

Politechnika Wrocławska

Nieliniowe właściwości optyczne
modelowych układów molekularnych

Robert Zaleśny

Praca doktorska wykonana w
Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Politechniki Wrocławskiej

pod opieką

Dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka

Wrocław 2007

Pragnę bardzo serdecznie podziękować:

- mojemu Promotorowi, Panu Doktorowi Wojciechowi Bartkowiakowi za nieustanne wsparcie i wielogodzinne, stymulujące dyskusje o nauce i życiu;
- Panu Profesorowi Henrykowi Chojnackiemu za opiekę w trakcie studiów doktoranckich;
- Panu Profesorowi Andrzejowi W. Sokalskiemu za bycie życzliwym i cierpliwym przełożonym;
- Panu Profesorowi Andrzejowi J. Sadlejowi za ślepą i nieuzasadnioną wiarę we mnie oraz bezinteresowną pomoc;
- Panu Profesorowi Jerzemu Leszczynskiemu, że umożliwił mi pracę w spokojnym i ciekawym miejscu;
- Panu Doktorowi Piotrowi Cysewskiemu za perspektywy dalszej pracy naukowej;
- moim kolegom i przyjaciołom z Zakładu Chemii Kwantowej UMK oraz Zakładu Modelowania Molekularnego i Chemii Kwantowej PWr., za pomoc i życzliwość w trakcie wieloletniej pracy;
- Akademickiemu Centrum Komputerowemu CYFRONET AGH oraz Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu za przyznane granty obliczeniowe.

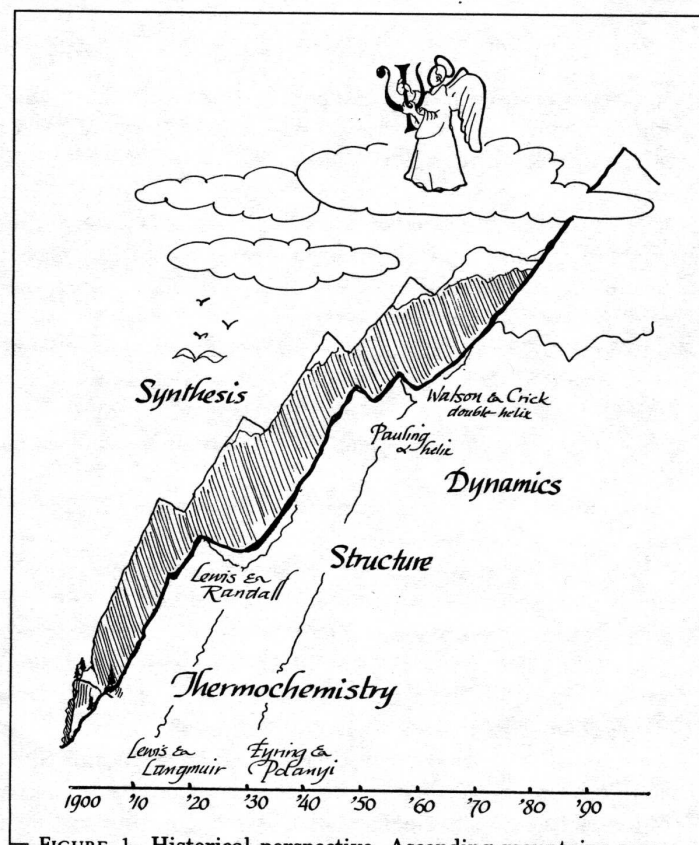


FIGURE 1. Historical perspective. Ascending mountains represent three eras, since *thermochemistry* was prerequisite for the *structure* era and both underlie the *dynamics* era. All three connect to a vast range representing *synthetic* chemistry, which draws closest to *dynamics* as both disappear heavenwards into clouds symbolizing the ultimate triumph of *ab initio* quantum chemistry.

