek.

Jak już wspomiano, jedyne dostępne dane eksperymentalne to struktury krystalograficzne ($\phi=47,26^\circ$, C – N 1,453 Å, C – O 1,320 Å) [88]. Dlatego warto zauważyć duże podobieństwo geometrii supercząsteczki betaina 1·4H₂O wyznaczonej metodą MP2 z danymi eksperymentalnymi.

3.6 Podsumowanie

Zaprezentowane powyżej wyniki dowodzą, iż parametry geometryczne betainy **1** słabo zależą od wyboru bazy funkcyjnej. Jednocześnie porównanie wyników uzyskanych metodami HF, MP2 i DFT/B3LYP pokazało, że uwzględnienie korelacji elektronowej jest bardzo ważne dla uzyskania poprawnych parametrów geometrycznych barwników betainowych. Analizę wpływu wybranej metody na geometrię betainy **1** uzupełniono o obliczenia metodami wielokonfiguracyjnymi. Ich wyniki są zdecydowanie bliższe danym MP2 i DFT/B3LYP niż HF. Przeczy to wcześniejszym sugestiom Ishidy i Rosskiego, że niewielkie różnice wyników CASSCF(12;11)

i HF wskazują na fakt, iż uwzględnienie energii korelacji elektronowej nie jest ważne w optymalizacji geometrii barwników betainowych.

Przeprowadzona po raz pierwszy za pomocą modelu ciągłego i supercząsteczkowego systematyczna, teoretyczna analiza wpływu rozpuszczalnika na geometrię betainy **1** pozwala na dokonanie interesujących obserwacji. Potwierdzają one dotychczasowe doniesienia o znacznych różnicach struktury geometrycznej barwników betainowych w fazie gazowej, ciekłej i kryształowej. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach, dla rozpuszczalników protonowych widoczne są znaczące różnice pomiędzy wynikami dla modelu ciągłego i supercząsteczkowego. Jednak należy zwrócić uwagę, że oba modele prowadzą do podobnych zmian parametrów geometrycznych, wzrasta zarówno wartość kąta ϕ jak i długość wiązań C–N i C–O.

Znaczne zmiany, spowodowane uwzględnieniem efektu korelacji elektronowej, sprawiły, że obliczenia, których wyniki będą dyskutowane w kolejnych częściach rozprawy, zostały przeprowadzone z użyciem geometrii zoptymalizowanej na poziomie rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera-Plesseta w bazie 6-31G(d).

Rozdział 4

Nieliniowe właściwości optyczne badanych barwników betainowych

4.1 Metodologia badań

Całkowitą energię układu ($E(F)$) oraz trwały moment dipolowy ($\mu(F)$) w obecności jednorodnego statycznego pola elektrycznego F można przedstawić w postaci szeregu Taylora:

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots, \quad (4.1)$$

$$\mu_i(F) = \mu_i(0) + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (4.2)$$

Symbole α , β i γ oznaczają kolejno polaryzowalność oraz hiperpolaryzowalność pierwszego i drugiego rzędu. Są to wielkości tensorowe odpowiednio drugiego, trzeciego i czwartego rzędu, opisujące podatność cząsteczki na zaburzenie w postaci zewnętrznego pola elektrycznego. Indeksy dolne i, j, k, l wskazują na odpowiednie składowe kartezjańskie.

Równania 4.1 i 4.2 stanowią punkt wyjścia dla teoretycznych metod wyznaczania nieliniowych właściwości optycznych. Opisują one całkowitą odpowiedź układu na zaburzenie w postaci zewnętrznego pola elektrycznego. Założyć można jednak, że perturbacja wpływa niezależnie na ruch jąder atomowych i na ruch elektronów. W wyniku tego składową całkowitej (hiper)polaryzowalności możemy podzielić na część elektronową i oscylacyjną [162]. Korzystając z formalizmu zaproponowanego przez Bishopa i Kirtmana β_{ijk} może zostać przedstawiona jako suma, wyznaczonych z wykorzystaniem geometrii optymalnej, części elektronowej oraz wibracyjnej uzupełnionych o poprawkę ZPVA (ang. *Zero-Point Vibrational Averaging*). Poprawka ta opisuje różnicę pomiędzy wartością hiperpolaryzowalności otrzymanej dla cząsteczki w pełni zrelaksowanej (znajdującej się w minimum na krzywej energii potencjalnej) oraz będącej

w podstawowym stanie wibracyjnym [163]. W obliczeniach wkładów wibracyjnych hiperpolarizowalności pierwszego rzędu skorzystano z przybliżenia podwójnie harmonicznego, w którym poprawka ZPVA znika [164, 165]. Konsekwencją tego jest możliwość opisania składowej β_{ijk} całkowitej hiperpolarizowalności pierwszego rzędu dwoma członami:

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^e + \beta_{ijk}^v. \quad (4.3)$$

Część wibracyjną hiperpolarizowalności pierwszego rzędu można wyznaczyć poprzez sumowanie iloczynów pochodnych momentu dipolowego i polaryzowalności względem odpowiedniej współrzędnej normalnej. Suma taka przebiega po wszystkich drganiach normalnych, w związku z czym metoda oparta na tej procedurze nazywana jest również metodą sumowania po modach (SOM, ang. *Sum Over Modes*) [166–168].

W niniejszej rozprawie badania części elektronowej hiperpolarizowalności pierwszego rzędu prowadzone były przede wszystkim przy użyciu techniki skończonego pola (FF, ang. *Finite Field method*) [169–171] na poziomie metod HF i MP2. W metodzie tej składowe tensorów polaryzowalności i hiperpolarizowalności uzyskuje się na drodze różniczkowania numerycznego energii całkowitej (równanie 4.1) lub momentu dipolowego (równanie 4.2) cząsteczki względem pola elektrycznego. Pochodna numeryczna staje się tym dokładniejsza, im mniejsza jest wartość natężenia przyłożonego pola. Jednocześnie przyłożone pole musi indukować zauważalne różnice energii całkowitej co powoduje, że dla małych wartości F konieczne jest prowadzenie obliczeń energii całkowitej z bardzo dużą dokładnością. Z drugiej strony, uzyskanie energii z wymaganą dokładnością dla dużych baz funkcyjnych jest często niemożliwe. Dlatego należy tak dobrać przyłożone pole, aby z jednej strony uzyskać wystarczająco duże różnice energii, z drugiej zaś nie spowodować problemów ze zbieżnością funkcji falowej. W większości wypadków bardzo dobrym wyborem okazuje się pole o natężeniu 0,001 j. at. [172].

Jeżeli różniczkowane energie zostały uzyskane metodą spełniającą teoremat Hellmanna–Feynmana, to wyniki uzyskane z obu rozwinięć (E — równanie 4.1 i μ — równanie 4.2) powinny być sobie równe. Potencjalne różnice wynikają z niedokładności zastosowanych procedur różniczkowania numerycznego. W przypadku kiedy teoremat Hellmanna–Feynmana nie jest spełniony, różnice w wartościach parametrów elektrycznych, wyznaczonych przy pomocy obu

rozwinąć, mogą być znaczące [173]. W pakiecie GAUSSIAN03 nieliniowe właściwości optyczne wyznacza się korzystając z równania 4.2 [134].⁶ Jednak kilka przykładowych obliczeń powtórzono w programie GAMESS, w którym obliczenia mogą być prowadzone w oparciu o oba rozwinięcia [174].

Z uwagi na duże rozbieżności wyników uzyskanych metodami HF i MP2, badania rozszerzono o obliczenia prowadzone przy pomocy techniki funkcji odpowiedzi (RF, ang. *Response Function*) dla metod sprzężonych klasterów (CC, ang. *Coupled-Cluster*) [175] zaimplementowanych w programie Dalton 2.0 [176]. Rodzina metod CC jest obecnie najdoskonalszym narzędziem, którym można się posłużyć do wyznaczenia struktury elektronowej stanu podstawowego wielu małych i, co ważniejsze, średniej wielkości cząsteczek [137, 177–181]. Ponadto, poszczególne jej warianty da się ułożyć w szereg o wzrastającej dokładności wyników. Dlatego gdy wyniki są błędne, logicznym krokiem staje się zwiększenie maksymalnej krotności wzbudzeń uwzględnianych w obliczeniach. Przykładem może być statyczna ($\omega = 0$) polaryzowalność N_2 . Wartość oszacowana na podstawie danych eksperymentalnych wynosi $11,74 \pm 0,06$ a.u., zaś wartości wyznaczone za pomocą różnych wersji metody CC odpowiednio: CCS 12,26 a.u. (błąd 0,52 a.u.), CC2 11,55 a.u. (błąd 0,19 a.u.), CCSD 11,59 a.u. (błąd 0,15 a.u.), a CCSD(T) 11,69 a.u. (błąd 0,05 a.u.) [180].

W niniejszej pracy powszechnie stosowaną hierarchię: CCS, CCSD, ... rozszerzono o metodę CC2. Metoda ta jest uproszczonym wariantem metody CCSD [182]. Wartości energii są porównywalne z wynikami MP2, jednak zastosowanie modelu CC2 umożliwia wyznaczenie właściwości spektroskopowych. Ze względu na jakość obliczeń, technikę CC2 należy ulokować pomiędzy metodami CCS i CCSD.

Z uwagi na znaczący koszt obliczeniowy metody CC, do wyznaczenia dynamicznych właściwości elektrycznych zastosowano metodą Hartee-Focka uwzględniającą zależność czasową (TDHF, ang. *Time Dependent Hartree-Fock*) [183].

Równie ważne, jak wybór metody obliczeniowej, jest użycie odpowiednio skonstruowanych baz funkcyjnych. W przypadku badań nad właściwościami elektrycznymi szczególnie istotne jest uwzględnienie w bazie funkcji o małych wykładnikach, poprawnie opisujących obszar na dużych odległościach od jądra atomowego. Niedawno pokazano, że baza 6-31+G(d) jest dobrym kompromisem pomiędzy jakością wyników i kosztem obliczeń wyznaczenia nieliniowej

⁶Ścisłe rzecz biorąc, w programie GAUSSIAN03 procedura obliczenia β polega, w pierwszej kolejności, na obliczeniu (metodą MP2) momentu dipolowego μ (równanie 4.1), a następnie na wyznaczeniu wyższych pochodnych μ względem składowej pola elektrycznego.

odpowiedzi optycznej związków organicznych [184, 185]. W poniższym rozdziale wykorzystano również bazę aug-cc-pVDZ, czyli bazę cc-pVDZ rozszerzoną o funkcje dyfuzyjne [141].

Zarówno bazy Pople'a, jak i Dunninga mogą być z powodzeniem użyte do opisu wielu procesów chemicznych. Jednak zoptymalizowane ze względu na energię układu, pozwalają uzyskać wybrane właściwości układu z odpowiednią dokładnością dopiero w przypadku zastosowania baz o znacznym rozmiarze. Dlatego też, obok baz o ogólnym zastosowaniu, tworzy się bazy mniejsze, ale skonstruowane w celu uzyskania bardzo dobrej zgodności z eksperymentem dla konkretnych właściwości. Ważnym przykładem dla obliczeń struktury elektronowej są bazy z rodziny Pol uwzględniające *explicite* zależność od przyłożonego pola elektrycznego: Pol stworzone dla opisu polaryzowalności i HyPol - dla hiperpolaryzowalności [186–188]. Choć uzyskane z ich wykorzystaniem wyniki dla małych cząsteczek były bardzo dokładne, znaczny rozmiar ograniczył ich szersze zastosowanie. Rozwiązaniem tego problemu okazała się baza Z3Pol skonstruowana przez Benkovą i *wsp.*, o 1/3 mniejsza od oryginalnej bazy Pol, ale dająca bardzo zbliżone do niej wyniki [189–191].

Jak wspomniano w podsumowaniu poprzedniego rozdziału, większość obliczeń właściwości NLO prowadzono dla geometrii uzyskanych przy pomocy metody MP2 w bazie 6-31G(d). Wyjątkiem była ta część badania, w której porównywano znaczenie części elektronowej i oscylacyjnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Wkłady wibracyjne można otrzymać jedynie, gdy częstotliwości wszystkich modów mają wartości rzeczywiste. W związku z tym, optymalizacja geometrii oraz obliczenia hiperpolaryzowalności prowadzone były na tym samym poziomie teorii np. obliczenia hiperpolaryzowalności HF/6-31+G(d) prowadzono dla geometrii HF/6-31+G(d), a nie MP2/6-31G(d).

Wszystkie cząsteczki zostały zorientowane tak, by centralne wiązanie C – N leżało równoległe do osi x . W znacznym stopniu uprościło to dyskusję uzyskanych wyników i pozwoliło skoncentrować się na analizie wyróżnionej składowej momentu dipolowego (x), jak i hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (xxx).

4.2 Statyczna hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu badanych związków

Jakość bazy funkcyjnej zastosowanej w obliczeniach oraz poziom uwzględnienia korelacji elektronowej determinuje dokładność uzyskanych wyników. Zatem szczegółową analizę właściwości NLO dla barwników betainowych poprzedziło przebadanie wpływu tych dwóch czynników na otrzymaną wartość składowej diagonalnej statycznej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu⁷ β_{xxx} betainy **1**. Otrzymane metodami HF i MP2 w ośmiu bazach funkcyjnych rezultaty zaprezentowano w tabeli 4.1. Uzyskane wartości β_{xxx} świadczą o tym, że, podobnie jak dla wielu innych związków organicznych, uwzględnienie funkcji dyfuzyjnych i polaryzacyjnych na atomach bloku *p*, okazuje się niezbędne do otrzymania poprawnych wartości β_{xxx} . Różnica hiperpolaryzowalności pomiędzy bazami 6-31G i 6-31+G(d) wynosi około 20×10^{-30} esu, co stanowi 10 % β_{xxx} i ponad 30 % β_{xxx} odpowiednio dla metody HF i MP2. Dalsze rozszerzanie bazy funkcyjnej w niewielkim stopniu (około 5 %) zmienia wyniki.

Konieczność uwzględnienia korelacji elektronowej do otrzymania poprawnych parametrów geometrycznych jest jednym z najważniejszych wniosków wyciągniętych w trakcie badań opisanych w poprzednim rozdziale. Także w przypadku nieliniowych właściwości optycznych znaczenie energii korelacji elektronowej okazuje się dużo ważniejsze, niż zmiany związane z rozszerzeniem bazy funkcyjnej. Uwzględnienie korelacji elektronowej obniża znacząco wartość β_{xxx} która, w zależności od użytej bazy, zmniejsza się o 40-60 %. Skala zmian nie odbiega od analogicznego efektu dla wielu innych związków organicznych, jednak w większości przypadków uwzględnienie energii korelacji elektronowej powoduje wzrost hiperpolaryzowalności [38, 184, 185, 192]. Jak pokazali Sim i *wsp.* dla *para* – nitroaniliny (PNA) hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu wyznaczona metodą MP2 wzrosła o 88 % w stosunku do wartości HF [192]. Jednym z niewielu przykładów, w którym β zmniejsza swoją wartość bezwzględną, są związki z pięcioczłonowymi pierścieniami aromatycznymi zawierającymi atom siarki [193].

Warto zwrócić uwagę, że wyniki uzyskane przy wykorzystaniu bazy Z3Pol w metodzie MP2, znacząco odbiegają od innych rezultatów, w związku z czym stosunek β_{MP2}/β_{HF} wynosi

⁷W powyższym sformułowaniu dokonano uproszczenia, gdyż opisane obliczenia prowadzono dla części elektronowej β^e a nie całości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu β . Takie uproszczenie, powszechnie w literaturze przedmiotu zastosowano w całym niniejszym rozdziale (z wyjątkiem obliczeń prezentowanych w tabeli 4.5).

0,57 dla Z3Pol i od 0,34 do 0,46 dla pozostałych baz. Podobny efekt, znacznego przeszacowania wpływu energii korelacji elektronowej dla bazy Z3Pol, zaobserwowano dla kompleksów związanych wiązaniami wodorowymi [194].

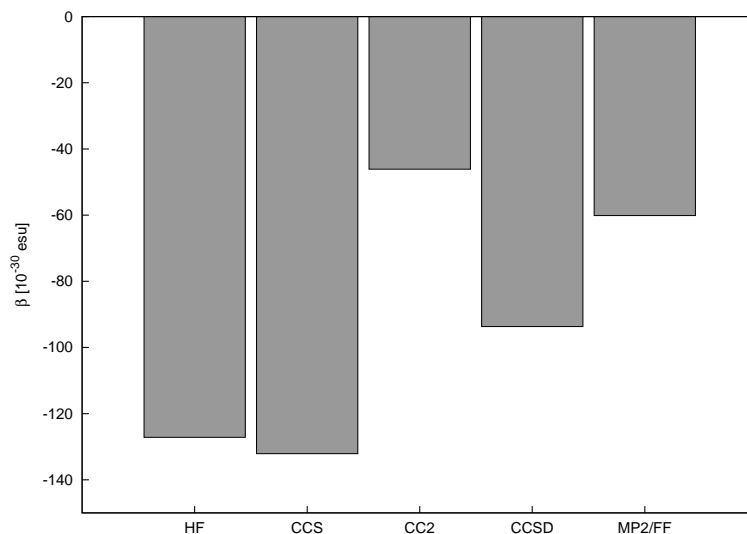
Aby sprawdzić, czy przedstawione powyżej dane opisują efekt uwzględnienia energii korelacji elektronowej, czy jedynie różnice pomiędzy wynikami HF i MP2, przeprowadzono systematyczne badania z wykorzystaniem formalizmu funkcji odpowiedzi na poziomie metody sprzężonych klasterów. Wyniki obliczeń dla metod CCS, CC2 i CCSD zaprezentowano na rysunku 4.1. Widać na nim znaczące różnice pomiędzy wartościami β dla metod uwzględniających wzbudzenia podwójne. Składowa xxx hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu na poziomie CCSD wynosi $-93,67 \times 10^{-30}$ esu, co umiejscawia ją pomiędzy wynikami wyznaczonymi metodami HF i MP2. Ta sama wielkość obliczona metodą CC2 jest dwukrotnie mniejsza ($-46,11 \times 10^{-30}$ esu) w porównaniu do wartości CCSD i o 15×10^{-30} esu mniejsza niż β_{xxx} wyznaczona metodą MP2. Wartość składowej xxx hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyznaczonej metodą CCSD wskazuje na znaczne przeszacowanie efektu energii korelacji elektronowej w obliczeniach β_{xxx} betainy 1 prowadzonych metodami MP2 i CC2. Należy podkreślić, że podobne obserwacje poczyniono dla innych układów molekularnych [195–197].

Dotychczas omawiano jedynie składową wzdłuż osi głównej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}), wychodząc z założenia, że ma ona decydujące znaczenie dla nieliniowej odpowiedzi betainy 1. Aby sprawdzić to założenie, w tabeli 4.2 porównano wartości β_{xxx} z β_{μ} ,

Tabela 4.1: Teoretyczne wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) betainy 1 wyznaczone przy pomocy wybranych baz funkcyjnych

	liczba funkcji	β_{xxx}	
		HF ^a	MP2 ^a
6-31G	135	-107,94	-44,71
6-31G(d)	213	-104,04	-35,25
6-31G(d,p)	240	-104,55	-35,10
6-31+G(d)	265	-127,14	-60,13
6-31++G(d,p)	301	-127,94	-59,37
6-311+G(d)	313	-128,47	-57,46
Z3Pol	288	-122,90	-70,38
aug-cc-PVDZ	380	-126,21	-57,97

^a Wartość hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10^{-30} esu



Rysunek 4.1: Wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) betainy 1 uzyskane za pomocą metody sprzężonych klasterów w bazie 6-31+G(d)

czyli uśrednioną hiperpolaryzowalnością zdefiniowaną wzorem [165]:⁸

$$\beta_{\mu} = \sum_{v=x,y,z} \frac{\mu_v \beta_v}{|\mu|}, \quad (4.4)$$

gdzie μ jest momentem dipolowym badanej cząsteczki, zaś

$$\beta_v = \frac{1}{5} \sum_{\eta=x,y,z} (\beta_{v\eta\eta} + \beta_{\eta v\eta} + \beta_{\eta\eta v}). \quad (4.5)$$

Tabelę uzupełniono o składowe momentu dipolowego i hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu potrzebne do wyznaczenia β_{μ} wszystkich badanych związków. W większości przypadków różnice pomiędzy wartością β_{μ} a β_{xxx} są mniejsze niż 5 %. Do wyjątków należą wyniki uzyskane metodą HF dla betain 2 i 3 oraz MP2 dla 3. Powyższe różnice są co prawda mniejsze niż 7×10^{-30} esu, jednak stanowi to nawet 25 % odpowiedniej β_{xxx} . Pomimo tych rozbieżności można uznać założenia o dominującym charakterze składowej xxx za słuszne.

Spośród baz funkcyjnych testowanych dla betainy 1 do wyznaczenia hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu pozostałych związków wybrano cztery: 6-31G, 6-31+G(d), Z3Pol i aug-cc-pVDZ. Wartości wyróżnionej składowej β_{xxx} wyznaczone przy pomocy metod HF i MP2 dla betain 2, 3 oraz 4 przedstawiono w tabeli 4.3. Uzupełniono je omawianymi już wynikami dla

⁸ β_{μ} jest wyznaczana w powszechnie wykonywanym eksperymencie EFISH (ang. *Electric Field Induced Second Harmonic Generation*) dla roztworu cząsteczek aktywnych optycznie.

Tabela 4.2: Wyznaczone za pomocą metod HF/6-31+G(d) i MP2/6-31+G(d) składowe x , y , z momentu dipolowego oraz hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu uzupełnione o wartości β_{xxx} oraz β_{μ}

		HF		MP2	
		$\zeta = \mu^a$	$\zeta = \beta^b$	$\zeta = \mu^a$	$\zeta = \beta^b$
betaina 1	ζ_x	14,33	-124,59	10,82	-57,80
	ζ_y	0,00	0,00	0,00	0,01
	ζ_z	0,00	0,04	0,00	0,04
	ζ_{xxx}		-127,14		-60,13
	ζ_{μ}		-124,59		-57,80
betaina 2	ζ_x	15,27	-14,38	14,11	-32,80
	ζ_y	-5,20	3,60	-4,74	2,66
	ζ_z	2,01	-0,99	-1,82	-0,02
	ζ_{xxx}		-10,91		-30,07
	ζ_{μ}		-14,78		-31,71
betaina 3	ζ_x	7,03	-25,24	5,98	-52,33
	ζ_y	4,98	6,65	-4,40	10,85
	ζ_z	1,15	-1,36	0,98	-2,19
	ζ_{xxx}		-26,56		-53,60
	ζ_{μ}		-24,40		-48,44
betaina 4	ζ_x	17,58	-245,66	12,32	-253,81
	ζ_y	0,00	-0,01	0,00	-0,01
	ζ_z	0,00	-0,03	0,00	-0,02
	ζ_{xxx}		-251,65		-261,31
	ζ_{μ}		-245,66		-253,81

^a Wartości momentu dipolowego wyrażone w debajach

^b Wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10^{-30} esu

betainy 1. Zebrane dane wskazują, że wybór bazy dla wszystkich badanych związków nie ma wielkiego znaczenia. Dla betain 2, 3 i 4 jest on nawet mniejszy niż w przypadku betainy 1. Różnice wartości β_{xxx} dla różnych baz są rzędu 10 % wartości uzyskanych w bazie 6-31+G(d), gdy w betainie 1 różnice te wynosiły 15 %–20 % (po odrzuceniu danych dla obliczeń MP2/Z3Pol).

Dane zebrane w tabeli 4.3 pozwalają również prześledzić zmiany β_{xxx} wywołane uwzględnieniem energii korelacji elektronowej. W odróżnieniu od β_{xxx} betainy 1, hiperpolaryzowalność wyznaczona metodą MP2 dla pozostałych związków jest większa, niż wartości obliczone na poziomie HF. W przypadku betain 2 oraz 3 efekt ten jest bardzo duży: β_{xxx} wzrosła dwukrotnie dla 3 i prawie trzykrotnie dla 2. Hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu ostatniego z badanych związków (betainy 4) zdecydowanie słabiej zmienia się po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej. Największe różnice pomiędzy wynikami wyznaczonymi metodami HF i MP2 występują dla obliczeń prowadzonych w bazie Z3Pol, ale i tak różnica wynosi jedynie 23 %. Co ciekawe, dla pozostałych dwóch związków (betainy 2 i 3) wykorzystanie bazy Z3Pol w obliczeniach MP2 nie powoduje przeszacowania efektu energii korelacji elektronowej.

Wśród badanych związków największą odpowiedź nieliniową pierwszego rzędu posiada betaina 4. Jest ona kilkakrotnie większa od hiperpolaryzowalności pozostałych betain. Jednak

Tabela 4.3: Wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) wszystkich badanych związków wyznaczone metodą HF i MP2 z wybranymi bazami funkcyjnymi

		HF ^a	MP2 ^a
betaina 1	6-31G	-107,94	-44,71
	6-31+G(d)	-127,14	-60,13
	Z3PolX	-122,90	-70,38
	aug-cc-PVDZ	-126,21	-57,97
betaina 2	6-31G	-10,73	-27,75
	6-31+G(d)	-10,91	-30,07
	Z3PolX	-10,31	-27,99
	aug-cc-PVDZ	-10,64	-29,96
betaina 3	6-31G	-24,85	-48,98
	6-31+G(d)	-26,56	-53,60
	Z3PolX	-25,38	-52,09
	aug-cc-PVDZ	-26,63	-55,04
betaina 4	6-31G	-220,10	-257,81
	6-31+G(d)	-251,65	-261,31
	Z3PolX	-233,63	-287,21
	aug-cc-PVDZ	-244,38	-255,64

^a Wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10^{-30} esu

klasyfikacja cząsteczek według wartości bezwzględnych β może być myląca, ponieważ nie bierze pod uwagę rozmiaru cząsteczki. Dlatego Morley zasugerował, że należałoby porównywać gęstość hiperpolaryzowalności ($\rho = \beta/V_{mol}$, gdzie V_{mol} oznacza objętość cząsteczki) [198]. Z tego samego powodu zdefiniowano parametr dobroci⁹ (F_0 lub FOM, ang. *Figure-Of-Merit*) jako stosunek iloczynu $\beta\mu$ i masy cząsteczkowej (MW) [199, 200]:

$$F_0 = \frac{\beta\mu}{MW}. \quad (4.6)$$

Acebal i *wsp.* przedstawili PMnh2-D, pochodną dwupiolometanu, jako układ zaprojektowany tak, by uzyskać możliwie dużą wartość parametru dobroci [200]. Dlatego też tabelę 4.4, w której zgromadzono wartości parametru dobroci badanych betain, rozszerzono o F_0 dla PMnh2-D. Tabela zawiera również wyniki dla pochodnej azobenzenu DR1 (ang. *Disperse Red*), która została wykorzystana przez zespół Acebala jako związek referencyjny.

Odpowiedź izomerów 1-pirydynio-fenolanu jest tego samego rzędu co odpowiedź cząsteczki DR1. Jednak badane betainy to związki zdecydowanie mniejsze, dlatego ich parametr dobroci jest dwukrotnie większy niż dla DR1. W przypadku betainy **1** okazuje się on nawet większy od wartości dla PMnh2-D. Podstawienie atomu tlenu siarką nie zmienia znacząco masy układu, ale zdecydowanie zwiększa zarówno moment dipolowy, jak i hiperpolaryzowalność betainy **4**. W związku z tym F_0 jest dla niej pięciokrotnie większy niż dla betainy **1** i PMnh2-D.

W tabeli 4.5 zebrano wartości części elektronowej i oscylacyjnej składowej xxx hiperpolaryzowalności. Jak wspomiano w podrozdziale 4.1, aby uzyskać wkłady wibracyjne właściwości

Tabela 4.4: Wartości iloczynu $\beta_x\mu_x$, masy cząsteczkowej (MW) i parametru dobroci (F_0) badanych związków wyznaczone metodą MP2/6-31+G(d)

	$\beta_x\mu_x^a$	MW ^b	F_0^c
betaina 1	-874,3	162	-5,39
betaina 2	-687,9	162	-4,24
betaina 3	-547,6	162	-3,38
betaina 4	-4372,0	178	-24,53
DR1	749,1	330	2,27
PMnh2-D	2107,2	412	5,12

^a Iloczyn $\mu_x\beta_x$ wyrażony w m^5C/V

^b Podobnie jak w pracy Acebala i *wsp.* [200] masa cząsteczkowa traktowana jako parametr bezwymiarowy

^c Parametr dobroci wyrażony w m^5C/V

⁹Parametry dobroci, definiowane odmiennie dla różnych nieliniowych optycznych procesów, są przyjętym powszechnie kryterium oceny przydatności danego układu molekularnego do konkretnych zastosowań w fotonice.

elektrycznych obliczenia należy prowadzić korzystając z geometrii zoptymalizowanej dokładnie przy pomocy tej samej metody i bazy, co analizę drgań harmoniczych. Dlatego też przedstawione wartości β^e różnią się od danych zaprezentowanych w tabeli 4.1, choć właściwości NLO obliczone były w tych samych bazach funkcyjnych.¹⁰

Obie użyte metody wskazują, że wibracyjna część statycznej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu jest zdecydowanie większa od części elektronowej. Jednak uwzględnienie energii korelacji elektronowej znacząco zmienia nie tylko wartości absolutne oraz stosunek $\frac{\beta^v}{\beta^e}$, ale również znak β^v . Różnice te pogłębiają się wraz z rozszerzeniem bazy o funkcje dyfuzyjne. Dotychczasowe wyniki wskazują, że metoda HF poprawnie przewiduje widmo oscylacyjne barwników betainowych [92, 97, 124], co mogłoby sugerować, że wyniki uzyskane właśnie tą metodą są poprawne. Z drugiej strony, rezultaty dla wielu innych związków organicznych wskazują, że część wibracyjna hiperpolaryzowalności uzyskana metodą MP2 jest zdecydowanie bardziej realistyczna, niż wyniki otrzymane metodą HF [201]. Nie można jednak zapominać, że powyższe obliczenia prowadzone były w fazie gazowej, a wyniki eksperymentalne uzyskano w rozpuszczalniku, który w znaczący sposób wpływa na właściwości molekularne betain.

4.3 Hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu barwników betainowych jako funkcja kąta dwuściennego ϕ

Niezmiernie ciekawą obserwacją wynikającą z wcześniejszych badań nad strukturą elektronową barwników betainowych jest duża wrażliwość ich właściwości elektrycznych na zmiany geometrii. Jednak w przypadku hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dotychczasowe obliczenia prowadzone były przy pomocy metod półempirycznych [24, 25, 29]. Na rysunku 4.2 przedstawiono zmiany β_{xxx} w funkcji centralnego kąta ϕ wyznaczone, w niniejszej pracy, przy użyciu metody skończonego pola, na poziomie MP2/6-31+G(d). Wyraźny jest podział badanych związków na dwie grupy: do pierwszej należą betainy 1 i 4, a do drugiej 2 oraz 3. Wartość absolutna hiperpolaryzowalności związków z pierwszej grupy osiąga maksimum dla dużych wartości ϕ : 60° w betainie 4 i ponad 70° w 1. Warto również zwrócić uwagę, że dla obu tych związków β_{xxx} nie równa się 0 ani dla $\phi = 0^\circ$, ani $\phi = 90^\circ$. Należy jednak pamiętać, że struktury badanych związków o kącie 0° nie były płaskie, zaś płaszczyzny pierścieni aromatycznych

¹⁰Należy pamiętać, że w tabeli 4.1 β oznacza część elektronową hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu — patrz przypis 7.

Tabela 4.5: Część wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu oraz ich stosunek (β^v/β^e) wyznaczony przy użyciu metody HF i MP2 dla betainy 1

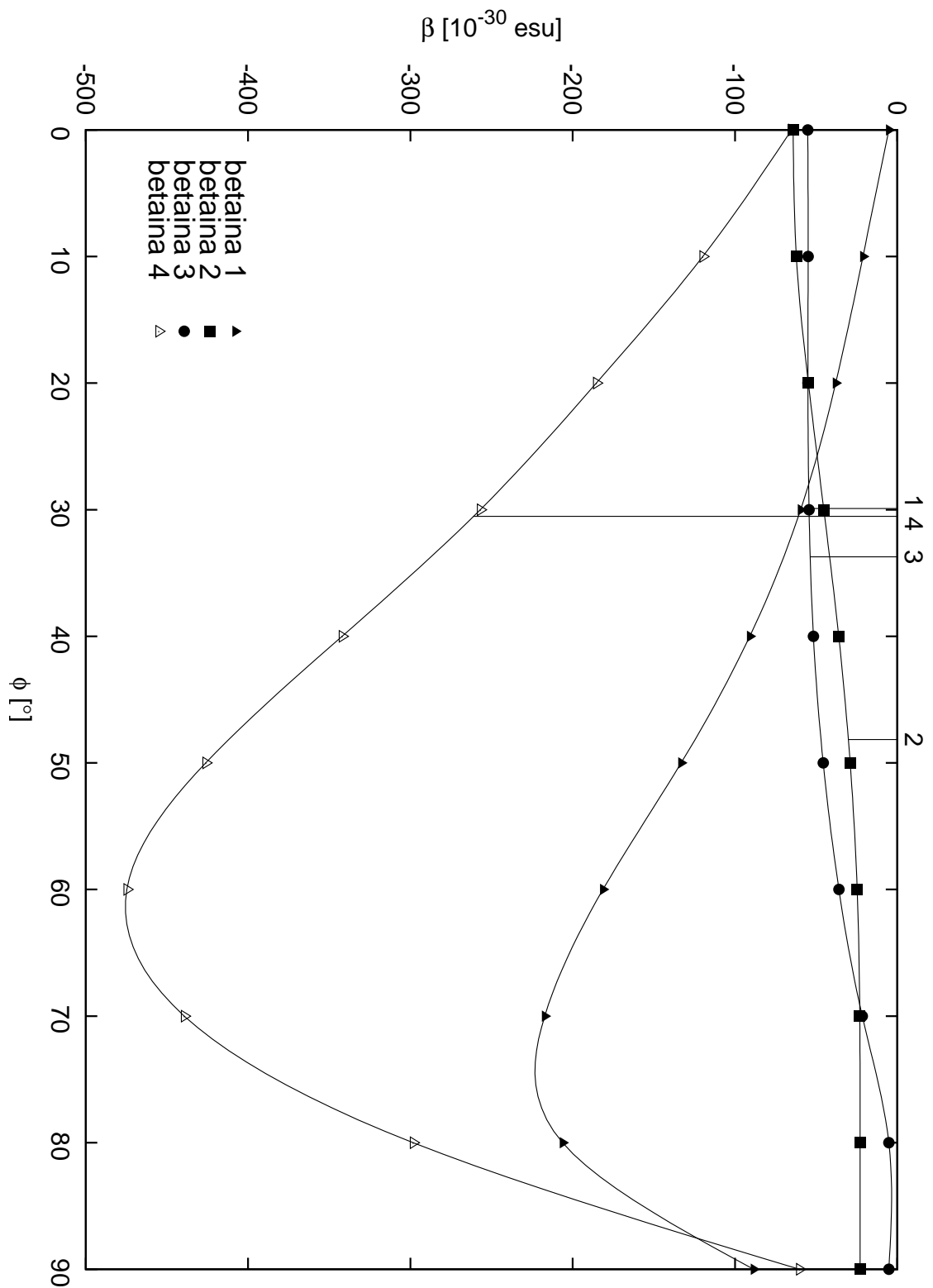
		HF ^a	MP2 ^a	HF/MP2
6-31G(d)	β_{xxx}^v	-212,38	120,25	-1,77
	β_{xxx}^e	-91,19	-35,25	2,59
	$\beta_{xxx}^v/\beta_{xxx}^e$	2,33	-2,85	
6-31+G(d)	β_{xxx}^v	-259,36	94,74	-2,71
	β_{xxx}^e	-100,25	-79,13	1,27
	$\beta_{xxx}^v/\beta_{xxx}^e$	2,59	-1,20	

^a Wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10^{-30} esu

nie były zorientowane prostopadle do siebie dla $\phi 90^\circ$ (porównaj rozdział 3.3). Przebieg badanej funkcji jest odmienny dla drugiej grupy związków (betainy 2 i 3). Maksimum odpowiedzi występuje dla konformerów o $\phi = 0^\circ$. Maksymalna wartość hiperpolaryzowalności jest większa dla betainy 2, ale większą zależność β_{xxx} od kąta ϕ zaobserwowano dla betainy 3. Pomimo tego, krzywe dla obu związków leżą bardzo blisko siebie i mają zbliżony kształt.

Należy też zwrócić uwagę, że maksimum hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu ($\max(|\beta_{xxx}|)$) dla betainy 4 wynosi prawie dziesięciokrotnie, zaś dla 1 prawie pięciokrotnie więcej niż jakakolwiek wartość dla 2 lub 3. Ponadto, zmiana β_{xxx} w funkcji ϕ jest zdecydowanie większa dla betainy 4 (414×10^{-30} esu) i betainy 1 (212×10^{-30} esu), niż dla betainy 2 (41×10^{-30} esu) i betainy 3 (50×10^{-30} esu). Jednak stosunek maksimum hiperpolaryzowalności do hiperpolaryzowalności uzyskanej dla geometrii optymalnej ($\frac{\max(|\beta_{xxx}|)}{|\beta_{xxx}^{opt}|}$) największy okazuje się dla betainy 1 i wynosi prawie 4. Dla pozostałych związków stosunek ten nie przekracza 2, np. dla betainy 4 wynosił jedynie 1,85.

Wykres dla betainy 1 można porównać z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi za pomocą metody GRINDOL [24, 25]. Obie krzywe, zaprezentowana powyżej oraz w pracy Bartkowiaka i Lipińskiego [24], są do siebie podobne, daje się jednak zauważyć pewne różnice, np. obliczony na poziomie półempirycznym stosunek $\frac{\max(|\beta_{xxx}|)}{|\beta_{xxx}^{opt}|}$ był niższy niż prezentowany obecnie. Ponadto odpowiedź dla konformeru o kącie ϕ równym 90° znika, zaś dla $\phi=0^\circ$ jest zdecydowanie większa dla rezultatów uzyskanych metodą GRINDOL niż dla obliczeń MP2. Także wartość maksymalna $|\beta_{xxx}|$ jest wyższa w obliczeniach półempirycznych niż *ab initio* (o prawie 200×10^{-30} esu).



Rysunek 4.2: Zależność wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) badanych związków od centralnego kąta ϕ wyznaczonej metodą MP2/6-31+G(d)^a

^aPionowe linie oznaczają wartość kąta dla geometrii optymalnej betain.

4.4 Dyspersja hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu badanych związków

Znakomitą większość doświadczalnie badanych zjawisk optyki nieliniowej obserwowano wykorzystując fale elektromagnetyczne z zakresu UV-Vis-IR. Wielkości charakteryzujące nieliniowe procesy optyczne przeprowadzone w takich warunkach zwykle określać się mianem *dynamicznych*, w odróżnieniu od wielkości *statycznych*, które opisują nieliniowe procesy optyczne przeprowadzone (bądź ekstrapolowane) z wykorzystaniem pól elektrycznych, dla których $\omega = 0$. Wartość β procesów dynamicznych może znacząco odbiegać od prezentowanych powyżej wartości „statycznych”. Dlatego w trakcie badań przeprowadzono analizę zależności hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu badanych związków od częstości użytej fali świetlnej (dyspersji).

Dynamiczne procesy NLO charakteryzuje się poprzez przedstawienie częstości fal wejściowych i fali wynikowej, np. $\beta(-3\omega; \omega, 2\omega)$ oznacza proces, w którym w wyniku oddziaływania wiązek światła o częstości ω i 2ω z cząsteczką (materiałem), otrzymujemy na wyjściu wiązkę o częstości 3ω . Do zobrazowania tej zależności wybrano dwa zjawiska drugorzędowe: generację drugiej harmonicznej [$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ SHG, ang. *Second Harmonic Generation*] oraz prostowanie optyczne [$\beta(-\omega; \omega, 0)$ OR, ang. *Optical Rectification*]. Generacja drugiej harmonicznej to proces, w którym dwa fotony oddziałują z cząsteczką będącą składnikiem materiału NLO, co prowadzi do kreacji fotonu o energii dwa razy większej. Prostowanie optyczne zaś to proces, w wyniku którego zmienne w czasie pole elektryczne powoduje powstanie w materiale niezmiennej w czasie polaryzacji.

W badaniach całkowicie pominięto wkłady oscylacyjne. Z jednej strony, teoretyczne wyznaczenie wibracyjnej części hiperpolaryzowalności jest procesem kosztownym [185]. Z drugiej, w procesach dynamicznych, część elektronowa hiperpolaryzowalności jest zdecydowanie większa [164]. Hammond i Rice oszacowali, że dla prostowania optycznego β^v to około 20 % β^e , a dla generacji drugiej harmonicznej jedynie 4 % [202].