Spis treści

1	Wprowadzenie. Cele badań	1
2	Metody teoretyczne w opisie nieliniowych właściwości optycznych molekuł	6
2.1	Separacja wkładów elektronowych oraz oscylacyjnych	7
2.2	Metoda sumowania po stanach	8
2.2.1	Wkłady elektronowe	9
2.2.2	Wkłady oscylacyjne. Przybliżenie podwójnie harmoniczne	12
2.2.3	Metoda sumowania po orbitalach	15
2.3	Metoda skończonego pola	18
2.4	Inne techniki obliczania wkładów elektronowych do właściwości elektrycznych molekuł	22
3	Studium modelowe procesu generacji częstości sumarycznej	23
3.1	Wprowadzenie	23
3.2	Podstawy teoretyczne. Metodologia obliczeń	24
3.3	Dyskusja wyników	28
4	Wybór bazy funkcyjnej do obliczeń wkładów oscylacyjnych	35
4.1	Wprowadzenie	35
4.2	Rezultaty obliczeń dla cząsteczki H ₂ CO	37
4.2.1	Harmoniczne częstości drgań	37
4.2.2	Intensywności pasm w podczerwieni	39
4.2.3	Aktywności ramanowskie drgań	40
4.2.4	Poprawki wibracyjne	41
5	Analiza poprawności przewidywań modelu VB–CT	48
5.1	Wprowadzenie	48
5.2	Podstawy teoretyczne modelu	50
5.3	Realizacja numeryczna. Dyskusja wyników	54

6	Nieliniowe właściwości optyczne barwników merocyjaninowych	61
6.1	Wprowadzenie	61
6.2	Rezultaty obliczeń. Dyskusja wyników	63
6.2.1	Wkłady oscylacyjne	64
6.2.2	Wkłady elektronowe	66
6.2.3	Efekty rozpuszczalnikowe	73
7	Uwagi końcowe	76

Rozdział 1

Wprowadzenie. Cele badań

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci dał się zaobserwować znaczący wzrost zainteresowania optyką nieliniową. Liczne spośród poznanych nieliniowych zjawisk optycznych znalazły zastosowania praktyczne. Dość wymienić tu zjawisko generacji drugiej harmonicznej wykorzystywane do przestrajania długości fali laserów, czy efekt elektrooptyczny, który znalazł zastosowanie w modulatorach elektrooptycznych [1, 2]. O dynamicznym poszerzaniu obszaru zastosowań optyki nieliniowej świadczy chociażby fakt, iż do sprzedaży detalicznej trafiły wskaźniki laserowe o zielonym kolorze emitowanej wiązki (532 nm), uzyskiwanej dzięki zjawisku podwajania częstości.

Materiał idealny do potencjalnych zastosowań jako element urządzeń fotonicznych, winien charakteryzować się następującymi cechami [3]:

- o dużą wartością parametru dobroci dla konwersji częstości;
- o wysokim progiem wytrzymałości na uszkodzenia przez wiązkę laserową;
- o krótkim czasem odpowiedzi;
- o dużym kątem, przy którym występuje dopasowanie fazowe;
- o łatwością przetwarzania go na kryształ, cienki film, itp.;
- o niską intensywnością absorpcji optycznej w szerokim zakresie;
- o łatwością wytworzenia;
- o brakiem toksyczności;
- o dużą wytrzymałością mechaniczną i termiczną stabilnością.

Wiele z wyżej wymienionych właściwości charakteryzuje materiały organiczne, stąd uwaga badaczy od co najmniej dwóch dekad skupiona jest na tej grupie materiałów. Związki nieorganiczne używane są po dzień dzisiejszy ze względu na takie właściwości jak termiczna stabilność i wytrzymałość mechaniczna, co ma ogromne znaczenie w przypadku licznych zastosowań. Przykładem materiału nieorganicznego często wykorzystywanego w urządzeniach fotonicznych,

jest kryształ KTP (fosforanu tytanowo-potasowego, KTiOPO_4), którego temperatura topnienia przekracza 1100°C [4]. W odróżnieniu od kryształów związków nieorganicznych, materiały organiczne umożliwiają szeroki zakres zmian ich właściwości poprzez modyfikacje chemiczne. Natychmiast rodzi się pytanie o sposób, w jaki modyfikacje takie należy przeprowadzać. Oprócz systematycznych badań eksperymentalnych, z pomocą może przyjść tzw. racjonalne projektowanie materiałów.

Na rys. (1.1) przedstawiono proces racjonalnego projektowania materiału. Jak widzimy, zasadniczą jego część stanowi opis teoretyczny w ramach przyjętego modelu. Teoria stanowi impuls do syntezy związków o pożądanych właściwościach, ale również uzyskane dane eksperymentalne pozwalają na weryfikację przewidywań wynikających z założonego modelu i prowadzić mogą do jego ulepszenia. Tak ogólny sposób sformułowania procesu racjonalnego projektowania materiału przywołuje pytanie o skalę układu, do którego modele teoretyczne się odnoszą. Zgoła odmienne narzędzia opisu winny być stosowane do obiektów nano- oraz mezoskopowych. Używając pojęcia *model*, autor ma tu na myśli opis nieliniowych właściwości optycznych¹ pojedynczych molekuł lub ich klastrów. Z rys. (1.1) wynika, iż weryfikacja przewidywań modelu teoretycznego może być zrealizowana za pomocą indukowanej polem generacji drugiej harmonicznej (*ang. electric-field induced second-harmonic generation*, EFISH). Eksperyment ten przeprowadzić można w roztworze, w fazie gazowej, jak również dla centrosymetrycznych kryształów molekularnych. Pozwala on zmierzyć nieliniową odpowiedź pojedynczych molekuł [5].