Składową xxx hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyznaczono przy pomocy metody TDHF/6-31+G(d) dla częstości przyłożonego pola elektrycznego z zakresu od 0 do 0,03 j.at.. Otrzymane wartości zostały wykorzystane do rozwiązania równania 4.7 pozwalającego opisać zależność hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu $\beta(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ od częstości działających

Tabela 4.6: Współczynniki A i B rozwinięcia $\beta_{xxx}(\omega_{\sigma(1+2)}; \omega_1, \omega_2) = \beta_{xxx}(0; 0, 0)[1 + A\omega_L^2 + B\omega_L^4]$ dla ω w zakresie 0.00–0,03 j.at. wyznaczone metodą TDHF/6-31+G(d)

	$\beta_{xxx}(-2\omega, \omega, \omega)$		$\beta_{xxx}(\omega, 0, 0)$	
	A ^a	B ^a	A ^a	B ^a
betaina 1	77,71	11465	85,40	7331
betaina 2	53,67	4823	56,93	3035
betaina 3	58,99	4437	61,10	3284
betaina 4	90,98	21563	108,70	12094

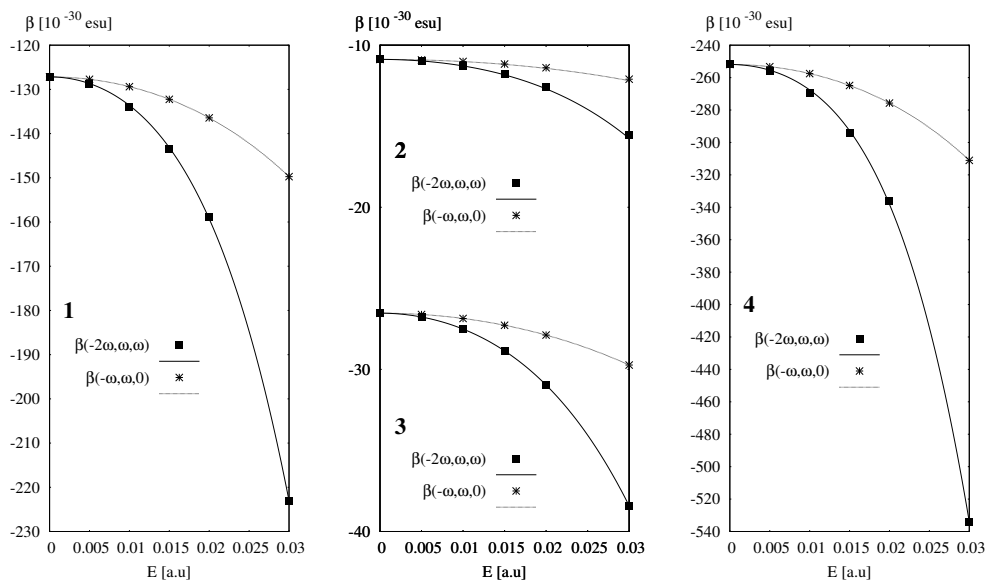
^a Parametry A i B są wielkościami bezwymiarowymi

na układ pól elektrycznych [203]:

$$\beta(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) = \beta(0, 0, 0)[1 + A\omega_L^2 + B\omega_L^4], \quad (4.7)$$

gdzie $\omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2$ zaś $\omega_L = \omega_{\sigma}^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2$. Uzyskane w ten sposób parametry A i B, występujące w równaniu 4.7, zaprezentowano w tabeli 4.6. Rozwiązanie równania 4.7 posłużyło również do wykreślenia krzywej hiperpolaryzowalności od częstości przyłożonego pola (rys. 4.3).

Parametry A i B, zarówno dla SHG jak i OR, mają zbliżone wartości dla betain 2 i 3, zaś dla dwóch pozostałych związków są zdecydowanie wyższe. Co ciekawe, układają się one w szereg (np. $A_2 < A_3 < A_1 < A_4$), analogiczny do szeregu $\beta_{xxx}(0)$ badanych związków



Rysunek 4.3: Dyspersja hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyznaczona metodą TDHF/6-31+G(d) dla a) betainy 1 b) betain 2 i 3 c) betainy 4

$(\beta_{xxx}(0)_2 < \beta_{xxx}(0)_3 < \beta_{xxx}(0)_1 < \beta_{xxx}(0)_4)$. Można zatem wnioskować, że w przypadku barwników betainowych zależność hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu od długości wykorzystanej fali elektromagnetycznej wzrasta wraz z jej wartością bezwzględną. Potwierdza to analiza krzywych zaprezentowanych na rysunku 4.3, czy też porównanie stosunku wartości hiperpolaryzowalności w polu $\omega=0,03$ j.a. i przy jego całkowitym braku. Stosunek ten w przypadku SHG wynosił: 1,43, 1,45, 1,75 oraz 2,12 odpowiednio dla betain 2, 3, 1 i 4.

W badaniach nie ograniczono się jedynie do wyznaczenia hiperpolaryzowalności dla niskich częstości przyłożonego pola. W tabeli 4.7 przedstawiono wartości β_{xxx} oraz β_{μ} dla długości fal odpowiadających światłu emitowanemu przez laser rubidowy o częstości charakterystycznej $\lambda = 694,3$ nm (0,06563 j.at.) oraz Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm, czyli 0,04282 j.at.). Obecność w widmie betain niskoenergetycznego stanu wzbudzonego powoduje, że 2ω (częstość fali wychodzącej) dla lasera rubidowego leży bardzo blisko rezonansu (w przypadku betainy 4 dla obu badanych częstości charakterystycznych). W związku z tym wartości β_{xxx} dla SHG były mało wiarygodne i nie zostały zaprezentowane w tabeli 4.7.

Rice i *wsp.* oraz Sekino i *wsp.* zaproponowali, aby wpływ korelacji elektronowej na hiperpolaryzowalność dla procesów dynamicznych oszacować za pomocą następującego równania [204, 205]:

$$\beta^{MP2}(\omega) \approx \frac{\beta^{MP2}(0)}{\beta^{SCF}(0)} \beta^{TDHF}(\omega). \quad (4.8)$$

Tabela 4.7: Wartości składowej wzdłuż osi głównej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) badanych związków dla wybranych częstości charakterystycznych laserów wyznaczone za pomocą bazy 6-31+G(d)

		ω^a	β_{xxx}^b		β_{μ}^b	
			TDHF	MP2	TDHF	MP2
betaina 1	SHG	0,04282	-654,33	-309,46	-386,39	-179,26
	OR	0,04282	-181,24	-85,72	-107,19	-49,73
		0,06563	-351,76	-166,39	-209,51	-97,20
betaina 2	SHG	0,04282	-28,84	-79,49	-17,14	-36,75
	OR	0,04282	-13,67	-37,68	-10,88	-23,33
		0,06563	-20,69	-57,03	-16,11	-34,55
betaina 3	SHG	0,04282	-64,27	-129,70	-36,10	-71,68
	OR	0,04282	-33,77	-68,15	-18,70	-37,13
		0,06563	-50,10	-101,11	-27,94	-55,48
betaina 4	OR	0,04282	-400,40		-240,24	
		0,06563	-1032,56		-619,54	

^a Częstość przyłożonego pola elektrycznego w jednostkach atomowych (j. at.)

^b Wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10^{-30} esu

Uzyskane w ten sposób wyniki dodano do tabeli 4.7. Należy jednak pamiętać o poważnych ograniczeniach takiego sposobu przybliżania efektu korelacji elektronowej w przypadku procesów zależnych od czasu [206].

4.5 Wpływ wiązań wodorowych na hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu betainy 1

Wpływ otoczenia na nieliniową optyczną odpowiedź betainy 1 został przeanalizowany przy wykorzystaniu opisanych w rozdziale 3.5 geometrii kompleksów molekularnych. Wartości podłużnych składowej momentu dipolowego (μ_x) oraz hiperpolaryzowalności pierwszego (β_{xxx}) rzędu zostały zebrane w tabeli 4.8. Uzupełniono je wartościami parametru dobroci (F_0). Obliczenia dla wszystkich układów (betaina 1 bez, z jedną, dwoma oraz czterema cząsteczkami wody) prowadzono w fazie gazowej, jak i w obecności rozpuszczalnika symulowanego modelem PCM.

Widoczne są rozbieżności pomiędzy parametrami wyznaczonymi dla supercząsteczki składającej się z jednej cząsteczki betainy 1 i czterech cząsteczek wody oraz mniejszych układów. Zarówno dla obliczeń w fazie gazowej, jak i z uwzględnieniem rozpuszczalnika, moment dipolowy i hiperpolaryzowalność, a co za tym idzie parametr dobroci, jest najmniejszy dla największego z badanych układów (betaina 1-4H₂O). Pomimo tego, wartość parametru F_0 jest bardzo wysoka dla wszystkich badanych związków.

Korzystając z zebranych danych oszacować można również wpływ ciągłego rozpuszczalnika. Dla układu składającego się tylko z betainy 1, uwzględnienie ciągłego rozpuszczalnika

Tabela 4.8: Wpływ rozpuszczalnika na moment dipolowy, hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu oraz parametr dobroci betainy 1 wyznaczony metodą MP2/6-31+G(d)

liczba H ₂ O	próżnia			PCM		
	μ_x^a	β_{xxx}^b	F_0^c	μ_x^a	β_{xxx}^b	F_0^c
0	11,04	-76,52	-7,28	21,29	-296,64	-54,45
1	12,29	-150,63	-14,37	21,13	-223,46	-36,64
2	14,04	-185,23	-18,35	21,43	-161,89	-24,48
4	10,72	-82,99	-5,75	15,44	-59,63	-5,96

^a Wartości momentu dipolowego wyrażone w debajach

^b Wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyrażone w 10⁻³⁰ esu

^c Parametr dobroci wyrażony w m⁵C/V

powoduje ogromny wzrost zarówno momentu dipolowego, jak i hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Różnice te maleją wraz z dodaniem kolejnych cząsteczek wody na tyle, że w przypadku układów betaina 1·2H₂O oraz betaina 1·4H₂O, wartość bezwzględna β_{xxx} wyznaczona przy pomocy PCM jest o ponad 20×10^{-30} esu mniejsza niż wartość otrzymana dla takich samych układów w próżni.

4.6 Podsumowanie

Wszystkie badane związki posiadają dużą lub bardzo dużą hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu. Nie można jednak mówić o jednorodnym obrazie ich nieliniowych właściwości optycznych. Jeżeli przeanalizuje się zmiany β_{xxx} w funkcji centralnego kąta ϕ , można wyróżnić dwie grupy badanych związków. Do pierwszej należą związki o maksimum wartości bezwzględnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla $\phi = 0^\circ$ (betainy 2 i 3), do drugiej te, dla których $\max(|\beta_{xxx}|)$ znajduje się w zakresie dużych wartości kąta ϕ (betainy 1 i 4). Ponadto, maksymalna nieliniowa odpowiedź optyczna badanych związków jest zdecydowanie większa dla betain z drugiej grupy. Tak znaczące różnice β_{xxx} można tłumaczyć różnym położeniem atomu chalkogenu w badanych związkach. W betainach 1 oraz 4 atom ten leży na osi centralnego wiązania C–N. Taka struktura geometryczna prowadzi do silniejszej separacji gęstości ładunku (silniejszy efekt CT) w porównaniu z pozostałymi dwoma badanymi betainami, a co za tym idzie większą podatność na oddziaływanie zewnętrzne pole elektryczne.

Jednak najważniejszą różnicą pomiędzy badanymi związkami okazuje się kierunek zmiany β wywołany uwzględnieniem korelacji elektronowej. Betaina 1 to jeden z niewielu związków organicznych, dla którego korelacja elektronowa zmniejsza elektronową hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu. Jednak porównanie wyników MP2 i CCSD nasuwa wniosek, iż pierwsza z metod przeszacowuje efekt dynamicznej korelacji elektronowej. W przypadku części wibracyjnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu uwzględnienie energii korelacji elektronowej powoduje zmianę nie tylko wartości β_{xxx}^v , ale również jej znaku. Hiperpolaryzowalność elektronowa pozostałych betain zachowuje się jak dla większości związków organicznych — wyznaczona z uwzględnieniem energii korelacji elektronowej jest większa niż na poziomie HF.

Pokazano również, że nie można uzyskać poprawnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu badanych związków, nie uwzględniając funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych na atomach bloku p .

Warto również wspomnieć, że hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu betainy 1 pozostaje duża nawet w polarnym rozpuszczalniku takim jak woda.

Rozdział 5

Właściwości spektroskopowe badanych barwników betainowych

5.1 Metodologia badań

Współczesne techniki spektroskopii eksperymentalnej dostarczają ogromną ilość informacji o strukturze elektronowej układów molekularnych. Jednocześnie rozwój chemii kwantowej umożliwia stosowanie coraz dokładniejszych metod obliczeniowych do wyznaczenia parametrów charakteryzujących widmo (energie wzbudzeń, intensywności) na drodze teoretycznej. Ponadto, co wydaje się istotniejsze, badania teoretyczne prowadzą do konstrukcji modeli pozwalających opisać mechanizmy powstawania widm molekularnych. Wzajemne przenikanie się teorii i eksperymentu w tym obszarze prowadzi do pogłębienia wiedzy na temat struktury elektronowej stanów wzbudzonych układów molekularnych.

Przedmiotem teoretycznych badań w prezentowanej rozprawie są właściwości spektroskopowe barwników betainowych. Jak już podkreślono obraz spektroskopowy (widmo elektronowe) badanych związków jest zdeterminowany przez obecność w zakresie niskich energii silnego pasma absorpcyjnego, które charakteryzowane jest jako przejście typu CT.

Jedną z najmniej kosztownych obliczeniowo, a co za tym idzie najpopularniejszych metod *ab initio* umożliwiających wyznaczenie właściwości spektroskopowych, jest wariant metody oddziaływania konfiguracji (CI, ang. *Configuration Interaction*) uwzględniający wzbudzenia pojedyncze (CIS, ang. *CI Singles*) [96, 207, 208]. Wyrażenie na energię stanów wzbudzonych uzyskane metodą CIS jest różniczkowalne analitycznie względem wychylenia atomów z położenia równowagi, a odpowiednie pochodne dostępne są w popularnych pakietach kwantowochemicznych. Dzięki temu metodę tę można łatwo zastosować do wyznaczenia geometrii optymalnej, czy też częstości oscylacyjnych w stanie wzbudzonym. Koszt obliczeniowy jest relatywnie mały i dla dużych cząsteczek skaluje się kwadratowo względem ich rozmiaru [96].

Jednak uwzględnienie jedynie wzbudzeń pojedynczych pozwala na bardzo zgrubne oszacowanie energii wzbudzeń. Ponadto metoda CIS nie uwzględnia energii korelacji elektronowej. Powoduje to znaczne przeszacowane energii wzbudzeń (0,5 – 2 eV) [96, 209].

Ograniczenia te próbowano rozwiązać stosując poprawki perturbacyjne. Spośród tak rozszerzonych metod najpopularniejszą stała się CIS(D) (ang. *CIS with a Double correction*) [210, 211]. Uwzględniono w niej efekt wzbudzeń pojedynczych i podwójnych z funkcji referencyjnej CIS. W wielu przypadkach podejście to zmniejsza znacząco błąd energii wzbudzenia uzyskanej metodą CIS [209]. Poprawka ta niewiele zmienia w układach, w których we wzbudzeniu elektronowym duży udział mają niskoenergetyczne wzbudzenia wielokrotne [209].

Wraz ze wzrostem dostępnych mocy obliczeniowych coraz częściej wykorzystuje się do badań właściwości spektroskopowych cząsteczek różne warianty metody sprzężonych klasterów [137, 177–181, 212, 213]. W badaniach stanów wzbudzonych dużą popularność zdobyły techniki oparte na formalizmie teorii odpowiedzi [180, 182].

Inną grupą technik obliczeniowych stosowanych przede wszystkim do opisu układów o charakterze wielokonfiguracyjnym są, wspomniane już w rozdziale 3.1, metody wielowymiarowe. Struktura elektronowa wielu związków nie jest poprawnie opisywana przez metodę CASSCF, dlatego konieczne jest uwzględnienie korelacji dynamicznej. Pozwala ona na znaczne poprawienie wyników teoretycznych względem danych eksperymentalnych, np. średnie odchylenie od eksperymentu energii wzbudzeń w cząsteczce heksatrienu wyznaczone za pomocą CASSCF wynosi 0,52 eV, zaś na poziomie CASPT2 tylko 0,06 eV [214]. Ponadto, zastosowanie poprawki perturbacyjnej odtwarza poprawną kolejność stanów elektronowych. Z drugiej strony, takie obliczenia wymagają znacznie większych mocy obliczeniowych, dlatego zazwyczaj obie metody stosuje się łącznie: geometrię optymalizuje się na poziomie CASSCF, a inne właściwości wyznacza za pomocą metody CASPT2 [208].

Mniej kosztowną alternatywą dla standardowych metod *ab initio* stała się metoda funkcjonałów gęstości uwzględniająca zależność czasową (TDDFT ang. *Time Dependent Density Functional Theory*) [96, 137]. Kluczowym problemem metody TDDFT (jak również DFT) jest adekwatny wybór potencjału korelacyjno-wymiennego dla danego problemu obliczeniowego. Do chwili obecnej zaproponowano szereg funkcjonałów, w przypadku których ogromnym ograniczeniem jest fakt, że są parametrami metody. Od wielu lat najpopularniejszym z nich jest funkcjonał B3LYP (*Becke3-Lee-Yang-Parr*) [215]. Choć w wielu przypadkach poprawnie opisuje strukturę elektronową, nie można zapominać o innych funkcjonałach wykorzystywanych w obliczeniach

właściwości spektroskopowych związków organicznych. Grupa Jacquemine'a przeprowadziła szereg obliczeń pokazujących, iż funkcjonal PBE0 (*Perdew-Burke-Enzerhof*) [216] daje bardzo dobre oszacowania widm spektroskopowych barwników organicznych [217–220].

Czas obliczeń skaluje się w czwartej potęgze wielkości badanego układu (dla porównania CCSD skaluje się w szóstej potęgze), jednak stosując odpowiednie algorytmy można go w wielu przypadkach zdecydowanie zmniejszyć [96]. Ponadto obliczenia DFT wymagają również alokacji mniejszych obszarów pamięci oraz korzystają z mniejszej powierzchni dyskowej. Jednocześnie metoda ta bardzo dobrze opisuje wiele procesów chemicznych, co czyni ją, szczególnie w przypadku dużych układów, jedyną praktycznie stosowaną metodą obliczeniową. Należy jednak pamiętać o jej bardzo poważnych ograniczeniach. Największym jest niemożność uszeregowania funkcjonałów w hierarchię podobną do hierarchii metod CC. Niektóre funkcjonały w określonych sytuacjach działają lepiej, ale wynika to z zastosowania parametrów trafniej dopasowanych do rozwiązywanego zagadnienia, a nie użycia metody dokładniej opisującej badany proces. W kontekście prowadzonych badań bardzo ważnym problemem klasycznych potencjałów korelacyjno-wymiennych jest często niepoprawny opis właściwości stanów wzbudzonych o charakterze CT [96, 221, 222]. Jedną z najbardziej interesujących prób poprawy tej sytuacji było zaproponowanie funkcjonału określanego nazwą CAM-B3LYP (ang. *Coulomb-Attenuating Method B3LYP*) [223–226]. Jak wskazuje nazwa, jest to zmodyfikowany funkcjonal B3LYP, w którym na dalekich odległościach od jądra zwiększony został udział energii wymiany wyznaczonej za pomocą metody HF. Dzięki temu lepiej opisywane są takie właściwości, jak hiperpolaryzowalności molekularne, energia wzbudzenia oraz intensywności dla przejść rydbergowskich i CT, w których przeniesienie ładunku ma charakter dalekozasięgowy.

Metoda TDDFT zawodzi również w teoretycznym opisie szerokiej grupy procesów fizykochemicznych, szczególnie tych, w których ważną rolę odgrywają siły dyspersyjne [227, 228].

Jacquemin i *wsp.*, badając właściwości spektroskopowe barwników organicznych, pokazał, że bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi dają różne warianty bazy 6-311G [217–220], np. dla pochodnych błękitu indygowego najlepsze wyniki osiągnięto stosując bazę 6-311+G(2d,p) [217, 218].

W kwantowochemicznych obliczeniach właściwości spektroskopowych, obok dużych baz funkcyjnych z rodziny 6-31G, czy też aug-cc-pVnZ, często stosuje się bazy ANO [229–232]. Wartości ich współczynników wyznaczone zostały na podstawie obliczeń atomowych uwzględniających korelację elektronową (CISD, CASSCF, MRCI). Dostarczają one skorelowanych wirtualnych orbitali, spośród których wybiera się mające wyższy od zadanego wkład do macierzy gęstości. Tworzenie kontrakcji nie musi opierać się jedynie na obliczeniach dla stanu podstawowego neutralnych atomów. Istnieją specjalne zestawy funkcji dla stanów wzbudzonych oraz jonów. Taka budowa baz sprawia, iż kontrakcje zawierają dużą liczbę tzw. prymitywnych funkcji bazowych. Z drugiej strony, bazy te oferują dobrą zbieżność do granicy bazy zupełnej oraz, z powodu swojej zbilansowanej budowy, dają lepsze wyniki niż inne bazy o podobnej wielkości.

W niniejszej rozprawie parametry spektroskopowe wyznaczono metodami CIS, CIS(D) oraz TDDFT (B3LYP i PBE0) za pomocą programu GAUSSIAN03 [134]. W przypadku CAM-B3LYP, trzeciego z użytych funkcjonałów, obliczenia prowadzono przy użyciu programu DALTON. Ten sam program został wykorzystany do badań widma elektronowego przy zastosowaniu hierarchii metod CC (CCS, CC2, CCSD) [176]. Podstawową bazą funkcyjną w obliczeniach jednowyznacznikowych była baza 6-31+(d).

Obliczenia struktury elektronowej betainy **1** metodami wielokonfiguracyjnymi wykonano przy użyciu programów z pakietu MOLCAS w wersjach 6.2 i 6.4 [139]. Ponieważ w pakiecie tym nie ma możliwości bezpośredniego wyznaczenia siły oscylatora f metodą CASTP2, użyto wzoru (w jednostkach atomowych) [233]:

$$f = \frac{2}{3}(\mu_{ge}^{CASSCF})^2 E^{CASPT2}. \quad (5.1)$$

Korzysta się w nim z energii wzbudzenia CASPT2 (E^{CASPT2}) i momentu przejścia pomiędzy stanem podstawowym (g) a stanem wzbudzonym (e) wyznaczonym metodą CASSCF (μ_{ge}^{CASSCF}). Tym samym wzorem posłużono się do wyznaczenia siły oscylatora dla metody CIS(D), zastępując μ_{ge}^{CASSCF} prawdopodobieństwem wzbudzenia uzyskanym metodą CIS, a E^{CASPT2} energią pobudzenia wyznaczonego metodą CIS(D).

W obliczeniach wielowyznacznikowych najczęściej posługiwano się bazą ANO-S i przestrzenią aktywną (2;2), dużo mniejszą niż ta, którą zastosowana do wyznaczenia geometrii

optymalnej w rozdziale 3. Było to możliwe, gdyż jak pokazano w tabeli 5.4, wyniki uzyskane w przestrzeni aktywnej (2;2) oraz (14;4,10) są zbliżone.

5.2 Widmo elektronowe betainy 1

Z uwagi na małą prężność par badanych związków nie udało się przeprowadzić eksperymentalnych pomiarów ich widma spektroskopowego w fazie gazowej. Ponadto, betaina 1 bardzo słabo rozpuszcza się w niepolarnych cieczech, dlatego w literaturze można znaleźć jej widmo elektronowe otrzymane jedynie w rozpuszczalnikach o dużej przenikalności elektrycznej [31]. Wykorzystując te dane, Fabian oszacował wartość energii wzbudzenia do niskoenergetycznego stanu CT w fazie gazowej na około 2,25 eV (554 nm) [120].

Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, pierwszym krokiem w badaniach struktury spektroskopowej była analiza zależności pomiędzy wyborem bazy funkcyjnej a wartościami parametrów spektroskopowych betainy 1. Obliczenia prowadzono przy użyciu metody CIS, CIS(D) oraz TDDFT. W przypadku tej ostatniej skorzystano z funkcjonałów B3LYP oraz PBE0. W tabeli 5.1 przedstawiono energię wzbudzenia oraz siłę oscylatora niskoenergetycznego stanu CT. Wartości obu prezentowanych parametrów słabo zależą od wyboru bazy funkcyjnej, jednak podobnie jak w przypadku właściwości opisanych w poprzednim rozdziale, konieczne jest uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych na atomach bloku *p*. Średnia rozbieżność wyników dla energii wzbudzenia (*E*) pomiędzy bazami 6-31G a aug-cc-pVDZ wynosi 0,16 eV i jedynie 0,03 eV dla baz 6-31+G(d) i aug-cc-pVDZ, zaś analogiczne różnice siły oscylatora wynoszą odpowiednio 0,106 i 0,021. Wynika z tego, że w przypadku właściwości spektroskopowych wybór bazy funkcyjnej 6-31+G(d) jest dobrym kompromisem pomiędzy kosztem obliczeniowym a jakością uzyskanych wyników.

Tabela 5.1: Wartości parametrów spektroskopowych betainy 1 obliczone przy użyciu różnych baz funkcyjnych

	liczba funkcji	CI			TDDFT			
		CIS		CIS(D)	B3LYP		PBE0	
		<i>E</i> ^{a,b}	<i>f</i> ^c	<i>E</i> ^{a,b}	<i>E</i> ^{a,b}	<i>f</i> ^c	<i>E</i> ^{a,b}	<i>f</i> ^c
6-31G	135	3,10	1,000	2,13	2,69	0,579	2,73	0,592
6-31G(d)	213	3,10	0,964	2,16	2,67	0,561	2,71	0,571
6-31+G(d)	265	2,93	0,884	2,06	2,56	0,541	2,61	0,501
6-311++G(2d,p)	414	2,91	0,853	2,03	2,54	0,522	2,59	0,480
aug-cc-pVDZ	380	2,91	0,844	2,03	2,53	0,522	2,58	0,487

^a Wartość energii wyrażona w eV

^b Ekstrapolowana wartość eksperymentalna wynosi 2,25 eV [120]

^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

Tabela 5.2: Parametry spektroskopowe niskonergetycznych stanów wzbudzonych betainy 1 obliczone metodami jednowyznacznikowymi przy użyciu bazy 6-31+G(d)

	CI		CIS(D)	CC				PBE0		TDDFT B3LYP		CAM-B3LYP	
	CIS			CC2		CCSD							
	E ^{a,b}	f ^c		E ^{a,b}	f ^c	E ^{a,b}	f ^c	E ^{a,b}	f ^c	E ^{a,b}	f ^c	E ^{a,b}	f ^c
¹ A	2,93	0,885	2,06	2,24	0,352	2,44	0,695	2,44	0,076	2,30	0,025	2,56	0,600
² A	5,01	0,003	4,34	2,33	0,353	3,30	0,006	2,61	0,509	2,56	0,545	3,17	0,010
¹ B	4,01	0,009	2,61	2,69	0,005	3,02	0,004	2,73	0,004	2,62	0,004	3,01	0,005

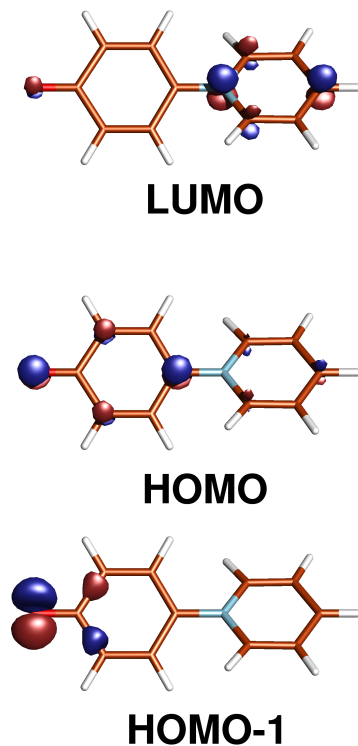
^a Wartość energii wyrażona w eV^b Ekstrapolowana wartość eksperymentalna energii wzbudzenia pierwszego stanu wzbudzonego wynosi 2,25 eV [120]^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

W tabeli 5.2 przedstawiono energię wzbudzenia oraz siłę oscylatora dla dwóch najniższej leżących stanów wzbudzonych o symetrii A i jednego o symetrii B uzyskanych wybranymi metodami opartymi o jednowyznacznikową funkcję referencyjną. Podobnie jak w przypadku wielu innych związków organicznych, metoda CIS znacznie przeszacowuje wartość energii wzbudzeń do stanu CT. Zastosowanie perturbacyjnej poprawki, w ramach metody CIS(D), prowadzi do obniżenia energii wzbudzenia do stanu 1A o 1 eV tak, że staje się ona mniejsza od energii oszacowanej na podstawie wyników eksperymentalnych.

Zaskakujące rezultaty otrzymano stosując metodę CC2. Obliczenia wskazują na istnienie dwóch niskoenergetycznych stanów o symetrii A. Należy zaznaczyć, iż intensywności przejścia (siły oscylatora) do tych stanów elektronowych są prawie takie same. Odmienne obraz otrzymano stosując bardziej zaawansowaną metodę CCSD. W zakresie niskich energii występuje tylko jedno pasmo, którego energia wzbudzenia jest bliska danym eksperymentalnym. Tak duże rozbieżności wyników uzyskanych metodami opartymi o formalizm CC mogą wynikać z przeszacowania znaczenia wzbudzeń podwójnych w opisie widma elektronowego uzyskanego za pomocą metody CC2.

Równie interesujące jest porównanie wyników uzyskanych za pomocą metody TDDFT. Oba „klasyczne” funkcjonały (B3LYP oraz PBE0) wskazują na istnienie słabego stanu o symetrii A poniżej stanu CT. Siła oscylatora stanu 1A jest zdecydowanie mniejsza niż stanu 2A , jednak nie na tyle mała, aby całkowicie zaniedbać to wzbudzenie. Zgodnie z prostym modelem orbitalnym oba analizowane przejścia typu $\pi \rightarrow \pi^*$ zachodzą pomiędzy następującymi zajętymi i wirtualnymi orbitalami: HOMO-1 \rightarrow LUMO oraz HOMO \rightarrow LUMO (rys. 5.1). Wyniki dla metody TDDFT zostały uzupełnione o dane dla zaproponowanego niedawno funkcjonału CAM-B3LYP [223]. Obliczone parametry spektroskopowe są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych przy użyciu funkcjonału B3LYP. Jednak w przypadku funkcjonału CAM-B3LYP silny stan CT jest stanem o najniższej energii, a kolejny stan o symetrii A znajduje się prawie 0,5 eV powyżej niego. Warto też zwrócić uwagę na dużą zgodność wyników TDDFT/CAM-B3LYP i CCSD.

W prezentowej rozprawie przeprowadzono również badania w oparciu o metody wielokonfiguracyjne. W tabeli 5.3 porównano wyniki uzyskane metodami CASSCF(2;2) i CASPT2(2;2) z wykorzystaniem baz: ANO-S, ANO-L i 6-31+G(d). Obliczenia prowadzono w przestrzeni minimalnej (dwa elektrony i dwa orbitale aktywne). Tak mała przestrzeń umożliwia wyznaczenie parametrów dla jedynie dwóch stanów wzbudzonych. Należy również wspomnieć, że w trakcie obliczeń nie definiowano symetrii stanów.



Rysunek 5.1: Orbitale graniczne betainy 1 wyznaczone metodą TDDFT/PBE0/6-31+G(d)

Tabela 5.3: Parametry spektroskopowe betainy 1 wyznaczone metodami CASSCF(2;2) i CASPT2(2;2) w bazach ANO-S, ANO-L i 6-31+G(d)

	CASSCF		CASPT2	
	$E^{a,b}$	f^c	$E^{a,b}$	f^c
ANO-S	2,74	0,844	2,24	0,689
	6,87	0,106	5,64	0,087
ANO-L	2,70	0,819	2,20	0,669
	6,80	0,096	5,70	0,081
6-31+G(d)	2,71	0,843	2,29	0,715
	6,88	0,097	5,70	0,080

^a Wartość energii wyrażona w eV^b Ekstrapolowana wartość eksperymentalna wynosi 2,25 eV [120]^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

Choć wyniki obliczeń wielokonfiguracyjnych nie odbiegają znacząco od rezultatów uzyskanych metodami jednowyznacznikowymi, to jednak lepiej korelują z danymi eksperymentalnymi. Szczególnie blisko danych doświadczalnych leży wartość uzyskana metodą CASPT2(2;2). Różnica jest mniejsza niż 0,05 eV dla wszystkich wykorzystanych baz funkcyjnych.

Na rysunku 5.2 i 5.3 przedstawiono zmiany parametrów spektroskopowych niskoenergetycznego stanu CT w funkcji centralnego kąta ϕ , które zostały obliczone przy użyciu następujących metod: CIS, CASSCF(2;2), CASPT2(2;2) oraz TDDFT/PBE0. W przypadku funkcjonału PBE0 wykreślono parametry dla obu stanów o symetrii A. Energia wzbudzenia wyznaczona wszystkimi metodami maleje wraz ze wzrostem wartości kąta ϕ . Wyjątek stanowi wynik uzyskany przy użyciu metody CIS dla kąta $\phi = 90^\circ$, jednak należy pamiętać, że w tym przypadku struktura cząsteczki jest silnie zdeformowana i płaszczyzny pierścieni nie leżą do siebie prostopadle (porównaj rysunek 3.2). Podobne zmiany obserwujemy dla siły oscylatora uzyskanej metodami opartymi o funkcję falową. W przypadku metody TDDFT obraz jest skomplikowany. Siła oscylatora dla przejścia pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym (f_{01}) jest bardzo bliska zeru dla kątów większych niż 60° , zaś pomiędzy stanem podstawowym i drugim stanem wzbudzonym (f_{02}) osiąga maksimum dla ϕ pomiędzy 60° a 70° . Co ciekawe, zsumowanie prawdopodobieństw przejścia do obu stanów dało funkcję o kształcie przypominającym krzywą dla innych metod. Taki obraz może wskazywać na nieadekwatność teoretycznego opisu widma elektronowego badanych związków przez metodę TDDFT, w której używa się klasycznych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych.

5.3 Analiza zależności właściwości spektroskopowych i nieliniowych właściwości optycznych betainy 1

Jak już wspomniano w rozdziale 2.3.3, model dwustanowy umożliwia przybliżenie wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu z wykorzystaniem jedynie kilku parametrów spektroskopowych (energii wzbudzenia E_{gCT} , siły oscylatora f_{gCT} oraz różnicy momentu dipolowego $\Delta\mu_{CTg}$) wzbudzenia elektronowego do stanu typu CT. W przypadku wykorzystania modelu dwustanowego do oszacowania „statycznej” β , równanie 2.2 można zapisać w uproszczonej postaci:

$$\beta^{TS} \propto \frac{f_{gCT}\Delta\mu_{CTg}}{E_{gCT}^3}, \quad (5.2)$$

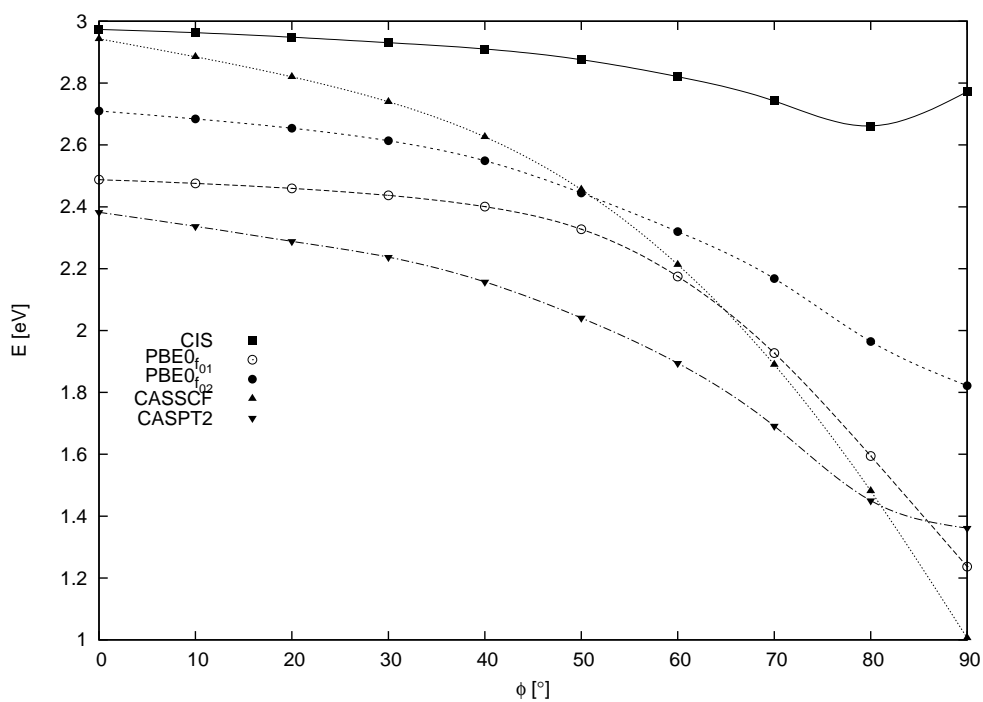
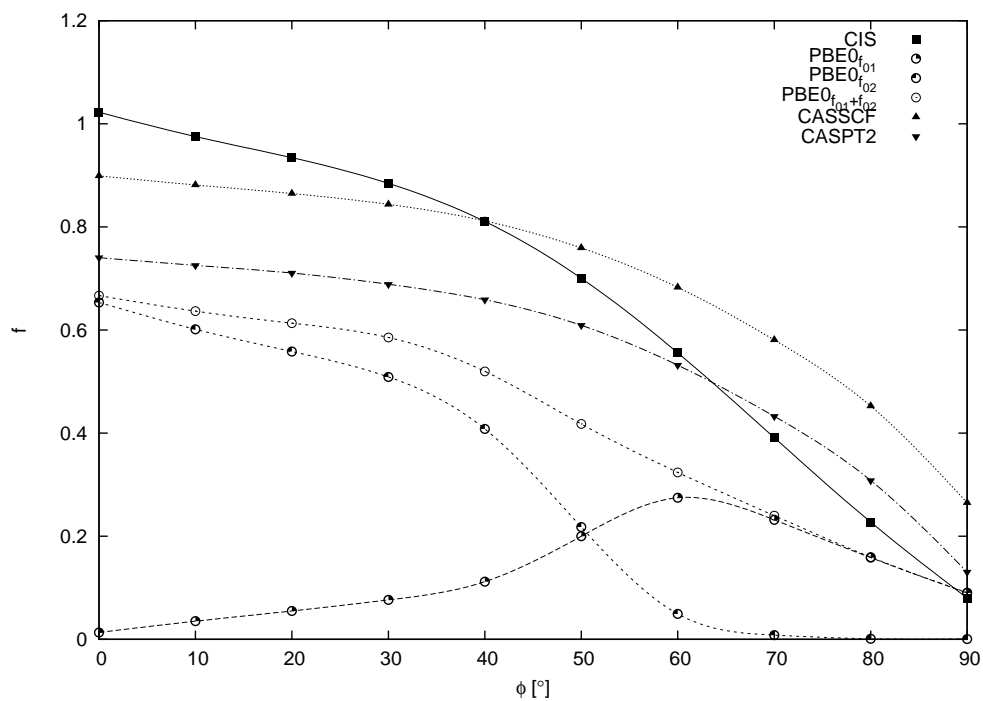
Rysunek 5.2: Wyznaczona teoretycznie zależność E (energii wzbudzenia) betainy 1 od kąta ϕ Rysunek 5.3: Wyznaczona teoretycznie zależność f (siły oscylatora) betainy 1 od kąta ϕ

Tabela 5.4: Parametry spektroskopowe oraz wartości składowej μ_x momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym stanie CT betainy 1

	$E^{a,b}$	f^c	μ_g^d	μ_{CT}^d
CIS/6-31+G(d) ^e	2,93	0,885	-14,24	-9,58
CCSD/6-31+G(d) ^e	2,44	0,695	-11,98	-8,99
PBE0/6-31+G(d) ^e	2,44	0,076	-11,24	-4,39
	2,61	0,509		-9,57
CASSCF(2,2)/ANO-S ^e	2,74	0,844	-10,62	-15,22
CASPT2(2,2)/ANO-S ^e	2,24	0,690	-10,54	-13,77
CASSCF(14;4,10)/ANO-S ^f	2,80	0,679	-7,02	-12,96
CASPT2(14;4,10)/ANO-S ^f	1,98	0,479	-7,07	-12,27

^a Wartość energii wyrażona w eV

^b Ekstrapolowana wartość eksperymentalna wynosi 2,25 eV [120]

^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

^d Moment dipolowy wyrażony w debajach

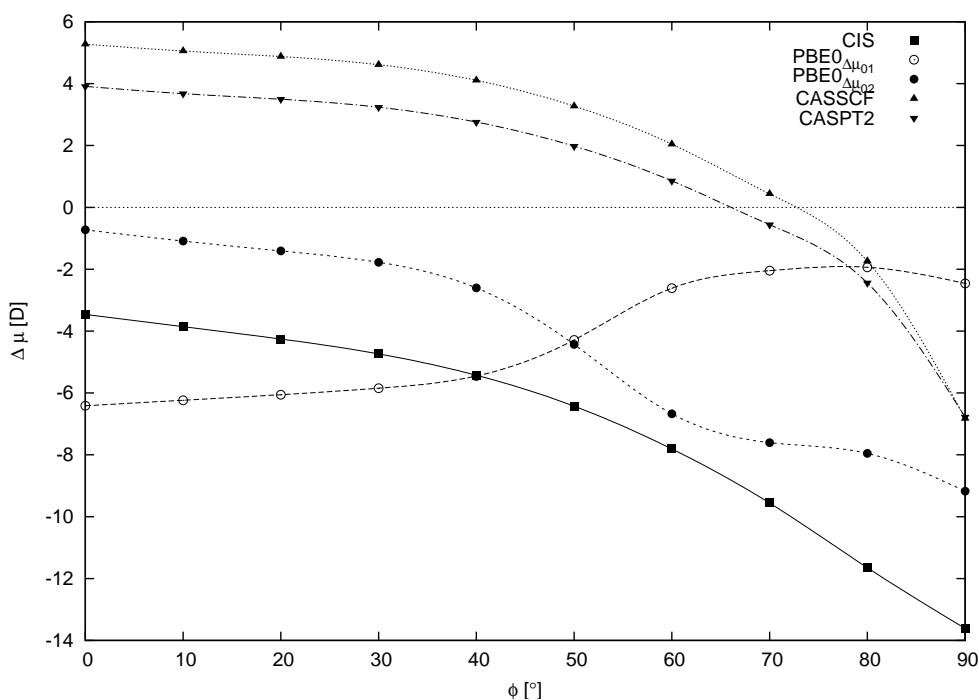
^e Obliczenia prowadzone z wykorzystaniem geometrii zoptymalizowanej przy pomocy metody MP2/6-31G(d)

^f Obliczenia prowadzone z wykorzystaniem geometrii zoptymalizowanej przy pomocy metody CASSCF(14;4,10)/ANO-S

Dane zebrane w tabelach 5.2 i 5.3 nie pozwalają wytłumaczyć znacznego spadku wartości bezwzględnej β_{xxx} po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej. Co prawda siła oscylatora maleje, jednak zmniejsza się również energia wzbudzenia, która znajduje się w mianowniku równania 2.2. Konieczne jest więc wyznaczenie różnicy momentów dipolowych pomiędzy stanem podstawowym (μ_g), a interesującym nas stanem wzbudzonym (μ_{CT}) mającym wpływ na wartości β_{xxx}^{TS} . Wszystkie parametry występujące w równaniu 2.2 uzyskane metodami CIS, CASSCF(2;2), CASPT2(2;2) i TDDFT/PBE0 zebrano w tabeli 5.4. W przypadku metod dla których implementacje w popularnych pakietach kwantowochemicznych (np. metoda TDDFT) nie pozwalają analitycznie wyznaczyć momentu dipolowego w stanie wzbudzonym, zastosowano technikę skończonego pola [169–171]. W tym ujęciu do wyznaczenia μ_{CT} potrzebne są jedynie wartości energii układu w stanie wzbudzonym (E_{CT}) dla wartości przyłożonego pola elektrycznego F i $-F$:

$$\mu_{CT} = \frac{E_{CT}(F) - E_{CT}(-F)}{-2F}. \quad (5.3)$$

W przypadku metody TDDFT/PBE0 zaprezentowano parametry obu stanów elektronowych mających niewielkie energie wzbudzenia. Duża zmiana momentu dipolowego pomiędzy stanem podstawowym a oboma badanymi stanami wzbudzonymi wskazuje, że mają one charakter CT, a uzyskane dzięki nim przybliżone wartości hiperpolaryzowalności są do siebie



Rysunek 5.4: Wyznaczona teoretycznie zależność zmiany momentu dipolowego ($\Delta\mu_{CTg}$) betainy **1** w funkcji kąta ϕ

zbliżone: $\beta_1^{TS} = 23 \times 10^{-30}$ esu, a $\beta_2^{TS} = 35 \times 10^{-30}$ esu. Stoi to w sprzeczności z podstawowym założeniem modelu dwustanowego o dominującym wkładzie do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu tylko jednego stanu o charakterze CT.