Liczne dane eksperymentalne, uzyskane m.in. techniką EFISH, wspierane obliczeniami pozwoliły stwierdzić, że związki organiczne zawierające układ sprzężonych wiązań podwójnych bądź potrójnych charakteryzują się znacznie większą nieliniową optyczną odpowiedzią niż podobne związki, które nie zawierają układu skoniugowanych wiązań [6]. Metody chemii kwantowej wniosły znaczący wkład w stworzenie podwalin pod teorię molekularnej optyki nieliniowej. Dostarczyły bowiem przejrzystego aparatu pojęciowego do opisu relacji pomiędzy

¹W niniejszej dysertacji, zamiennie używane będą terminy *nieliniowe właściwości optyczne*, *właściwości elektryczne* oraz *właściwości elektrooptyczne* na określenie *tego zespołu wielkości*, tj.: polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności rzędu pierwszego oraz drugiego. Polaryzowalność nie jest jednakże wielkością, która opisuje nieliniowe zjawiska w układzie poddanym działaniu pola elektrycznego o dużym natężeniu. Nadużycie pojęciowe tego rodzaju jest poddyktowane dbałością o zwięzłość tekstu. Ponadto, termin *nieliniowe właściwości optyczne* będzie również używany w odniesieniu do statycznych hiperpolaryzowalności, tj. obliczonych, bądź też zmierzonych doświadczalnie wielkości dla ekstrapolowanej do zera częstości promieniowania elektromagnetycznego. W tak szerokim zakresie termin ten jest bowiem używany w anglojęzycznej literaturze przedmiotu.

strukturą molekuly a jej nieliniową optyczną odpowiedzią. Dzięki temu optyka nieliniowa - dziedzina będąca domeną fizyków - stała się również obszarem zainteresowań chemików i inżynierów materiałowych.

Badania eksperymentalne przeprowadzone techniką EFISH przez Sheltona i *wsp.* pokazały, iż dyspersja hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (γ) dla atomu neonu jest anomalna [7, 8]. Obserwacja anomalnej dyspersji γ była czymś nad wyraz ciekawym, gdyż wcześniejsze rezultaty nie wskazywały na jej istnienie [9]. Obliczenia zależną od czasu wielokonfiguracyjną metodą pola samouzgodnionego zaprezentowane przez Jasznińskiego i *wsp.*² pokazały, iż dyspersja γ nie jest anomalna [10]. Praca Bishopa dowiodła, iż anomalna dyspersja neonu nie może być uzyskana teoretycznie [11]. Bardzo dokładne obliczenia Jensena i *wsp.* pokazały, że dyspersja γ atomu neonu nie jest anomalna [12], co zostało ostatecznie potwierdzone eksperymentalnie przez Sheltona i *wsp.* [13].

Przedstawiony powyżej rys historyczny zmagania uczonych z zagadnieniem dyspersji hiperpolaryzowalności drugiego rzędu dla atomu neonu dowodzi, iż metody obliczeniowe chemii kwantowej mogą być bardzo użytecznym narzędziem poznawczym, które z powodzeniem może wspierać i uzupełniać dane doświadczalne. Niemniej jednak, ważnym aspektem badań prowadzonych z wykorzystaniem narzędzi obliczeniowych jest ich ciągła weryfikacja poprzez porównanie z dostępnym materiałem doświadczalnym dla układów analizowanych, bądź też układów podobnych (w sensie struktury i właściwości). Doskonalenie i rozwój metod obliczeniowych prowadzi do coraz lepszego opisu i przewidywania właściwości elektrooptycznych cząsteczek i materiałów.