Różnica momentu dipolowego pomiędzy stanem podstawowym a stanem CT ($\Delta\mu_{CTg}$) wyznaczona metodą CIS wynosi prawie 5 D, zaś dla obliczeń CCSD jedynie 3 D. Tłumaczy to, dlaczego, pomimo obniżenia energii wzbudzenia, hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu maleje po uwzględnieniu energii korelacji elektronowej. Warto również zwrócić uwagę, że dla obu metod wartości przybliżone modelem dwustanowym są bliskie wynikom zaprezentowanym w poprzednim rozdziale — w przypadku metody CIS różnica wynosi około 30 %, zaś dla obliczeń CCSD jedynie 8 %.

Wyniki obliczeń wielokonfiguracyjnych w przestrzeni aktywnej (2;2) wskazują, iż moment dipolowy betainy **1** w pierwszym stanie wzbudzonym (μ_{CT}) jest większy o ok. 5 D od momentu dipolowego w stanie podstawowym (μ_g). Obserwacja ta pozostaje w sprzeczności z wcześniejszymi rezultatami obliczeń uzyskanymi mniej zaawansowanymi metodami, jak również danymi eksperymentalnymi, z których wynika, że $\mu_{CT} < \mu_g$. Obliczenia obiema metodami (CASSCF, CASPT2) powtórzono przy użyciu bazy ANO-S w przestrzeni aktywnej (14;4,10)

z uwzględnieniem symetrii przy wykorzystaniu geometrii uzyskanej metodą CASSCF(14;4,10). Wyniki są analogiczne, a zatem znak różnicy $\Delta\mu_{CTg}$ nie jest wynikiem wyboru zbyt małej przestrzeni aktywnej.

Jako uzupełnienie powyższych rozważań, na rysunku 5.4 przedstawiono, zmiany różnicy momentu dipolowego ($\Delta\mu_{CTg}$) w funkcji kąta ϕ . Dla metod jednowyznacznikowych różnica ta maleje wraz ze wzrostem ϕ . W przypadku metod wielokonfiguracyjnych dla kąta ϕ równego 70° następuje zmiana znaku $\Delta\mu_{CTg}$. Wskazuje to na zmianę kierunku nieliniowej odpowiedzi optycznej badanego związku.

Betaina 1 nie jest jedynym związkiem chemicznym, dla którego obraz struktury elektronicznej tak silnie zależy od wybranej metody teoretycznej. Isborn i *wsp.* zwrócili uwagę na duże różnice wartości hiperpolaryzowalności przykładowych związków o strukturze dwurodnikowej uzyskane metodami HF, MP2, TDDFT/B3LYP oraz CASSCF/CASPT2 [234]. Pokazali jednocześnie, że obliczenia wielowyznacznikowe przewidują zmianę znaku β_{xxx} w trakcie rotacji względem centralnego kąta dwuściennego.

5.4 Porównanie parametrów spektroskopowych wszystkich badanych związków

W tabeli 5.5 zebrano parametry spektroskopowe uzyskane za pomocą metod CIS, CIS(D), TDDFT (funkcjonał PBE0) oraz CASSCF i CASPT2 dla wszystkich badanych związków. Na poziomie metody CIS obraz struktury elektronicznej betain jest dość jednorodny: w każdej z badanych cząsteczek występuje silny, niskoenergetyczny stan wzbudzony, którego moment dipolowy różni się znacznie od wartości μ dla stanu podstawowego. Wyjątek stanowi betaina 2. Energia wzbudzenia oraz zmiana momentu dipolowego nie odbiegają od wyników dla pozostałych betain, jednak siła oscylatora jest o rząd niższa, niż dla innych badanych związków. Warto też zwrócić uwagę na bardzo dużą wartość f_{01} w betainie 4.

Zastosowanie poprawki perturbacyjnej pozwalającej na uwzględnienie energii korelacji elektronicznej w metodzie CIS(D) komplikuje ten obraz. Energia wzbudzenia maleje w porównaniu z wynikami uzyskanymi metodą CIS dla wszystkich badanych związków, ale wartość tej zmiany jest bardzo różna. Najbardziej zmienia się położenie pasm w betainie 2, np. S_1 przesuwają się aż w zakres światła podczerwonego ($1,0 \text{ eV} \approx 1240 \text{ nm}$). Także w betainie 4 widoczne

Tabela 5.5: Wyznaczone teoretycznie parametry spektroskopowe elektronowych niskonergetycznych stanów wzbudzonych wszystkich badanych związków

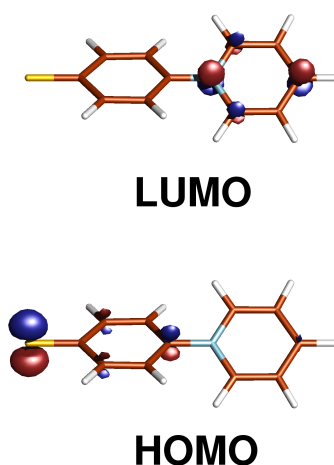
	CIS ^a			CIS(D) ^a		PBE0 ^a			CASSCF(2;2) ^b			CASPT2(2;2) ^b			
	E ^c	<i>f</i> ^d	μ^e	E ^c	<i>f</i> ^d	E ^c	<i>f</i> ^d	μ^e	E ^c	<i>f</i> ^d	μ^e	E ^c	<i>f</i> ^d	μ^e	
betaina 1 ^f	S ₀		-14,33					-11,24			-10,62			-10,54	
	S ₁	2,93	0,885	-9,58	2,06	0,623	2,44	0,076	-4,39	2,74	0,844	-15,22	2,24	0,690	-13,77
	S ₂	4,01	0,009	-5,40	2,61	0,008	2,61	0,509	-9,57	6,87	0,106	-8,89	5,70	0,088	-6,27
	S ₃	4,51	0,003	-7,82	3,87	0,004	2,73	0,004	-6,36						
betaina 2	S ₀		-15,27					-13,38			-17,12			-16,07	
	S ₁	2,89	0,032	-1,38	1,00	0,011	0,72	0,011	-5,74	1,25	0,100	-2,69	1,58	0,126	-1,73
	S ₂	4,13	0,013	-1,40	2,15	0,007	1,44	0,062	-2,72	8,13	0,019	14,99	6,42	0,080	1,95
	S ₃	4,52	0,002	-6,29	3,44	0,001	1,55	0,005	-3,60						
betaina 3 ^g	S ₀		-7,21					-5,57			-3,15			-2,40	
	S ₁	3,45	0,342	0,48	2,04	0,202	2,17	0,108	-1,21	2,01	0,337	-0,38	2,06	0,349	0,37
	S ₂	4,77	0,002	0,89	3,26	0,002	2,86	0,062	-1,08	5,79	0,008	15,46	3,64	0,005	13,26
	S ₃	5,11	0,008	-3,68	4,11	0,010	2,94	0,008	1,07						
betaina 4	S ₀		-17,58					-12,56			-11,51			-11,41	
	S ₁	2,65	1,063	-10,90	1,39	0,558	1,42	0,000	-6,21	2,42	1,004	-16,34	2,01	0,938	-14,28
	S ₂	3,32	0,002	-3,58	1,29	0,001	2,26	0,685	-12,56	6,52	0,115	13,14	4,78	0,084	8,72
	S ₃	3,90	0,005	-5,55	2,24	0,003	2,44	0,003	-7,16						

^a Obliczenia prowadzone w bazie 6-31+G(d)^b Obliczenia prowadzone w bazie ANO-S^c Wartość energii wyrażona w eV^d Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową^e Moment dipolowy wyrażony w debajach^f Ekstrapolowana wartość eksperymentalna E dla betainy 1 wynosi 2,25 eV [31]^g Ekstrapolowana wartość eksperymentalna E dla betainy 3 wynosi 2,29 eV [120]

jest przemieszczenie pasma S_1 w zakres bliskiej podczerwieni. Ponadto uwzględnienie energii korelacji elektronowej powoduje, że zmienia się kolejność stanów wzbudzonych.

Energie wzbudzenia E_{01} , uzyskane za pomocą funkcjonału PBE0, są dla betain 2 i 3 zbliżone do danych CIS(D). Ponadto wyniki obliczeń TDDFT dla tych związków wskazują na istnienie dwóch niskoenergetycznych stanów o zbliżonych wartościach momentu dipolowego, podobnie jak w przypadku obliczeń dla betainy 1. Jednak różnica energii pomiędzy pierwszym i drugim stanem wzbudzonym betainy 2 i 3 jest większa (około 0,6 eV) niż dla betainy 1 (0,17 eV). W przypadku ostatniej z badanych betain (betaina 4) kolejność stanów wyznaczona funkcjonałem PBE0 okazała się taka sama jak na poziomie CIS(D); S_2 jest stanem o dużej sile oscylatora, jednak wartość momentu dipolowego nie zmienia się w czasie wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_2$. Trudno więc mówić o charakterze CT tego wzbudzenia, choć jak widać na rysunku 5.5, biorąc pod uwagę model orbitalny, zdominowane jest ono przez przejście HOMO \rightarrow LUMO w czasie którego następuje przesunięcie gęstości elektronowej z części tiofenowej do pirydynowej.

Energia wzbudzenia, uzyskana przy pomocy metody CASSCF(2;2), dla wszystkich badanych związków jest zbliżona do wartości obliczonej przy użyciu funkcjonału PBE0. Siła oscylatora otrzymana tą samą metodą jest bliska danym CIS, choć w przypadku betainy 2 niewielki wzrost (0,068) oznacza, że f jest aż trzykrotnie większa dla metody wielokonfiguracyjnej. Uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronowej powoduje różne zmiany energii wzbudzenia badanych związków: w przypadku betainy 4, podobnie jak dla opisaney wcześniej betainy 1,



Rysunek 5.5: Orbitale graniczne betainy 4 wyznaczone metodą TDDFT/PBE0/6-31+G(d)

jej wartość maleje. Dla pozostałych dwóch związków energia wzbudzenia wzrasta, jednak jest to zmiana niewielka (0,04 eV).

Warto też zwrócić uwagę, że $\Delta\mu_{CTg}$ ma różny znak dla badanych związków. Dla betainy **2** oraz **3**, moment dipolowy w stanie CT był mniejszy niż w stanie podstawowym, tak jak dla metod jednowyznacznikowych. Moment dipolowy betainy **4** rośnie w trakcie wzbudzenia, czyli $\Delta\mu_{CTg}$ ma taki sam znak jak w betainie **1**.

W przypadku betainy **3** omówione powyżej wartości energii pobudzenia można porównać z danymi eksperymentalnymi. Bazując na wynikach dla siedmiu niepolarnych rozpuszczalników, González i *wsp.* oszacowali wartość energii wzbudzenia do stanu CT w fazie gazowej na 2,29 eV z błędem wynoszącym 0,16 eV [31]. Podobnie jak w przypadku betainy **1** metoda CIS znacznie (1,2 eV) przeszacowuje energię wzbudzenia. Uwzględnienie efektu korelacji elektronowej znacząco poprawia otrzymane wyniki. Wartości otrzymane pozostałymi metodami nie odbiegają więcej niż 0,3 eV od danych eksperymentalnych, zaś najmniejsza różnica występuje dla metody TDDFT/PBE0 i jest mniejsza niż oszacowana wartość błędu.

W przypadku pochodnych benzenu przyjmuje się, że o ile struktura geometryczna i inne właściwości stanu podstawowego są bardzo podobne dla izomerów *para* i *orto* a odmienne dla izomeru *meta*, to właściwości fotofizyczne izomeru *orto* są bliższe *meta* niż *para* [235]. W poprzednich rozdziałach pokazano, że ta reguła obowiązuje również dla izomerów 1-pirydyniofenolanu, tj. *para* (betaina **1**) i *orto* (betaina **3**) mają podobne parametry geometryczne, a *meta* (betaina **2**) i *orto* wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. W przypadku właściwości spektroskopowych widać raczej podobieństwo pomiędzy izomerami *para* i *orto*, niż pomiędzy *meta* i *orto*. Jednak 1-pirydiniofenolan, nie jest prostą pochodną benzenu i jego struktura elektronowa zależy silnie od czynników innych niż miejsce przyłączenia podstawnika O^- . Wspominano już wielokrotnie o silnej zależności właściwości elektrycznych od kąta ϕ , którego wartość jest o 10° większa dla betainy **2** niż dla pozostałych dwóch izomerów.¹¹ wodorowych pomiędzy atomem tlenu a jednym z atomów wodoru z pierścienia pirydiniowego.

¹¹Ta różnica wynika między innymi z położenia atomu tlenu w fenolu.

5.5 Efekty rozpuszczalnikowe w widmie betainy 1

W tabeli 5.6 porównano parametry spektroskopowe wyznaczone metodami CIS, TDDFT/PBE0, CASSCF(2;2) i CASPT2(2;2) w próżni oraz wodzie. Obliczenia prowadzono z użyciem geometrii otrzymanej w fazie gazowej, obrazują więc „czysty” efekt rozpuszczalnika, nie uwzględniający w widmie zmian wywołanych relaksacją geometrii w rozpuszczalniku. Można z nich wyciągnąć kilka ciekawych wniosków. Jak wspomniano, metody wielokonfiguracyjne przewidują, że w fazie gazowej wzbudzenie do pierwszego stanu elektronowego powoduje wzrost wartości momentu dipolowego. W wodzie μ_g jest o około 80 % wyższy, niż w fazie gazowej; z drugiej strony, μ_{CT} niewiele wzrasta (CASSCF(2;2)) lub nawet maleje (CASPT2(2;2)). A zatem zmiana momentu dipolowego w czasie wzbudzenia okazuje się zgodna z wcześniejszymi oszacowaniami teoretycznymi oraz danymi eksperymentalnymi [2, 3, 18, 29, 30, 91, 93, 121]. Ponadto uwzględnienie wpływu polarnego rozpuszczalnika powoduje, że w widmie wyznaczonym metodą TDDFT/PBE0 nie pojawia się słabsze z dwóch niskoenergetycznych stanów CT.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono obliczenia uwzględniające wpływ rozpuszczalnika na właściwości spektroskopowe betainy 1 bazując na równowagowej geometrii zoptymalizowanej w otoczeniu dielektrycznym. Wartości otrzymane przy pomocy metody CIS i TDDFT/PBE0 zebrano w tabeli 5.7. W tabeli tej, jak również w kolejnej (5.8), pominięto wyniki uzyskane przy pomocy metody TDDFT i funkcjonału B3LYP. Wszystkie parametry zmieniają się zdecydowanie szybciej dla małych ($\epsilon < 20$), niż dla średnich i dużych wartości przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika. Zmiany siły oscylatora betainy 1 otrzymane za pomocą

Tabela 5.6: Porównanie parametrów spektroskopowych betainy 1 wyznaczonych w fazie gazowej i wodnym rozpuszczalniku^a

	próżnia				woda			
	E ^b	f ^c	μ_g^d	μ_e^d	E ^b	f ^c	μ_g^d	μ_e^d
PBE0 ^{e,f}	2,44	0,076	-11,24	-4,39	2,61	0,509	-19,70	-5,07
	2,67	0,583		-9,57				
CASSCF ^g	2,74	0,844	-10,62	-15,22	3,30	0,967	-20,89	-17,56
CASPT2 ^g	2,24	0,689	-10,54	-13,77	2,52	0,593	-20,17	-14,56

^a We wszystkich obliczeniach użyto geometrii zoptymalizowane w fazie gazowej przy użyciu metody 6-31G(d).

^b Wartość energii w eV

^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

^d Moment dipolowy wyrażony w debajach

^e Obliczenia prowadzone w bazie 6-31+G(d)

^f Dla funkcjonału PBE0 zaprezentowano dwa stany dla obliczeń w fazie gazowej i jeden w rozpuszczalniku

^g Obliczenia prowadzone w bazie ANO-S

metody CIS znacząco się różnią od wcześniejszych wyników dla większej betainy 7. Obliczenia Jasienia i *wsp.* pokazały, że f_{gCT} betainy 7 niewiele zmienia się w funkcji ϵ [93].

Energie wzbudzenia dla trzech najbardziej polarnych rozpuszczalników można porównać z danymi eksperymentalnymi, które wynoszą odpowiednio: 2,67, 3,15 i 3,40 eV w acetonitrylu, metanolu i wodzie. Zgodnie z oczekiwaniami energia wzbudzenia wyznaczona przy pomocy metody CIS okazuje się mocno zawyżona dla wszystkich rozpuszczalników, np. dla wspomnianego acetonitrylu o ponad 1,8 eV. Pomimo że metoda CIS znacząco przeszacowuje energie wzbudzenia, to bardzo dobrze opisuje przesunięcie solwatochromowe: różnica energii wzbudzenia w fazie gazowej i wodzie wynosi 1,5 eV. Wynik ten jest bliski danym eksperymentalnym (1,15 eV). Z drugiej strony, metoda TDDFT z funkcjonałem PBE0 niedoszacowuje energie wzbudzenia, szczególnie dla rozpuszczalników tworzących wiązanie wodorowe (woda i metanol). Błąd w przypadku metanolu wynosi 0,58 eV, dla wody 0,80 eV, a dla acetonitrylu jedynie 0,11 eV. Przesunięcie solwatochromowe wyznaczone metodą TDDFT/PBE0, nawet jeżeli odrzucić wyniki z fazy gazowej i zdefiniować je jako różnicę pomiędzy rozpuszczalnikiem o największej i najmniejszej przenikalności elektrycznej, jest zbyt małe ($E = 0,31$ eV).

Tabela 5.7: Zależność właściwości spektroskopowych betainy 1 od przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika wyznaczona przy pomocy metod CIS/6-31+G(d) oraz TDDFT/PBE0/6-31+G(d)

	ϵ	CIS				PBE0 ^a	
		E ^b	f^c	μ_0	μ_1^d	E ^b	f^c
gaz ^e	1	2,94	0,816	14,99	9,18	2,61	0,501
benzen	2,25	3,27	0,697	19,83	7,43	2,29	0,562
chloroform	4,90	3,83	0,594	22,68	9,62	2,36	0,448
dichlorometan	8,39	4,04	0,582	23,68	10,99	2,46	0,414
aceton	20,70	4,34	0,529	24,57	12,01	2,53	0,347
metanol ^f	32,60	4,40	0,525	24,81	12,49	2,57	0,338
acetonitryl ^g	36,64	4,42	0,519	24,86	12,42	2,56	0,331
woda ^h	78,39	4,48	0,518	25,08	12,81	2,60	0,326

^a Parametry stanu CT o większej sile oscylatora

^b Wartość energii wyrażona w eV

^c Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarową

^d Wartość momentu dipolowego wyrażona w debajach

^e Ekstrapolowana wartość eksperymentalna wynosi 2,25 eV [120]

^f Wartość eksperymentalna wynosi 2,67 eV [31]

^g Wartość eksperymentalna wynosi 3,15 eV [31]

^h Wartość eksperymentalna wynosi 3,60 eV [31]

Tabela 5.8: Parametry spektroskopowe betainy **1** uzyskane przy pomocy metod CIS i TDDFT/PBE0 z bazą 6-31+G(d)

liczba H ₂ O	próżnia ^a				PCM ^b			
	CIS		PBE0		CIS		PBE0	
	E ^{c,d,e}	f ^f	E ^{c,d,e}	f ^f	E ^{c,d,e}	f ^f	E ^{c,d,e}	f ^f
0	2,91	0,835	2,56	0,494	3,74	0,726	2,64	0,558
1	3,00	0,749	2,47	0,464	3,93	0,684	2,69	0,517
2	3,15	0,655	2,42	0,469	4,28	0,641	2,74	0,465
4	3,66	0,278	2,03	0,207	4,70	0,335	2,65	0,195

^a Obliczenia prowadzone dla układów w fazie gazowej

^b Obliczenia prowadzone dla układów otoczonego ciągłym rozpuszczalnikiem

^c Wartości energii wzbudzenia wyrażone w eV

^d Ekstrapolowana wartość eksperymentalna energii wzbudzenia w fazie gazowej wynosi 2,25 eV [120]

^e Eksperymentalna wartość energii wzbudzenia w wodzie wynosi 3,40 eV [31]

^f Siła oscylatora jest wielkością bezwymiarą

W tabeli 5.8 zebrano wyniki pozwalające przeanalizować wpływ oddziaływań specyficznych pomiędzy betainą a polarnym rozpuszczalnikiem jakim jest woda. Obliczenia prowadzono w dwóch seriach, z których jedna uwzględnia wpływ ciągłego rozpuszczalnika. Wyznaczona przy pomocy metody CIS energia wzbudzenia rośnie, zaś prawdopodobieństwo wzbudzenia do stanu CT maleje wraz z dodawaniem do układu kolejnych cząsteczek wody dla obu serii. Szczególnie duże zmiany widać pomiędzy układem z dwoma i czterema cząsteczkami wody np. siła oscylatora dla obu metod istotnie się zmniejsza. Bardziej skomplikowany obraz otrzymuje się stosując metodę TDDFT/PBE0. Energia wzbudzenia do stanu CT niewiele zmienia się wraz z dodawaniem kolejnych cząsteczek wody dla serii obliczeń metodą PCM i maleje dla obliczeń nie uwzględniających ciągłego rozpuszczalnika.