Celem badań omówionych w niniejszej rozprawie jest analiza rezonansowych oraz nierezonansowych nieliniowych właściwości optycznych metodami chemii kwantowej dla *modelowych* układów molekularnych. Przymiotnik *modelowe* odnosi się do układów o właściwościach, które uwypuklają charakter omawianych zjawisk. W ramach tak ogólnego sformułowania celu badań, wyróżnić można bardziej szczegółowe zagadnienia, które obejmują m.in.:

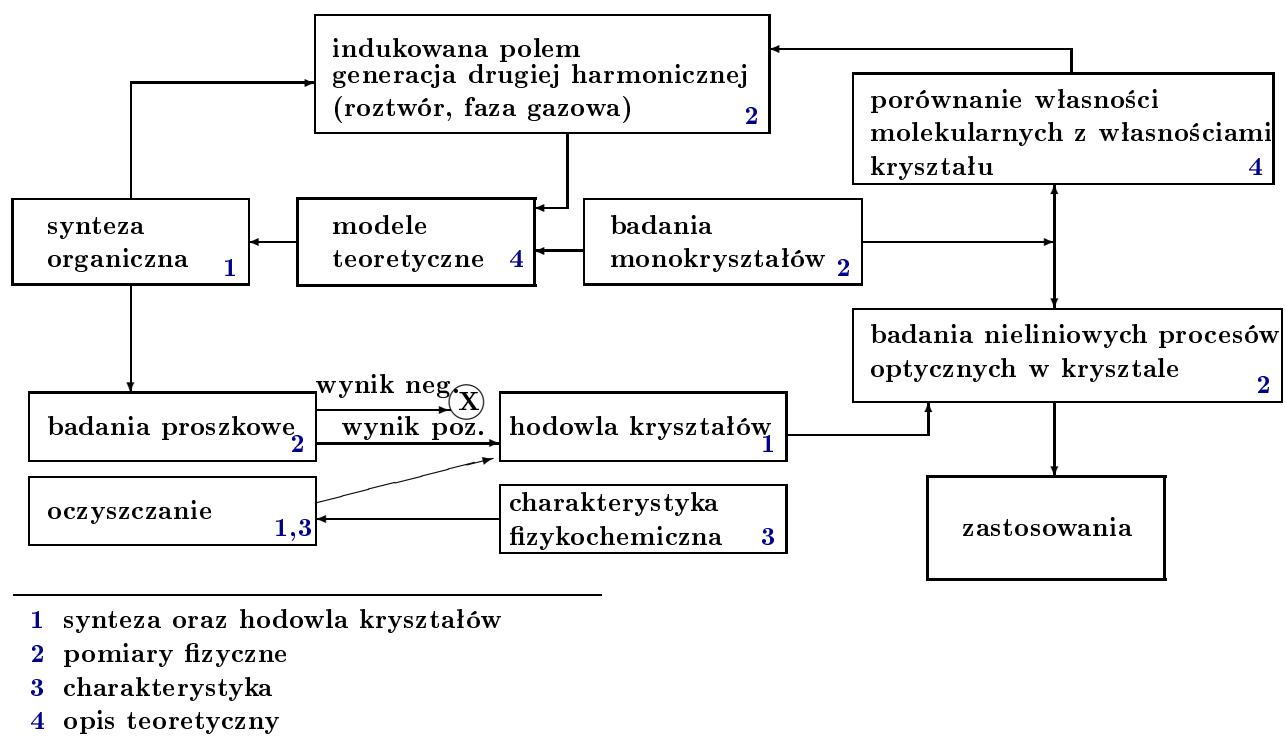
- o opis teoretyczny zjawiska podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej z uwzględnieniem anharmoniczności;
- o weryfikację poprawności wzajemnych relacji pomiędzy wkładami oscylacyjnymi oraz elektronowymi do nieliniowych właściwości optycznych uzyskanych w oparciu o model VB-CT;
- o badania wpływu korelacji elektronowej na część wibracyjną oraz elektro-

²W swej pracy, Jaszniński i *wsp.* analizowali dyspersję w nieco innym zakresie spektralnym niż Shelton i *wsp.*

nową właściwości elektrooptycznych;

- analizę relacji pomiędzy strukturą molekuł a ich nieliniowymi właściwościami optycznymi.

Przedstawione powyżej cele formułowane były przez autora niniejszej pracy w miarę postępu prowadzonych badań. Zanim przedstawione i omówione będą uzyskane rezultaty, w następnym rozdziale zaprezentowane zostaną metody chemii kwantowej stosowane w molekularnej optyce nieliniowej, które stanowiły warsztat badawczy autora.