Najbliższe danym eksperymentalnym są wyniki dla układu składającego się z betainy **1** i dwóch oraz czterech cząsteczek wody uzyskane metodą CIS bez uwzględnienia ciągłego rozpuszczalnika. Obliczenia metodą TDDFT/PBE0 prowadzą do energii leżących zdecydowanie poniżej odpowiednich wartości eksperymentalnych.

5.6 Podsumowanie

Przedstawione rezultaty jednoznacznie pokazują, iż analiza właściwości badanych układów stanowi duże wyzwanie dla współczesnych metod obliczeniowych chemii kwantowej.

Aby uzyskać poprawne wartości parametrów spektroskopowych, konieczne jest uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronowej, która, jak w przypadku innych związków organicznych, znacznie obniża energię wzbudzenia. Jednakże wykorzystanie metody TDDFT i popularnych funkcjonałów PBE0 i B3LYP dla betainy **1** w fazie gazowej, prowadzi do pojawienia się w niskoenergetycznej części widma elektronowego dwóch stanów CT o zbliżonych energiach wzbudzenia. Z drugiej strony, kolejność stanów jest poprawna dla funkcjonału CAM-B3LYP. Stan o niższej energii nie pojawia się również po uwzględnieniu w obliczeniach efektu rozpuszczalnikowego. Jeszcze wyraźniejsze rozszczepienie stanu CT uwidacznia się w obliczeniach metodą CC2. Porównanie danych dla CC2 i CCSD wskazuje, że potencjalną przyczyną pojawienia się dwóch a nie jednego stanu CT może być przeszacowanie znaczenia wzbudzeń podwójnych w pierwszej z wymienionych metod.

Warto również zwrócić uwagę, że choć metoda CIS zdecydowanie zawyża energię wzbudzenia, to w sposób poprawny, zdecydowanie lepiej niż metoda TDDFT/PBE0, opisuje przesunięcie solwatochromowe.

Wyniki obliczeń wykonane metodami wielowyznacznikowymi wskazują na niewielkie zmiany energii wzbudzenia i siłę oscylatora dla przejścia do stanu CT. Z drugiej strony zarówno na poziomie CASSCF, jak i CASPT2, wartość momentu dipolowego wzrosła w trakcie wzbudzenia. Taki sam efekt stwierdzono dla betainy **4**, drugiego związku podstawionego heteroatomem w pozycji *para*. Jest to niezgodne nie tylko z danymi dla innych stosowanych metod, ale również ze wszystkimi danymi literaturowymi. Należy jednak pamiętać, że dla obliczeń uwzględniających wpływ polarnego rozpuszczalnika, zmiana momentu dipolowego zgadzała się z wcześniejszymi przewidywaniami.

Rozdział 6

Uwagi końcowe

Głównym celem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie był opis struktury elektronowej związków będących prostymi pochodnymi betainy Reichardta. Z uwagi na silną zależność właściwości elektrycznych od geometrii w rozdziale 3 opisano strukturę geometryczną badanych związków. Jak w przypadku innych związków aromatycznych, geometrie izomerów *para* i *orto* różnią się istotnie od struktury izomeru *meta*. Warto też podkreślić, że podstawienie atomu tlenu (betaina 1) atomem siarki (betaina 4) w niewielkim stopniu wpłynęło na parametry geometryczne. W rozdziale 3 pokazano również, że z jednej strony parametry geometryczne betainy 1 słabo zależą od wyboru bazy funkcyjnej, z drugiej uwzględnienie energii korelacji elektronowej w sposób znaczący zmienia geometrię optymalną, bariery rotacji oraz krzywe energii potencjalnej badanych związków.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki obliczeń hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Przeprowadzone badania potwierdziły wcześniejsze sugestie, że zmieniając wartości dwuściennego kąta ϕ można kilkukrotnie zwiększyć nieliniową odpowiedź barwników betainowych. Szczególnie duże zmiany widoczne były dla betain 1 oraz 4. Rezultaty te mogą stanowić istotny krok na drodze racjonalnego projektowania cząsteczek o pożądanym nieliniowym właściwościach optycznych. Inne bardzo ciekawe obserwacje przyniosło porównanie wartości parametru dobroci (F_0) badanych betain i innych związków o wysokiej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Okazuje się, że F_0 dla wszystkich badanych betain ma dużą wartość, a w przypadku betainy 4 jest nawet kilkukrotnie większy niż w porównaniu do innych związków posiadających dużą wartość hiperpolaryzowalności. W ramach programu badań przeprowadzono również analizę dyspersji hiperpolaryzowalności.

Hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu badanych betain słabo zależy od bazy funkcyjnej, o ile włączono do niej funkcje dyfuzyjne i polaryzacyjne na atomach bloku *p*. Z drugiej strony, wartość β_{xxx} wszystkich badanych związków znacząco zmieniła się po uwzględnieniu

energii korelacji elektronowej. Betaina **1** to jeden z niewielu związków organicznych, dla którego elektronowa część β wyznaczona przy pomocy metod uwzględniających energię korelacji elektronowej jest niższa niż dla obliczeń metodą HF. Należy też zaznaczyć, że część wibracyjna hiperpolaryzowalności betainy **1** zmienia nie tylko wartość, ale i znak po uwzględnieniu w obliczeniach energii korelacji elektronowej.

W rozdziale 5 przedstawiono obliczone parametry spektroskopowe. Uzyskany obraz widma elektronowego nie jest jednorodny, a część metod prowadzi do niespodziewanych rezultatów. Korzystanie z metody CC2 oraz TDDFT z funkcjonalami PBE0 i B3LYP powoduje, że w widmie betainy **1** w fazie gazowej występują dwa, a nie jeden, stany wzbudzone o charakterze CT. Metody wielokonfiguracyjne przewidują zaś, że wartość momentu dipolowego maleje, a nie rośnie w trakcie wzbudzenia do stanu CT. Wyniki najbliższe oszacowaniom bazującym na wcześniejszych rezultatach teoretycznych i eksperymentalnych otrzymano stosując metodę CCSD oraz TDDFT z funkcjonalami CAM-B3LYP. Warto też zwrócić uwagę na widmo betainy **2**, które zasadniczo odbiega od wyników uzyskanych dla pozostałych związków. Podobnie jak w przypadku właściwości NLO, konieczne do uzyskania poprawnych wyników jest uwzględnienie korelacji elektronowej oraz funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych bloku p .

W poszczególnych rozdziałach opisano również wpływ rozpuszczalnika na właściwości betainy **1**. Uwzględnienie polarnego rozpuszczalnika powoduje, że z widma wyznaczonego metodą TDDFT znika jeden z dwóch niskoleżących stanów CT. Co istotne, znak różnicy wartości momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym stanie CT, wyznaczony metodami wielokonfiguracyjnymi jest zgodny z przewidywaniami opartymi na wcześniejszych wynikach teoretycznych i eksperymentalnych. Warto zauważyć, że metoda CIS, która w sposób zdecydowany zawyża wartość energii wzbudzenia, poprawnie opisuje przesunięcie solwatochromowe niskoleżącego pasma CT. Inną ciekawą obserwacją jest fakt, że choć otoczenie znacząco zmniejsza nieliniową odpowiedź optyczną, parametr dobroci F_0 betainy **1** pozostaje wielkością znaczącą.

Prowadzone badania miały również na celu określenie zestawu metod i baz funkcyjnych, które mogą być wykorzystywane w ilościowych i jakościowych badaniach struktury elektronowej szerokiej grupy związków chemicznych jakimi są barwniki betainowe. Z pewnością na każdym etapie obliczeń konieczne jest uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronowej. W trakcie optymalizacji geometrii, szczególnie jeżeli otrzymane struktury mają być wykorzystane do

analizy oddziaływań, należy skorzystać z metody MP2, a nie DFT/B3LYP. W przypadku badań, zarówno właściwości spektroskopowych jak i nieliniowych właściwości optycznych, wyniki najbliższe oczekiwaniom uzyskano stosując metodę CCSD. Warto też zwrócić uwagę na zbliżone do danych eksperymentalnych parametry spektroskopowe otrzymane przy użyciu metody TDDFT z funkcjonałem CAM-B3LYP. Wybór bazy ma znaczenie drugorzędne, dlatego proces optymalizacji geometrii prowadzić można z użyciem stosunkowo niewielkiej bazy 6-31G(d). W przypadku właściwości elektrycznych niezbędne jest uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych na atomach bloku *p*. Dalsze rozszerzenie bazy w niewielkim stopniu wpłynęło na uzyskane wyniki, dlatego baza 6-31+G(d) wydaje się rozsądnym kompromisem pomiędzy kosztem a jakością uzyskanych wyników.

Zaprezentowane wyniki przekonują, iż barwniki betainowe, a szczególnie betaina **1**, to związki stanowiące ciągłe wyzwanie dla chemików teoretyków. Omówione rezultaty mogą stanowić bazę dla dalszych badań barwników betainowych. Szczególnie ciekawe wydaje się zastosowanie nowych implementacji metod z rodziny CC oraz metody TDDFT z nowoczesnymi funkcjonałami.

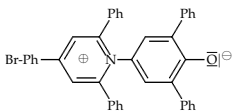
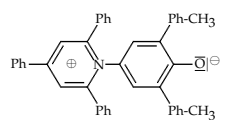
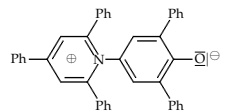
Dodatek A

Dostępne w literaturze przedmiotu wartości parametrów geometrycznych i spektroskopowych badanych związków

W poniższym dodatku zgromadzono dostępne w literaturze przedmiotu wartości parametrów geometrycznych i elektrycznych wybranych barwników betainowych. Obok związków, których strukturę elektronową zaprezentowano w niniejszej pracy, przedstawiono wyniki dla ich większych pochodnych. W przypadku danych geometrycznych wyniki obliczeń teoretycznych uzupełniono wartościami dostępnymi w bazie CSD [236].

W tabelach pominięto dane przedstawione w pracach własnych. Wyjątek stanowiły nie omawiane powyżej wartości kąta ϕ uzyskane metodą AM1 oraz wyniki dla dużych pochodnych badanych betain [237].

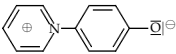
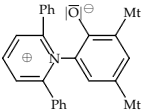
Wybrane parametry geometryczne

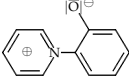
otoczenie	metoda	rok	źródło	ϕ [°]	C-N [Å]	C-O [Å]
						
kryształ	eksperyment	1969	[85]	65	1,47	1,29
						
kryształ	eksperyment	2003	[238]	55,18	1,462	1,268
						
próżnia	AM1	1991	[18]	89	1,43	1,26
	AM1	1998	[24]	~ 60		
	AM1	1999	[26]	49		
	AM1	1999	[30]	48		
	AM1	2003	[237]	47,36		
	dynamika molekularna	1999	[98]	~ 53		
	ZINDO	2006	[84]	~ 50 ¹²		
	HF/3-21G	2000	[92]	67,9		
HF/3-21G	2001	[93]	65,6	1,466	1,250	

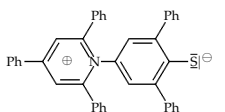
¹²oszacowanie z wykresu

otoczenie	metoda	rok	źródło	ϕ [°]	C-N [Å]	C-O [Å]
	HF/6-31G(d)	2003	[237]	69,23		
	B3LYP/6-31G(d)	2003	[237]	54,46		
heksan	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=2$)	2001	[93]	66,5	1,467	1,254
cycloheksan	ZINDO (PCM $\epsilon=2,023$)	2006	[84]	$\sim 60^{12}$		
tetrahydrofuran	ZINDO (PCM $\epsilon=7,38$)	2006	[84]	$\sim 60^{12}$		
etanol	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=24$)	2001	[93]	67,7	1,468	1,259
	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=24$ betaina·C ₂ H ₅ OH)	2001	[93]		1,468	1,277
metanol	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=33$)	2001	[93]	67,8	1,467	1,259
	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=33$ betaina·CH ₃ OH)	2001	[93]		1,468	1,278
acetonitryl	ZINDO (PCM $\epsilon=36,64$)	2006	[84]	$\sim 72^{12}$		
woda	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=79$)	2001	[93]	67,8	1,468	1,230
	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=79$ betaina·3H ₂ O)	2001	[93]		1,468	1,273
	ONIOM (B3LYP/6-31+G(d,p),AM1)betaina·2H ₂ O	2006	[84]	55		

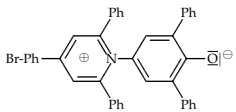
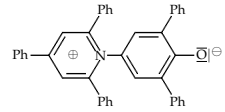
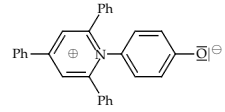
kryształ	eksperyment (betaina·5,78H ₂ O)	2001	[86]	60,0(2)	1,446(4)	1,311(5)
	eksperyment (betaina·C ₂₉ H ₂₂ NO ⁺ ·C ₇ H ₇ O ₃ S ⁻ ·2H ₂ O)	2001	[87]	66,43	1,446	1,323
próżnia	AM1	2002	[33]	44,2	1,399	1,248
	PM3	2002	[33]	43,6	1,395	1,228
woda	AM1 (COSMO $\epsilon=80,1$)	2002	[33]	82,3	1,438	1,279
	PM3 (COSMO $\epsilon=80,1$)	2002	[33]	81,5	1,452	1,290

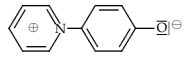
otoczenie	metoda	rok	źródło	ϕ [°]	C-N [Å]	C-O [Å]
próżnia	AM1	1998	[24]	~ 25		
						
kryształ	eksperyment (betaina·H ₃ PO ₄ ·2H ₂ O)	2006	[88]	37,75(4)	1,447(2)	1,453(2)
	eksperyment (betaina·HCl·H ₂ O)	2006	[88]	42,26(4)	1,453(2)	1,356(2)
	eksperyment (betaina·2H ₂ O)	2006	[88]	47,26(4)	1,453(2)	1,320(2)
próżnia	AM1	1998	[24]	~ 25		
	AM1	1999	[26]	25		
	AM1	2003	[237]	25,32		
	HF/6-31G(d)	2000	[92]	42	1,424	1,219
	HF/DZP	2001	[32]	39,91	1,429	1,222
	CASSCF(11,12)	2001	[32]	40,72	1,424	1,228
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1999	[83]	30,4	1,406	1,248
	MP2/DZP//RHB/DZP	2001	[32]	~ 30 ¹²		
acetonitryl	HF/DZP (RISM)	2001	[32]	45,56	1,245	
woda	HF/DZP (RISM)	2001	[32]	46,79	1,448	1,308
						
kryształ	eksperyment	1989	[17]	90	1,47	1,29
próżnia	AM1	2003	[237]	89,18		
próżnia	HF/6-31G(d)	2003	[237]	89,92		
próżnia	B3LYP/6-31G(d)	2003	[237]	87,02		

otoczenie	metoda	rok	źródło	ϕ [°]	C-N [Å]	C-O [Å]
						
próżnia	AM1	1999	[31]	31,1	1,406	1,257
	AM1	2003	[237]	31,50		
	AM1	2004	[94]	30,8		
	HF/6-311G	1999	[31]	44,0	1,451	1,280
	B3LYP/6-311G	1999	[31]	27,0	1,431	1,293
	B3LYP/6-311G(d)	2004	[94]	31,5		
	MP2/6-31G	2004	[34]	~ 30		
benzen	AM1 (PCM $\epsilon=2,25$)	2004	[94]	34,0		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=2,25$)	2004	[94]	35,8		
chloroform	AM1 (PCM $\epsilon=4,90$)	2004	[94]	36,2		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=4,90$)	2004	[94]	38,8		
chlorek metylenu	AM1 (PCM $\epsilon=8,39$)	2004	[94]	37,3		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=8,39$)	2004	[94]	40,3		
aceton	AM1 (PCM $\epsilon=20,7$)	2004	[94]	38,1		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=20,7$)	2004	[94]	42,2		
acetonitryl	AM1 (PCM $\epsilon=36,64$)	2004	[94]	38,3		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=36,64$)	2004	[94]	42,7		
metanol	AM1 (PCM $\epsilon=32,6$)	2004	[94]	38,3		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=32,6$)	2004	[94]	41,8		
woda	MP2/6-31G (PCM $\epsilon=78,39$)	2004	[34]	~ 70		
	AM1 (PCM $\epsilon=78,39$)	2004	[94]	38,7		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=78,39$)	2004	[94]	42,7		
	B3LYP/6-311G(d) (PCM $\epsilon=78,39$ betaina·H ₂ O)	2004	[94]	48,3		

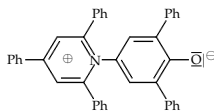
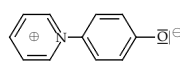
otoczenie	metoda	rok	źródło	ϕ [°]	C-N [Å]	C-O [Å]
próżnia		2003	[237]	49,70		
		2003	[237]	72,09		
		2003	[237]	55,55		
próżnia	AM1	2003	[237]	25,65		

Długość wiązania wodorowego

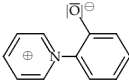
otoczenie	metoda	rok	źródło	O-H [Å]	O-O [Å]
					
kryształ	eksperyment	1969	[85]		2,71
					
etanol	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=24$)	2001	[93]	1,682	2,65
metanol	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=33$)	2001	[93]	1,688	2,66
woda	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=79$)	2001	[93]	1,757	2,72
	ONIOM (B3LYP/6-31+G(d,p),AM1) betaina·2H ₂ O	2006	[84]	1,82	
					
kryształ	eksperyment	2001	[86]		2,802(10)/2,822(6)
woda	PM3 (COSMO $\epsilon = 80.1$)	2002	[33]	1,762	

otoczenie	metoda	rok	źródło	O-H [Å]	O-O [Å]
					
kryształ	eksperyment (betaina·HCl·H ₂ O)	2006	[88]	1,74(3)	2,662(2)
	eksperyment (betaina·2H ₂ O)	2006	[88]	1,99(2)/1,95(2)	2,888(1)/2.815(1)

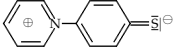
Parametry spektroskopowe

otoczenie	metoda	rok	źródło	E [eV]	E [cm ⁻¹]	λ [nm]	f
		1994	[90] ¹³	1,4072	11350	881	0,398
		1997	[29]	1,4065	11344	882	0,317
próżnia	ZINDO/S	1994	[90] ¹³	1,4072	11350	881	0,398
	GRINDOL	1997	[29]	1,4065	11344	882	0,317
czterchlorek węgla	ZINDO/S (SCRF ε=1,238)	1994	[90]	1,4006	11297	885	
benzen	ZINDO/S (SCRF ε=1,284)	1994	[90]	1,4237	11483	870	
heksan	ZINDO/S (SCRF ε=1,890)	1994	[90]	1,3700	11050	905	
1,4-dioksan	ZINDO/S (SCRF ε=2,209)	1994	[90]	1,3925	11231	891	0,228
chloroform	ZINDO/S (SCRF ε=4,806)	1994	[90]	1,4888	12008	833	
	ZINDO/S (SCRF ε=4,806 betain·4CHCl ₃)	1994	[90]	1,6806	13555	738	0,013
metanol	ZINDO/S (SCRF ε=32,63)	1994	[90]	1,5183	12246	816	
	ZINDO/S (SCRF ε=32,63)betain·4CH ₃ OH	1994	[90]	2,3894	19272	519	0,134
acetonitryl	ZINDO/S (SCRF ε=35,94)	1994	[90]	1,5903	12831	779	
woda	ZINDO/S (SCRF ε=78,54)	1994	[90]	1,5337	12370	809	
	ZINDO/S (SCRF ε=78,54)betain·4H ₂ O	1994	[90]	2,7369	22790	453	0,036
	GRINDOL (LD/MC)	1997	[29]	2,5417	20500	488	0,025
próżnia		1999	[83]	2,1325	17200	581	0,32
		1999	[83]	2,0333	16400	610	0,89

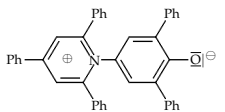
¹³wartości średnie z danych dla konformerów A i B

otoczenie	metoda	rok	źródło	E [eV]	E [cm ⁻¹]	λ [nm]	f
	CNDOL/22	1999	[83]	1,7978	14500	690	0,13
	CIS/6-31+G(d,p)	1999	[83]	2,9260	23600	424	0,81
	B3LYP/6-31+G(d,p) ¹⁴	1999	[83]	2,2441	18100	552	
	B3LYP/6-31+G(d)	2001	[120]	2,4950	20123	497	0,52
							
próżnia	ZINDO	2004	[94]	1,83	14759	678	
	INDO/CIS	2004	[34]	1,936	15612	641	
	B3LYP/6-311G(d)	2004	[94]	2,08	16776	596	
benzen	AM1/CI (COSMO ε=2,28)	1999	[31]	2,371	19123	523	
	ZINDO (PCM ε=2,25)	2004	[94]	2,03	16373	611	
	B3LYP/6-311G (SCRF ε=2,28) ¹⁴	1999	[31]	2,530	20405	490	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=2,25)	2004	[94]	2,06	16615	602	
chlorek metylenu	AM1/CI (COSMO ε=4,81)	1999	[31]	2,579	20801	481	
	ZINDO (PCM ε=4,90)	2004	[94]	2,33	18792	532	
	B3LYP/6-311G (SCRF ε=4,81) ¹⁴	1999	[31]	2,594	20922	478	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=4,90)	2004	[94]	2,14	17260	579	
chlorek metylenu	AM1/CI (COSMO ε=8,93)	1999	[31]	2,719	21930	456	
	ZINDO (PCM ε=8,39)	2004	[94]	2,49	20083	498	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=8,39)	2004	[94]	2,19	17663	566	
aceton	AM1/CI (COSMO ε= 21,01) ¹⁴	1999	[31]	2,835	22865	437	
	ZINDO (PCM ε=20,7)	2004	[94]	2,60	20790	478	
	B3LYP/6-311G (COSMO ε= 21,01)	1999	[31]	2,661	21462	466	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=20,7)	2004	[94]	2,22	17905	559	
metanol	ZINDO (PCM ε=32,6)	2004	[94]	2,64	21293	470	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=32,6)	2004	[94]	2,24	18066	554	

¹⁴różnica energii HOMO-LUMO

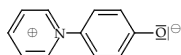
otoczenie	metoda	rok	źródło	E [eV]	E [cm ⁻¹]	λ [nm]	f
acetonitryl	AM1/CI (SCRF ε= 36,64)	1999	[31]	2,875	23188	431	
	ZINDO (PCM ε=36,64)	2004	[94]	2,65	21373	468	
	B3LYP/6-311G (SCRF ε= 36,64) ¹⁴	1999	[31]	2,675	21575	464	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=36,64)	2004	[94]	2,24	18066	554	
woda	ZINDO (PCM ε=78,39)	2004	[94]	2,69	21696	461	
	ZINDO (PCM ε=78,39 betaina·H ₂ O)	2004	[94]	2,89	23309	429	
	INDO/CIS (Monte-Carlo)	2004	[34]	2,309	18624	537	
	B3LYP/6-311G(d) (PCM ε=78,39)	2004	[94]	2,25	18147	551	
							
próżnia	B3LYP/6-31+G(d)	2001	[120]	2,1233	17125	584	0,61

Wartość momentu dipolowego

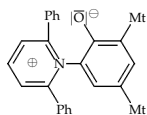
otoczenie	metoda	rok	źródło	μ_g [D]	μ_e [D]
					
próżnia	AM1	1991	[18]	18,91	11,69
	AM1	1994	[90]	13,094 ¹⁵	
	AM1	1999	[26]	12,9	
	AM1	1999	[30]	12,9	3,9
	GRINDOL//AM1	1998	[29]	16,8	2,4
	INDO/S//AM1	1999	[30]	18,5	14,9
	dynamika molekularna	1999	[91]	(15,8) ¹⁶ 15,8	(4,2) ¹⁶ 7,4
	HF/6-31G(d)//AM1	1999	[30]	16,4	
	HF/3-21G	2001	[93]	17,90	1,64
	HF/6-31G//HF/31-G	2001	[93]	18,23	1,92
	HF/6-31G(d)//HF/3-21G	2001	[93]	17,74	1,70
heksan	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=2$)	2001	[93]	20,13	3,62
1,4-dioksan	AM1 (SCRF $\epsilon=2,209$)	1994	[90]	14,095 ¹⁵	
chloroform	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=5$)	2001	[93]	22,31	5,69
chlerek metylenu	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=9$)	2001	[93]	23,40	6,76
aceton	HF/3-21G (SCRF $\epsilon=20$)	2001	[93]	24,15	7,51
etanol	AM1 (SCRF $\epsilon=24,30$)	1994	[90]	19,131 ¹⁵	

¹⁵konformer B¹⁶w nawiasach wartości dla wyróżnionej osi

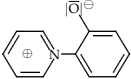
otoczenie	metoda	rok	źródło	μ_g [D]	μ_e [D]
metanol	AM1 (SCRFF $\epsilon=32,63$)	1994	[90]	19,146 ¹⁵	
	HF/3-21G (SCRFF $\epsilon=33$)	2001	[93]	24,47	7,83
acetonitryl	AM1 (SCRFF $\epsilon=35,94$)	1994	[90]	19,129	
	dynamika molekularna	1999	[91]	(24,94) ¹⁶ 24,95	(2,49) ¹⁶ 5,5
dimetylosulfotlenek	HF/3-21G (SCRFF $\epsilon=47$)	2001	[93]	24,55	7,91
woda	AM1 (SCRFF $\epsilon=78,54$)	1994	[90]	19,267 ¹⁵	
	GRINDOL//AM1	1998	[29]	24,3	5,6



próżnia	AM1	1999	[26]	10,2	
	HF CIS/6-31+G(d,p)	1999	[83]	14,92	9,50
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1999	[83]	11,46	
	HF/DZP	2001	[32]	15,43	
	oszacowanie z ładunków (HF/DZP)	2001	[32]	15,39	
acetonitryl	HF/DZP	2001	[32]	21,29	
	oszacowanie z ładunków (HF/DZP)	2001	[32]	21,20	
woda	HF/DZP	2001	[32]	27,68	
	oszacowanie z ładunków (HF/DZP)	2001	[32]	27,53	



próżnia	AM1	1991	[18]	17,71	12,00
---------	-----	------	------	-------	-------

otoczenie	metoda	rok	źródło	μ_g [D]	μ_e [D]
próżnia		1999	[31]	6,56	
	AM1	1999	[31]	9,17	
	HF/6-311G	1999	[31]	6,82	
	B3LYP/6-311G	2004	[34]	$\sim 8,7^{17}$	
MP2/6-31G					

¹⁷oszacowane z wykresu

Bibliografia

- [1] A. D. McNaught, A. Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Science, Oxford, 1997. The Gold Book.
- [2] W. Liptay. *Z. Naturforsch. Part A*, 20:1441, 1965.
- [3] W. Liptay. *Z. Naturforsch. Part A*, 21:1605, 1966.
- [4] C. Reichardt. *Chem. Rev. Soc. (London)*, 21:147, 1992.
- [5] C. Reichardt. *Chem. Rev.*, 94:2319, 1994.
- [6] C. Reichardt. *Pure & Appl. Chem.*, 76:1903, 2004.
- [7] C. Reichardt. *Pure & Appl. Chem.*, 54:1867, 1982.
- [8] C. Reichardt. *Org. Proc. Res. & Dev.*, 11:105, 2007.
- [9] C. Reichardt. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*. VCH Publisher, Weinheim, 1998.
- [10] C. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Niem, G. Schäfer, M. Wilk. *Pure & Appl. Chem.*, 65:2593, 1993.
- [11] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann. *Liebigs Ann. Chem.*, 661:1, 1963.
- [12] F. Dietz, G. Olbrich, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov. *Chem. Phys. Lett.*, 379:11, 2003.
- [13] S. A. Ahmed, T. Hartmann, Volker Huch, Heinz Dürr, A.-M. A. Abdel-Wahab. *J. Phys. Org. Chem.*, 13:539, 2000.
- [14] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:2717, 2005.
- [15] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:9403, 2005.
- [16] J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shirai. *Chem. Phys. Lett.*, 276:450, 1997.
- [17] M. S. Paley, E. J. Meehan, C. D. Smith, F. E. Rosenberger, S. C. Howard, J. M. Harris. *J. Org. Chem.*, 54:3432, 1989.
- [18] M. S. Paley, J. M. Harris. *J. Org. Chem.*, 56:568, 1991.
- [19] J. Abe, Y. Shirai. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:4705, 1996.
- [20] J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shirai. *Chem. Phys. Lett.*, 261:18, 1996.
- [21] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase. *J. Phys. Chem. B*, 101:576, 1997.
- [22] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase. *J. Phys. Chem. B*, 101:1910, 1997.
- [23] J. Lipiński, W. Bartkowiak. *Chem. Phys.*, 245:263, 1999.

- [24] W. Bartkowiak, J. Lipiński. *J. Phys. Chem. A*, 102:5326, 1998.
- [25] R. Zaleśny, W. Bartkowiak, S. Styrz, J. Leszczyński. *J. Phys. Chem. A*, 106:4032, 2002.
- [26] J. Laxmikanth Rao, K. Bhanuprakash. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 458:269, 1998.
- [27] J. L. Oudar, D. S. Chemla. *J. Chem. Phys.*, 66:2664, 1977.
- [28] J. Sworakowski, J. Lipiński, L. Ziółek, K. Palewska, S. Nešpůrek. *J. Phys. Chem. A*, 100:12288, 1996.
- [29] J. Lipiński, W. Bartkowiak. *J. Phys. Chem. A*, 101:2159, 1997.
- [30] S. R. Mente, M. Maroncelli. *J. Phys. Chem. B*, 103:7704, 1999.
- [31] D. González, O. Neilands, M. C. Rezende. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, strona 713, 1999.
- [32] T. Ishida, P. Rossky. *J. Phys. Chem. A*, 105:558, 2001.
- [33] J. O. Morley, J. Padfield. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, strona 1698, 2002.
- [34] M. Z. Hernandez, R. Longo, K. Coutinho, S. Canuto. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2088, 2004.
- [35] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, 94:195, 1994.
- [36] H. S. Nalwa, S. Miyata, redaktorzy. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC, Boca Raton, 1997.
- [37] U. Eckart, M. Fülcher, L. Serrano-Andrés, A. J. Sadlej. *J. Chem. Phys.*, 113:6235, 2000.
- [38] T. Pluta, A. J. Sadlej. *J. Chem. Phys.*, 114:136, 2001.
- [39] E. K. Wróblecka, J. A. Soroka, K. B. Soroka. *Wiad. Chem.*, 56:113, 2002.
- [40] S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:2000, 1951.
- [41] E. M. Kosower. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:3253, 1958.
- [42] W. Sander, F. Hintze. *Chem. Ber.*, 127:267, 1994.
- [43] Aldrich Chemical Company. Milwaukee, WI. Order No. 27 244-2.
- [44] C. Reichardt, E Harbusch-Görnert. *Liebigs Ann. Chem.*, strona 721, 1983.
- [45] C. Reichardt, M. Eschner, G. Schäfer. *J. Phys. Org. Chem.*, 14:737, 2001.
- [46] C. Reichardt, E Harbusch-Görnert, G. Schäfer. *Liebigs Ann. Chem.*, strona 839, 1988.
- [47] C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55:97, 1990.
- [48] C. Reichardt, D. Q. Che, G. Heckenkemper. *Eur. J. Org. Chem.*, 12:2343, 2001.
- [49] M. A. Kessler, O. S. Wolfbesis. *Chem. Phys. Lipids*, 50:51, 1989.
- [50] Y. Marcus. *Solvent Mixtures: Properties and Selective Solvation*. M. Dekker, New York, 2002.
- [51] J. G. Dawbar, J. Ward, R. A. Williams. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73:713, 1988.
- [52] R. D. Skwierzynski, K. A. Connors. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, strona 467, 1994.
- [53] M. Rosés, C. Ràfols, J. Ortega, E. Bosch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, strona 1607, 1995.
- [54] E. Bosch, M. Rosés, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, I. Koppel, V. Taal. *J. Phys. Org. Chem.*, 9:403, 1996.

- [55] K. Herodes, I. Leito, I. Koppel, Martí Rosés. *J. Phys. Org. Chem.*, 12:109, 1999.
- [56] K. Herodes, J. Koppel, C. Reichardt. *J. Phys. Org. Chem.*, 16:626, 1999.
- [57] E. Tada, L. P. Novaki, O. A. El Seoud. *J. Phys. Org. Chem.*, 13:679, 2000.
- [58] P. K. Das, R. Pramanik, S. Bagchi. *Spectr. Acta A*, 59:1681, 2003.
- [59] E. L. Bastos, P. L. Silva, O. A. El Seoud. *J. Phys. Chem. A*, 110:10287, 2006.
- [60] W. S. Hammack, D. N. Hendrickson, H. G. Drickamer. *J. Phys. Chem.*, 93:3483, 1989.
- [61] K. Dimroth, C. Reichardt, A. Schweig. *Liebigs Ann. Chem.*, 669:95, 1963.
- [62] H. Ohno, H. Kawanabe. *Polym. Adv. Technol.*, 7:754, 96.
- [63] M. F. Vitha. *J. Chem. Educ.*, 78:370, 2001.
- [64] C. Machado, V. G. Machado. *J. Chem. Educ.*, 78:649, 2001.
- [65] K. A. Zachariasse, N. Van Phuc, B. Kozankowicz. *J. Phys. Chem.*, 85:2676, 1981.
- [66] L. P. Novaki, O. A. El Seoud. *Langmuir*, 16:35, 2000.
- [67] E. Tada, L. P. Novaki, O. A. El Seoud. *Langmuir*, 17:652, 2001.
- [68] N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, C. Reichardt. *Colloids Surf. A*, 205:215, 2002.
- [69] N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, A. A. Kornienko, E. L. Karyakina, C. Reichardt. *Langmuir*, 21:7090, 2005.
- [70] J. E. Klijn, J. B. F. N. Engberts. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:1825, 2003.
- [71] J. M. Perera, G. W. Stevens, F. Griser. *Colloids Surf. A*, 95:185, 1995.
- [72] D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, G. W. Gray, P. A. Heath, J. S. Rafelt, S. I. Saulzet, J. J. E. Hardy, J. H. Clark, P. Sutra, D. Brunel, F. di Renzo, F. Fajula. *New J. Chem.*, 23:725, 1999.
- [73] S. Spange, E. Vilsmeier, K. Fischer, A. Reuter, S. Prause, Y. Zimmermann, Ch. Schmidt. *Macromol. Rapid Commun.*, 21:643, 2000.
- [74] Y. Imai, Y. Chujo. *Macromolecules*, 33:3059, 2000.
- [75] Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai Y. Murata. *Chem. Lett. (Tokyo)*, strona 53, 1992.
- [76] Y. Sadaoka, Y. Sakai Y. Murata. *Talanta*, 39:1675, 1992.
- [77] P. Blum, G. J. Mohr, K. Matern, J. Reichert U. E. Spichiger-Keller. *Anal. Chim. Acta*, 432:269, 2001.
- [78] J. H. Krech, S. L. Rose-Pehrsson. *Anal. Chim. Acta*, 341:53, 1997.
- [79] J. J. Michels, J. G. Dorsey. *J. Chromatogr.*, 457:85, 1988.
- [80] J. J. Michels, J. G. Dorsey. *J. Chromatogr.*, 499:435, 1990.
- [81] T. P. Abbott, R. Kleiman. *J. Chromatogr.*, 538:109, 1991.
- [82] J. J. Michels, J. G. Dorsey. *Langmuir*, 6:414, 1990.
- [83] J. Fabian, G. A. Rosquete, L. A. Montero-Cabrera. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 469:163, 1999.

- [84] M. Caricato, B. Mennucci, J. Tomasi. *Mol. Phys.*, 104:875, 2006.
- [85] R. Allmann. *Z. Kristallogr.*, 128:115, 1969.
- [86] K. Stadnicka, P. Milart, A. Olech, P. K. Olszewski. *J. Mol. Struct.*, 604:9, 2002.
- [87] P. Milart, K. Stadnicka. *Eur. J. Org. Chem.*, strona 2337, 2001.
- [88] Ł. Wojtas, D. Pawlica, K. Stadnicka. *J. Mol. Struct.*, 785:14, 2006.
- [89] J. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3902, 1985.
- [90] R. Bicca de Alencastro, J. D. Da Motta Neto, M. C. Zerner. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 28:361, 1994.
- [91] J. Lobaugh, P. Rossky. *J. Phys. Chem. A*, 104:899, 2000.
- [92] S. Hogiu, J. Dreyer, M. Pfeiffer, K.-W. Brzezinka, W. Wencke. *J. Ram. Spect.*, 31:797, 2000.
- [93] P. G. Jasien, L. L. Weber. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 572:203, 2001.
- [94] M. Caricato, B. Mennucci, J. Tomasi. *J. Phys. Chem. A*, 108:6248, 2004.
- [95] M. Zerner. wolumen 2 serii *Review in Computational Chemistry*, strona 313. VCH, New York, 1991.
- [96] A. Dreuw, M. Head-Gordon. *Chem. Rev.*, 105:4009, 2005.
- [97] H. Hwang, P. Rossky. *J. Phys. Chem. B*, 108:6723, 2004.
- [98] J. Lobaugh, P. Rossky. *J. Phys. Chem. A*, 103:9432, 1999.
- [99] A. M. Kjar, J. Ulstrup. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:1934, 1987.
- [100] J. Figureas. *J. Am. Chem. Soc.*, 93:3255, 1971.
- [101] R. W. Taft, M. J. Kamlet. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:2886, 1976.
- [102] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, 99:6027, 1977.
- [103] C. A. Coleman, C. J. Murray. *J. Org. Chem.*, 57:3578, 1992.
- [104] R. Richert, A. Wagenar. *J. Phys. Chem.*, 97:3146, 1993.
- [105] C. Streck, R. Richert. *Ber. Buns.-Ges. Phys. Chem.*, 98:619, 1994.
- [106] R. F. Loring. *J. Phys. Chem.*, 94:513, 1990.
- [107] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.*, 58:1486, 1936.
- [108] D. V. Matyushov, R. Schmid, B. M. Ladanyi. *J. Phys. Chem. B*, 101:1035, 1997.
- [109] B.-C. Perng, M. D. Newton, F. O. Raineri, H. L. Friedman. *J. Chem. Phys.*, 104:7153, 1996.
- [110] B.-C. Perng, M. D. Newton, F. O. Raineri, H. L. Friedman. *J. Chem. Phys.*, 104:7177, 1996.
- [111] G. C. Walker, E. Åkesson, A. E. Johnson, N. E. Levinger, P. F. Barbara. *J. Phys. Chem.*, 96:3728, 1992.
- [112] Y. Zong, J. L. McHale. *J. Chem. Phys.*, 106:4963, 1997.
- [113] Y. Zong, J. L. McHale. *J. Chem. Phys.*, 107:2920, 1997.
- [114] J. L. McHale. *Acc. Chem. Res.*, 34:265, 2001.