Rysunek 1.1: Uproszczony diagram przedstawiający proces tzw. racjonalnego projektowania materiału [14]

Rozdział 2

Metody teoretyczne w opisie nieliniowych właściwości optycznych molekuł

W obecności jednorodnego, statycznego pola elektrycznego (F) całkowitą energię układu przedstawić można w postaci szeregu Taylora:

$$\begin{aligned} E(F) = & E(0) - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2!} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{3!} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma \\ & - \frac{1}{4!} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - \dots, \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie $E(0)$ oznacza energię pod nieobecność zewnętrznego zaburzenia. Greckie symbole (α, β, \dots) oznaczają wielkości tensorowe. Pojedynczy indeks dolny oznacza wielkość tensorową pierwszego rzędu, podwójny indeks dolny oznacza wielkość tensorową drugiego rzędu, itd. Wszystkie indeksy odwołują się do współrzędnych kartezjańskich. W pracy niniejszej przyjęto konwencję sumacyjną Einsteina.

Alternatywnie, w celu opisu oddziaływania pola elektrycznego z układem, moment dipolowy układu można rozwinąć w szereg względem natężenia pola elektrycznego:

$$\mu_\alpha(F) = \mu_\alpha(0) + \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2!} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{3!} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots, \quad (2.2)$$

gdzie $\mu(0)$ oznacza trwały moment dipolowy układu pod nieobecność zaburzenia. Moment dipolowy występujący w równaniu (2.2) jest niezmienniczy względem wyboru początku układu współrzędnych tylko wówczas, gdy całkowity ładunek układu wynosi zero.

Współczynniki α , β oraz γ występujące w równaniach (2.1)–(2.2) oznaczają odpowiednio polaryzowalność, hiperpolaryzowalność pierwszego oraz hiperpolaryzowalność drugiego rzędu. Dzięki równaniu (2.2) zyskują one bardzo przejrzystą interpretację fizyczną. Mianowicie ich wartość mówi o tym jak silna jest podatność układu na polaryzację w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Równania (2.1)–(2.2) odwołują się do pojęcia układu. Przez układ autor rozumie tu jednak obiekty mikroskopowe, to jest molekuly bądź ich klastry, kompleksy itp. Wielkościami makroskopowymi, które stanowią odpowiednik

polaryzowalności są podatności. Wówczas zamiast pojęcia momentu dipolowego winno się używać pojęcia polaryzacji.

Równania (2.1)–(2.2) stanowią punkt wyjścia dla teoretycznych metod wyznaczania polaryzowalności molekularnych, które opisane zostaną w kolejnych paragrafach.

Teoretyczne metody obliczania polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności molekularnych można podzielić ze względu na szereg różnych kryteriów. Podziału można zatem dokonać na metody wariacyjne oraz perturbacyjne, jak również na metody pozwalające na obliczenie wkładów elektronowych oraz wibracyjnych, czy chociażby na metody umożliwiające wyznaczenie statycznej oraz dynamicznej odpowiedzi molekuł. Prezentacja metod obliczeniowych polaryzowalności molekularnych w oparciu o każde z wyżej wymienionych kryteriów (jak również w oparciu o te, o których nie wspomniano) ma oczywiście swoje wady i zalety. Ze względu na charakter zagadnień omawianych w niniejszej dysertacji oraz wykorzystywane w dalszej części narzędzia badawcze, dokonana zostanie separacja odpowiedzi na część elektronową oraz wibracyjną, przy czym akcent zostanie położony na metody oparte na rachunku zaburzeń.

2.1 Separacja wkładów elektronowych oraz oscylacyjnych

Jak dotąd rozważano całkowitą odpowiedź molekuly na zewnętrzne zaburzenie w postaci pola elektrycznego. Przyjmując założenie, iż perturbacja niezależnie wpływa na ruch elektronów oraz jąder, całkowitą odpowiedź możemy podzielić na część elektronową i oscylacyjną [15]:

$$\beta = \beta^e + \beta^{vib}, \quad (2.3)$$

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^{vib}. \quad (2.4)$$

Wkłady wibracyjne do hiperpolaryzowalności mogą być ponadto przedstawione w postaci dwóch członów:

$$\beta^{vib} = \beta^{nr} + \beta^{curv}, \quad (2.5)$$

$$\gamma^{vib} = \gamma^{nr} + \gamma^{curv} \quad (2.6)$$

lub alternatywnie:

$$\beta^{vib} = \Delta\beta^{ZPVA} + \beta^v, \quad (2.7)$$

$$\gamma^{vib} = \Delta\gamma^{ZPVA} + \gamma^v. \quad (2.8)$$

W równaniach (2.5)–(2.6) X^{nr} ($X = \beta, \gamma$) oznacza człon wynikający ze zmiany równowagowego położenia jąder w obecności zaburzenia, natomiast X^{curv} ($X = \beta, \gamma$) definiuje człon związany ze zmianą energii drgań zerowych (*ang. zero-point vibrational energy, ZPVE*). Człon ΔX^{ZPVA} ($X = \beta, \gamma$) występujący w równaniach (2.7)–(2.8) jest związany z poprawką ZPVA (*ang. zero-point vibrational average, ZPVA*), natomiast X^v ($X = \beta, \gamma$) jest wkładem czysto wibracyjnym. Szczegółowe omówienie poszczególnych wkładów oraz sposobów ich obliczania można znaleźć w literaturze przedmiotu [15–36]. W niniejszej dysertacji przedstawione będą wyniki obliczeń poprawek wibracyjnych uzyskane w oparciu o podział dany równaniami (2.7)–(2.8). Należy jednak podkreślić, iż obydwa przedstawione podziały prowadzą do identycznych wartości β^{vib} oraz γ^{vib} .

Porównanie wartości składowych hiperpolaryzowalności uzyskanych teoretycznie z danymi eksperymentalnymi może być dokonane jedynie w nielicznych przypadkach. Znakomita większość danych doświadczalnych dostarcza informacji o uśrednionych wartościach hiperpolaryzowalności rzędu pierwszego [15]:

$$\beta_\mu = \sum_{\eta=x,y,z} \frac{\mu_\eta \beta_\eta}{|\mu|}, \quad (2.9)$$

gdzie

$$\beta_\eta = \frac{1}{5} \sum_{\xi=x,y,z} (\beta_{\eta\xi\xi} + \beta_{\xi\eta\xi} + \beta_{\xi\xi\eta}) \quad (2.10)$$

oraz drugiego:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} (\gamma_{\xi\xi\eta\eta} + \gamma_{\xi\eta\xi\eta} + \gamma_{\xi\eta\eta\xi}). \quad (2.11)$$

2.2 Metoda sumowania po stanach

Ogólne wyrażenie, wyprowadzone w ramach formalizmu zależnego od czasu rachunku zaburzeń, dla polaryzowalności n -tego rzędu $X_{\alpha\beta\dots}^n(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$, gdzie $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$, dane jest przez [15]:

$$X_{\alpha\beta\dots}^n(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} & \hbar^{-n} \sum \mathcal{P}_{-\sigma, 1, 2, \dots, n} \sum_{a_1} \sum_{a_2} \dots \sum_{a_n} \langle g | \hat{\mu}_\alpha | a_1 \rangle \langle a_1 | \hat{\mu}_\beta | a_2 \rangle \dots \\ & \times [(\omega_{a_1} - \omega_\sigma)(\omega_{a_2} - \omega_\sigma + \omega_{a_1}) \dots (\omega_{a_n} - \omega_n)]^{-1}. \end{aligned}$$

W równaniu powyższym $\mathcal{P}_{-\sigma,1,2,\dots,n}$ jest operatorem permutującym pary $(\alpha, -\omega_\sigma)$, $(\beta, \omega_1) \dots$. Indeksy dolne a_1, a_2, \dots, a_n odnoszą się do stanów wzbudzonych układu o energiach $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \dots, \hbar\omega_n$. Stany te, w zależności od przyjętego modelu, mogą być stanami czysto elektronowymi, wibronowymi, bądź też rowibronowymi. Oczywistym jest, iż $X_{\alpha\beta}^1, X_{\alpha\beta\gamma}^2$ oraz $X_{\alpha\beta\gamma\delta}^3$ oznaczają odpowiednio $\alpha_{\alpha\beta}, \beta_{\alpha\beta\gamma}$ oraz $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$.

2.2.1 Wkłady elektronowe

Przyjmując, iż stany wzbudzone oraz stan podstawowy są stanami wibronowymi, ogólne wyrażenie na polaryzowalność (2.12) dla $n=2$ przyjmuje postać:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \quad (2.13)$$

$$\hbar^{-2} \sum \mathcal{P}_{-\sigma,1,2} \sum'_{k,K} \sum'_{l,L} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_\alpha | K, k \rangle \langle k, K | \hat{\mu}_\beta | L, l \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_\gamma | 0, 0 \rangle}{(\omega_{Kk} - \omega_\sigma)(\omega_{Ll} - \omega_2)},$$

gdzie $\hat{\mu}$ jest operatorem zdefiniowanym następująco:

$$\hat{\mu} = \mu - \langle 0, 0 | \mu | 0, 0 \rangle. \quad (2.14)$$

Ponadto, $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$. Symbol $|K, k\rangle$ oznacza stan wibronowy (k -ty stan wibracyjny dla elektronowego stanu K). Znak (') wskazuje, iż z sumowania wyłączony jest wibronowy stan podstawowy. Energie występujące w mianownikach zdefiniowane są względem wibronowego stanu podstawowego:

$$\omega_{Kk} = \frac{E_{Kk} - E_{00}}{\hbar}. \quad (2.15)$$

Separacja ruchu elektronów oraz jąder prowadzi do wyrażenia na czysto elektronowe wkłady do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu [15]:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \quad (2.16)$$

$$\hbar^{-2} \sum \mathcal{P}_{-\sigma,1,2} \sum'_K \sum'_L \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | K \rangle \langle K | \hat{\mu}_\beta | L \rangle \langle L | \hat{\mu}_\gamma | 0 \rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_2)}.$$