- [115] X. Zhao, F. J. Knorr, J. L. McHale. *Chem. Phys. Lett.*, 356:214, 2002.
- [116] G. Rauhut, T. Clark, T. Steinke. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:9174, 1993.
- [117] A. Klamt, G. Schuurmann. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, strona 799, 1993.
- [118] S. A. Kovalenko, N. Eilers-König, T. S. Senyushkina, N. P. Ernsting. *J. Phys. Chem. A*, 105:4834, 2001.
- [119] J. Lipiński. *Int. J. Quantum. Chem.*, 34:423, 1988.
- [120] J. Fabian. *Theor. Chem. Acc.*, 106:199, 2001.
- [121] A. Schweig, C. Reichardt. *Z. Naturforsch. Part A*, 21:1373, 1966.
- [122] S. Hogiu, W. Wercke, M. Pfeiffer, T. Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, 312:407, 1999.
- [123] S. Hogiu, W. Wercke, M. Pfeiffer, J. Dreyer, T. Elsaesser. *J. Chem. Phys.*, 113:1587, 2000.
- [124] H. Hwang, P. Rossky. *J. Phys. Chem. A*, 108:2607, 2004.
- [125] S. Sitha, J. Laxmikanth Rao, K. Bhanuprakash, B. M. Choudary. *J. Phys. Chem. A*, 105:8727, 2001.
- [126] Ł. Wojtas, P. Milart, K. Stadnicka. *J. Mol. Struct.*, 782:157, 2006.
- [127] E. Åksseson, A. E. Johnson, N. E. Levinger, G. C. Walker, T. P. DuBruil, P. E. Barbara. *J. Chem. Phys.*, 96:7859, 1992.
- [128] J. Reid, P. F. Barbara. *J. Phys. Chem.*, 99:3554, 1995.
- [129] M. Terazima. *Chem. Phys. Lett.*, 305:189, 1999.
- [130] H. Kim, H. Hwang, P. J. Rossky. *J. Phys. Chem. A*, 110:11223, 2006.
- [131] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:11541, 2000.
- [132] S. Leśniewski. *Ultrafast Electron-Transfer Processes in Betaines*. Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2005.
- [133] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, 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, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.11.*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [134] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin,

- D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [135] J. Hinze. *J. Chem. Phys.*, 59:6424, 1973.
- [136] B. O. Roos. K. P. Lawley, redaktor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry (II)*, wolumen 69 serii *Advanced in Chemical Physics*, rozdział 4. Wiley, Chichester, 1987.
- [137] L. Piela. *Idee chemii kwantowej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
- [138] K. Andersson, B. O. Roos. R. Yarkony, redaktor, *Modern Electron Structure Theory*, wolumen 2 serii *Advanced Series in Physical Chemistry*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1995.
- [139] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, L. Seijo. *Comput. Mater. Sci.*, 28:222, 2003.
- [140] H. A. Duarte, H. F. Dos Santos, W. R. Rocha, W. B. De Almeida. *J. Chem. Phys.*, 113:4206, 2000.
- [141] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [142] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96:6796, 1992.
- [143] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 98:1358, 1993.
- [144] D. Feller. *J. Phys. Chem.*, 96:6104, 1992.
- [145] D. Feller, D. A. Dixon. *J. Phys. Chem.*, 115:3484, 2001.
- [146] J. M. L. Martin. *Chem. Phys. Lett.*, 259:669, 1996.
- [147] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 100:7410, 1994.
- [148] A. Karton, J. M. L. Martin. *Theor. Chem. Acta*, 115:330, 2006.
- [149] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga. *J. Chem. Phys.*, 106:9639, 1997.
- [150] J. S. Lee, S. Y. Park. *J. Chem. Phys.*, 112:10746, 2000.
- [151] J. Tomasi, B. Menucci, E. Cancès. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 464:211, 1999.
- [152] F. Grein. *J. Phys. Chem. A*, 106:3823, 2002.
- [153] F. Grein. *Theor. Chem. Acc.*, 109:274, 2003.
- [154] A. Karpenf, C. H. Choi, M. Keresz. *J. Phys. Chem. A*, 101:7426, 1997.
- [155] A. Göller, U.-W. Grummt. *Chem. Phys. Lett.*, 321:399, 2000.
- [156] T. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, K. Tanabe. *J. Chem. Phys.*, 110:2858, 1999.
- [157] S. Arulmozhiraja, T. Fujii. *J. Chem. Phys.*, 115:10589, 2001.
- [158] F. Grein. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 624:23, 2003.
- [159] J. C. Sancho-García, J. Cornil. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:518–589, 2005.
- [160] M. Head-Gordon, J. A. Pople. *J. Phys. Chem.*, 97:1147, 1993.
- [161] I. Caceli, G. Prampolini. *J. Phys. Chem. A*, 107:8665, 2003.

- [162] D. M. Bishop. *Adv. Chem. Phys.*, 104:1, 1998.
- [163] D. M. Bishop, B. Kirtman. *J. Chem. Phys.*, 95:2646, 1991.
- [164] B. Champagne, B. Kirtman. H. S. Nalwa, redaktor, *Nonlinear Optical Materials*, wolumen 9 serii *Hanbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, rozdział 2. Academic Press, San Diego, 2000.
- [165] D. M. Bishop, P. Norman. H. S. Nalwa, redaktor, *Nonlinear Optical Materials*, wolumen 9 serii *Hanbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, rozdział 1. Academic Press, San Diego, 2000.
- [166] B. Champagne. *Int. J. Quantum. Chem.*, 65:689, 1997.
- [167] B. Champagne. *Chem. Phys. Lett.*, 261:57, 1996.
- [168] W. Bartkowiak, T. Misiaszek. *Chem. Phys.*, 261:353, 2000.
- [169] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter. *J. Comput. Chem.*, 16:82, 1990.
- [170] G. R. J. Williams. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 151:215, 1994.
- [171] R. J. Bartlett, R. J. Purvis. *Phys. Rev.*, 20:1313, 1979.
- [172] R. Zaleśny. *Nieliniowe właściwości optyczne modelowych układów molekularnych*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2007.
- [173] J. Lipiński. *Chem. Phys. Lett.*, 363:314, 2002.
- [174] M. W. Schmit, 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. Comp. Chem.*, 14:1347, 1993.
- [175] C. Hättig, O. Christiansen, P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.*, 108:8331, 1998.
- [176] Dalton, an ab initio electronic structure program, release 2.0, 2005.
- [177] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 76:1910, 1982.
- [178] R. J. Bartlett. D. R. Yarkony, redaktor, *Modern electron structure theory*, wolumen 2 serii *Advanced Series in Physical Chemistry*. World Scientific Publishing Co. Ltd., Singapore, 1995.
- [179] R. J. Bartlett. *J. Phys. Chem.*, 93:1693, 1989.
- [180] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 108:2801, 1998.
- [181] O. Christiansen. *Theor. Chem. Acc.*, 116:106, 2006.
- [182] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.*, 243:409, 1995.
- [183] H. Sekino, R.J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 85:976, 1986.
- [184] M. Yang, D. Jacquemin, B. Champagne. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5566, 2002.
- [185] M. Torrent-Sucarrat, M. Solf, M. Duran, J. M. Luis, B. Kirtman. *J. Chem. Phys.*, 118:711, 2003.
- [186] A. Sadlej. *J. Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53:1995, 1988.
- [187] A. Sadlej. *Theor. Chim. Acct.*, 79:123, 1991.
- [188] T. Pluta, A. J. Sadlej. *Chem. Phys. Lett.*, 297:391, 1998.

- [189] Z. Benkova, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. E. J. Bell. *J. Comput. Chem.*, 26:145, 2005.
- [190] R. E. Oakes, S. E. J. Bell, Z. Benkova, A. J. Sadlej. *J. Comput. Chem.*, 26:154, 2005.
- [191] Z. Benková, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. E. J. Bell. *Theor. Chem. Acc.*, 113:238, 2005.
- [192] F. Sim, S. Chin, M. Dupuis, J. E. Rice. *J. Phys. Chem.*, 97:1158, 1993.
- [193] M. Spassova, V. Enchev. *Chem. Phys.*, 298:29, 2004.
- [194] B. Skwara, W. Bartkowiak, A. Zawada, R. W. Góra, J. Leszczynski. *Chem. Phys. Lett.*, 436:116, 2007.
- [195] M. Pecul, F. Pawłowski, P. Jørgensen, A. Köhn, C. Hättig. *J. Chem. Phys.*, 124:114101, 2006.
- [196] H. Larsen, J. Olsen, C. Hättig, P. Jørgensen, O. Christiansen, J. Gauss. *J. Chem. Phys.*, 111:1917, 1999.
- [197] P. Sałek, O. Vahras, J. D. Guo, Y. Luo, T. Helgaker, H. Ågren, D. Jonsson, J. Gauss. *Mol. Phys.*, 103:439, 2005.
- [198] J. O. Morley, D. Pugh. *Spec. Publ.–R. Soc. Chem.*, 69:28, 1989.
- [199] C. R. Moylan, S. A. Swanson, C. A. Walsh, J. I. Thackara, R. J. Twieg, R. D. Miller, V. Y. Lee. *SPIE Proc.*, 2025:192, 1993.
- [200] P. Acebal, S. Blaya, L. Carreto. *Chem. Phys. Lett.*, 382:489, 2003.
- [201] G. Zerbi. *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [202] B. L. Hammond, J. E. Rice. *J. Chem. Phys.*, 97:1138, 1992.
- [203] D. M. Bishop. *J. Chem. Phys.*, 95:5489, 1991.
- [204] J. E. Rice, N. C. Handy. *Int. J. Quantum Chem.*, 43:91, 1992.
- [205] H. Sekino, R.J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 94:3665, 1991.
- [206] E. K. Dalskov, H. Jørgen, Å. Jensen, J. Oddershede. *Mol. Phys.*, 90:3, 1997.
- [207] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M. J. Frisch. *J. Phys. Chem.*, 96:135, 1992.
- [208] L. Serrano-Andrés, M. Merchán. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 729:99, 2005.
- [209] S. Grimme, E. I. Izgordorina. *Chem. Phys.*, 305:224, 2004.
- [210] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 219:21, 1994.
- [211] M. Head-Gordon, D. Maurice, M. Oumi. *Chem. Phys. Lett.*, 246:114, 1995.
- [212] H. Nakatsuji. *Chem. Phys. Lett.*, 67:344, 1979.
- [213] J. F. Stanton, R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 98:7029, 1993.
- [214] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos. *J. Chem. Phys.*, 98:3151, 1993.
- [215] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1991.
- [216] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, strona 3865, 1996.
- [217] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, E. A. Perpète. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 731:67, 2005.

- [218] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, E. A. Perpète. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:074104, 2006.
- [219] D. Jacquemin, E. A. Perpète. *Chem. Phys. Lett.*, 420:529, 2006.
- [220] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M. J. Frisch, I. Coifini, C. Adamo. *Chem. Phys. Lett.*, 421:272, 2006.
- [221] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon. *J. Chem. Phys.*, 119:2943, 2003.
- [222] D. J. Tozer. *J. Chem. Phys.*, 119:12697, 2003.
- [223] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy. *Chem. Phys. Lett.*, 393:51, 2004.
- [224] M. J. G. Peach, T. Helgaker, P. Sałek, T. W. Keal, O. B. Lutæns, D. J. Tozer, N. C. Handy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:558, 2006.
- [225] M. J. G. Peach, E.I. Tellgren, P. Sałek, T. Helgaker, D. J. Tozer. *J. Phys. Chem. A*, 111:11930, 2007.
- [226] P. Sałek, H. Ågren, A. Beav, P. N. Prasad. *J. Phys. Chem. A*, 109:11037, 2005.
- [227] P. Hobza, R. Zahradnik, K. Müller-Dethlefs. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 71:443, 2006.
- [228] I. A. Gerber, J. G. Ánguán. *J. Chem. Phys.*, 126:044103, 2007.
- [229] K. Pierlot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos. *Theor. Chem. Acta*, 90:85, 1995.
- [230] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, 76:291, 1990.
- [231] P.-O. Widmark, B. J. Persson, B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, 79:419, 1991.
- [232] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, 92:142, 1995.
- [233] *Molcas version 6.4. User Manual*. Lund University, Lund, 2006.
- [234] C. M. Isborn, E. R. Davidson, B. H. Robinson. *J. Phys. Chem. A*, 110:7189, 2006.
- [235] P. Suppan. *Chemia i światło*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [236] F. H. Allen. *Acta Crystallogr. B*, 58:380, 2002.
- [237] W. Niewodniczeński, W. Bartkowiak, J. Leszczynski. *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2:894, 2003.
- [238] M. Nieqer, E. Weber, D. Klomfass, 2001. Komunikat prywatny - dane dostępne w bazie CSD.

Spis tabel

3.1	Wpływ wyboru bazy funkcyjnej na wartości kąta ϕ oraz długości wiązań C–N i C–O betainy 1	31
3.2	Porównanie parametrów geometrycznych betainy 1 uzyskanych w bazie 6-31G(d) z wynikami w bazach 6-311+G(2d,2p), 6-311++G(2d,2p) oraz aug-cc-pVDZ	32
3.3	Porównanie parametrów geometrycznych betainy 1 uzyskanych metodami jedno i wielowyznacznikowymi	33
3.4	Wyznaczona teoretycznie wysokość barier rotacji betainy 1	34
3.5	Wysokości barier rotacji betainy 1 uzyskane za pomocą metody MP2 i baz funkcyjnych cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) oraz w granicy zupełnej bazy funkcyjnej	36
3.6	Obliczone przy pomocy bazy 6-31G(d) wybrane parametry geometryczne badanych związków	38
3.7	Długości wiązań C–N i C–O oraz wartość kąta ϕ betainy 1 w funkcji przenikalności elektrycznej wybranych rozpuszczalników uzyskane metodą DFT/B3LYP w bazie 6-31G++(d,p)	42
3.8	Długości wiązań C–N i C–O oraz wartości kąta ϕ układów cząsteczki betainy 1 i n cząsteczek wody ($n = 0, 1, 2, 4$) wyznaczone za pomocą metod MP2 i DFT/B3LYP w bazie 6-31++G(d,p)	43
4.1	Teoretyczne wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) betainy 1 wyznaczone przy pomocy wybranych baz funkcyjnych	52
4.2	Wyznaczone za pomocą metod HF/6-31+G(d) i MP2/6-31+G(d) składowe x, y, z momentu dipolowego oraz hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu uzupełnione o wartości β_{xxx} oraz β_{μ}	54
4.3	Wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) wszystkich badanych związków wyznaczone metodą HF i MP2 z wybranymi bazami funkcyjnymi	55
4.4	Wartości iloczynu $\beta_x \mu_x$, masy cząsteczkowej (MW) i parametru dobroci (F_0) badanych związków wyznaczone metodą MP2/6-31+G(d)	56
4.5	Część wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu oraz ich stosunek (β^v / β^e) wyznaczony przy użyciu metody HF i MP2 dla betainy 1	58
4.6	Współczynniki A i B rozwinięcia $\beta_{xxx}(\omega_{\sigma(1+2)}; \omega_1, \omega_2) = \beta_{xxx}(0; 0, 0)[1 + A\omega_L^2 + B\omega_L^4]$ dla ω w zakresie 0.00–0,03 j.at. wyznaczone metodą TDHF/6-31+G(d)	61
4.7	Wartości składowej wzdłuż osi głównej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) badanych związków dla wybranych częstości charakterystycznych laserów wyznaczone za pomocą bazy 6-31+G(d)	62
4.8	Wpływ rozpuszczalnika na moment dipolowy, hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu oraz parametr dobroci betainy 1 wyznaczony metodą MP2/6-31+G(d)	63

5.1	Wartości parametrów spektroskopowych betainy 1 obliczone przy użyciu różnych baz funkcyjnych	70
5.2	Parametry spektroskopowe niskonergetycznych stanów wzbudzonych betainy 1 obliczone metodami jednowyznacznikowymi przy użyciu bazy 6-31+G(d)	71
5.3	Parametry spektroskopowe betainy 1 wyznaczone metodami CASSCF(2;2) i CASPT2(2;2) w bazach ANO-S, ANO-L i 6-31+G(d)	73
5.4	Parametry spektroskopowe oraz wartości składowej μ_x momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym stanie CT betainy 1	76
5.5	Wyznaczone teoretycznie parametry spektroskopowe elektronowych niskonergetycznych stanów wzbudzonych wszystkich badanych związków	79
5.6	Porównanie parametrów spektroskopowych betainy 1 wyznaczonych w fazie gazowej i wodnym rozpuszczalniku	82
5.7	Zależność właściwości spektroskopowych betainy 1 od przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika wyznaczona przy pomocy metod CIS/6-31+G(d) oraz TDDFT/PBE0/6-31+G(d)	83
5.8	Parametry spektroskopowe betainy 1 uzyskane przy pomocy metod CIS i TDDFT/PBE0 z bazą 6-31+G(d)	84

Spis rysunków

1.1	Trimetyloglicyna	5
1.2	Schematyczny obraz zmiany rozkładu ładunków w betainie Reichardta w trakcie wzbudzenia elektronowego.	6
1.3	Porównanie struktury barwników betainowych z klasycznymi związkami typu DA wykorzystywanymi w optyce nieliniowej	7
1.4	Badane związki	8
2.1	Indykatory skali polarności opisane w rozdziale 2.1: chlorek <i>t</i> -butylu (Y); jodek 1-etylo-4-metoksykarbonylopirydyniowego (Z); 2,6-difenylo-4-(2,4,6-trifenylo-1-pirydynio)-fenolan(betaina Reichardta, $E_T(30)$)	10
2.2	Pochodne betainy 7 wykorzystane do poszerzenia zakresu stosowania skali $E_T(30)$	11
2.3	Barwniki betainowe omówione w rozdziale 2.3	15
3.1	Krzywe energii potencjalnej względem energii geometrii optymalnej betainy 1 w funkcji kąta ϕ	35
3.2	Geometria betainy 1 dla kąta $\phi = 90^\circ$ otrzymana metodami HF, MP2 oraz DFT/B3LYP przy użyciu bazy 6-31G(d).	37
3.3	Rozkład ładunków na centralnych atomach cząsteczek 1, 2 i 3 oparty na analizie populacyjnej Mullikena (metoda MP2/6-31G(d))	39
3.4	Krzywe energii potencjalnej wszystkich badanych związków w funkcji kąta ϕ	40
3.5	Schematyczny obraz centralnej części badanych związków	41
3.6	Różnica wartości badanych parametrów geometrycznych pomiędzy strukturami zoptymalizowanymi w fazie gazowej i wybranych rozpuszczalnikach wyznaczone za pomocą metody DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)	43
3.7	Geometria supercząsteczek: betaina 1·2H ₂ O i betaina 1·4H ₂ O wyznaczona za pomocą metody a) MP2/6-31++G(d,p), b) DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)	44
4.1	Wartości wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) betainy 1 uzyskane za pomocą metody sprzężonych klasterów w bazie 6-31+G(d)	53
4.2	Zależność wyróżnionej składowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{xxx}) badanych związków od centralnego kąta ϕ wyznaczonej metodą MP2/6-31+G(d)	59
4.3	Dyspersja hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu wyznaczona metodą TDHF/6-31+G(d) dla a) betainy 1 b) betain 2 i 3 c) betainy 4	61
5.1	Orbitale graniczne betainy 1 wyznaczone metodą TDDFT/PBE0/6-31+G(d)	73
5.2	Wyznaczona teoretycznie zależność E (energii wzbudzenia) betainy 1 od kąta ϕ	75
5.3	Wyznaczona teoretycznie zależność <i>f</i> (siły oscylatora) betainy 1 od kąta ϕ	75

5.4	Wyznaczona teoretycznie zależność zmiany momentu dipolowego ($\Delta\mu_{CTg}$) beta- iny 1 w funkcji kąta ϕ	77
5.5	Orbitale graniczne betainy 4 wyznaczone metodą TDDFT/PBE0/6-31+G(d) . .	80

Spis prac własnych

Artykuł w czasopismach naukowych

1. W. Bartkowiak, R. Zaleśny, W. Niewodniczański, J. Leszczynski, *Quantum chemical calculations of the first- and second-order hyperpolarizabilities of molecules in solutions*. **The Journal of Physical Chemistry A**, 105 (2001) 10702.
2. W. Niewodniczański, W. Bartkowiak, J. Leszczynski, *Betaine dyes: molecular structure and barriers to internal rotations*. **Annals of Polish Chemical Society**, 2 (2003) 894.
3. W. Niewodniczański, W. Bartkowiak, J. Leszczynski, *Reinvestigation of molecular structure and barrier to internal rotation of pyridinium N-phenolate betaine dye*. **Journal of Molecular Modeling**, 11 (2005) 392.
4. B. Skwara, W. Bartkowiak, R. W. Góra, W. Niewodniczański, *Theoretical investigations of the intermolecular interactions between unsaturated hydrocarbons: π -conjugated and π -cumulated oligomers*. **Annals of Polish Chemical Society**, 4 (2005) 662
5. W. Bartkowiak, W. Niewodniczański, T. Misiaszek, R. Zaleśny, *First-order hyperpolarizability of pyridinium-N-phenolate betaine dye: Ab initio study*. **Chemical Physics Letters**, 411 (2005) 8.
6. B. Skwara, W. Bartkowiak, R. W. Góra, W. Niewodniczański, S. Roszak, *On the weak intermolecular interactions and their influence on the optical properties of unsaturated hydrocarbons. Part 1: Two-body interactions*. **Molecular Physics**, 104 (2006) 2263.
7. W. Niewodniczański, W. Bartkowiak, *Theoretical study of geometrical and nonlinear optical properties of pyridinium N-phenolate betaine dyes*. **Journal of Molecular Modeling**, 13 (2007) 793.
8. W. Bartkowiak, B. Skwara, P. Toman, W. Niewodniczański, *Reversible switching of first-order hyperpolarizability of donor-acceptor substituted dihydropyrene photochromic systems*. **Optica Applicata** praca wysłana do druku.

Prezentacje i wystąpienia konferencyjne

1. XLIII Zjazd PTCh i SITPCh, Łódź 2000, plakat (M5 P12)
2. XII Ogólnopolska Konferencja „Kryształ Molekularne”, Kraków 2000, plakat i materiały konferencyjne s. 168
3. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin 2003, plakat (S10 P13)
4. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław 2004, plakat (S06 P021)
5. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław 2004, wystąpienie „Hiperpolaryzowalności I-rzędu barwników betainowych” (S06 K006)
6. Modelling and Design of Molecular Materials, Wrocław 2004, plakat (P-21)

7. Modelling and Design of Molecular Materials, Wrocław 2004, plakat (P-38)
8. Linear i Non-Linear Responses of Matter to Electromagnetic Field Perturbations, Toruń 2004, wystąpienie „Nonlinear optical properties of betaine dyes”
9. XV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”, Częstochowa 2004, plakat (P41)
10. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 2005, współautor wystąpienia (S5-K9)
11. Central European Symposium of Theoretical Chemistry, Sachticky 2005, plakat (S-II/P8)
12. Modelling and Design of Molecular Materials, Wrocław 2006 plakat (P-38)
13. Central European Symposium of Theoretical Chemistry, Zakopane 2006, plakat (S-B/P16)
14. I Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Wrocław 2007, plakat