W oparciu o zdefiniowane wcześniej symbole, hiperpolaryzowalność drugiego rzędu przedstawić można w postaci sumy po wibronowych stanach wzbudzonych:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(+)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(-)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ &= \hbar^{-3} \sum \mathcal{P}_{-\sigma,1,2,3} \times \\ &\left\{ \sum'_{k,K} \sum'_{l,L} \sum'_{m,M} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_\alpha | K, k \rangle \langle k, K | \hat{\mu}_\beta | L, l \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_\gamma | M, m \rangle \langle m, M | \hat{\mu}_\delta | 0, 0 \rangle}{(\omega_{Kk} - \omega_\sigma)(\omega_{Ll} - \omega_2 - \omega_3)(\omega_{Mm} - \omega_3)} \right\} \end{aligned}$$

$$- \sum'_{k,K} \sum'_{l,L} \frac{\langle 0,0|\hat{\mu}_\alpha|K,k\rangle \langle k,K|\hat{\mu}_\beta|0,0\rangle \langle 0,0|\hat{\mu}_\gamma|L,l\rangle \langle l,L|\hat{\mu}_\delta|0,0\rangle}{(\omega_{Kk} - \omega_\sigma)(\omega_{Ll} - \omega_3)(\omega_{Ll} + \omega_2)}. \quad (2.17)$$

Wkład czysto elektronowy do γ przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(+)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(-)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ &= \hbar^{-3} \sum \mathcal{P}_{-\sigma,1,2,3} \times \left\{ \sum'_K \sum'_L \sum'_M \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle \langle K|\hat{\mu}_\beta|L\rangle \langle L|\hat{\mu}_\gamma|M\rangle \langle M|\hat{\mu}_\delta|0\rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_2 - \omega_3)(\omega_M - \omega_3)} \right. \\ &\quad \left. - \sum'_K \sum'_L \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle \langle K|\hat{\mu}_\beta|0\rangle \langle 0|\hat{\mu}_\gamma|L\rangle \langle L|\hat{\mu}_\delta|0\rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_3)(\omega_L + \omega_2)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

W powyższym równaniu, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(-)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ oznacza człon renormalizacyjny pojawiający się w czwartym rzędzie wielociałowego rachunku zaburzeń [37]. Ze względu na fakt, iż w obszarze zainteresowań uczonych znajdują się głównie molekuly organiczne o rozmiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu atomów, znakomitą większość obliczeń właściwości elektrooptycznych wykonano metodą sumowania po stanach z półempirycznymi hamiltonianami [39–53]. Wyrażenia (2.16) oraz (2.18) definiują β oraz γ jako sumy po dipolowych momentach przejścia pomiędzy stanami elektronowymi podzielone przez energie pobudzeń. Postać mianowników w wyrażeniach (2.16) oraz (2.18) sugeruje, iż największy wkład do β bądź γ pochodzący winien od stanów nisko leżących. Wkład ten będzie tym większy, im większy będzie dipolowy moment przejścia pomiędzy stanem podstawowym a nisko leżącym stanem wzbudzonym. W takim przypadku wzory (2.16) oraz (2.18) można znacząco uprościć. Wyrażenie (2.16) przyjmuje wówczas postać [54, 55]:

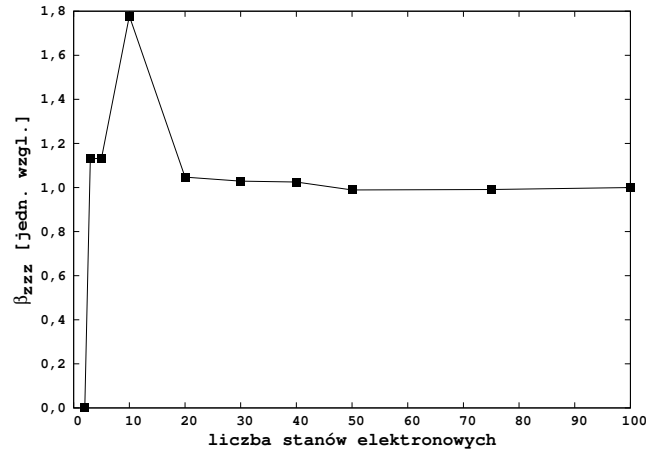
$$\beta_{\alpha\alpha\alpha}^e(0) = 6\hbar^{-2} \frac{(\langle K|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle - \langle 0|\hat{\mu}_\alpha|0\rangle) \langle 0|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle^2}{\omega_K^2}. \quad (2.19)$$

W powyższym wyrażeniu $\beta_{\alpha\alpha\alpha}^e(0)$ oznacza składową diagonalną statycznej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Równanie (2.19) jest podstawą tzw. modelu dwustanowego i pełni ogromną rolę w opisie i projektowaniu cząsteczek donorowo–akceptorowych o dużej wartości β .

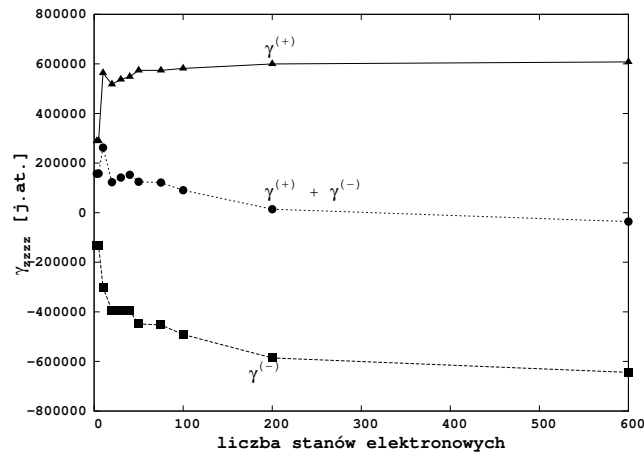
Analogiczne wyrażenie dla hiperpolaryzowalności drugiego rzędu przyjmuje postać:

$$\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) = 24\hbar^{-3} \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle^2 (\langle K|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle - \langle 0|\hat{\mu}_\alpha|0\rangle) - \langle 0|\hat{\mu}_\alpha|K\rangle^4}{\omega_K^3}. \quad (2.20)$$

Na rys. (2.1)–(2.2) przedstawiono zależność elektronowej hiperpolaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu od liczby stanów elektronowych uwzględnionych w sumowaniu dla molekuly 4-nitroaniliny (PNA), która jest modelowym układem donorowo–akceptorowym. Widmo elektronowe cząsteczki PNA pokazuje



Rysunek 2.1: Zależność składowej diagonalnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu cząsteczki 4-nitroaniliny (PNA) od liczby stanów elektronowych w równaniu (2.16). Obliczenia wykonano półempiryczną metodą GRINDOL [38]. Elektronowe stany wzbudzone oraz parametry spektroskopowe wyznaczono metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi (CIS)



Rysunek 2.2: Zależność składowej diagonalnej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu cząsteczki 4-nitroaniliny (PNA) od liczby stanów elektronowych w równaniu (2.18). Obliczenia wykonano półempiryczną metodą GRINDOL [38]. Elektronowe stany wzbudzone oraz parametry spektroskopowe wyznaczono metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi (CIS)

istnienie nisko leżącego stanu z przeniesieniem ładunku (tzw. stan CT) [56]. W przypadku omawianej molekuly PNA, składowa $\beta_{\alpha\alpha\alpha}$ odnosi się do jej osi dwukrotnej, wzdłuż której następuje przeniesienie ładunku w trakcie wzbudzenia do pierwszego, nisko leżącego stanu elektronowego. Uwzględnienie zaledwie dwóch stanów (podstawowego i pierwszego wzbudzonego) prowadzi do wartości β jakościowo (a nawet ilościowo) zadowalającej. Niemniej jednak, dla układów donorowo–akceptorowych o nisko leżących stanach typu CT o dużej intensywności pasma, model dwustanowy dla β (równ. (2.19)) daje jakościowo poprawne rezultaty. Powyższa obserwacja nie może być jednak uogólniona na przypadek modelu dwustanowego dla γ danego równaniem (2.20). Jedną z nielicznych molekuł, dla których udało się przewidzieć poprawnie wartość γ w oparciu o model dwustanowy, jest barwnik betainowy charakteryzujący się silnie ujemnym solwatochromizmem [57]. Znacznie lepsze rezultaty dla związków organicznych udaje się uzyskać w oparciu o model trójstanowy [58–60]. Powodem, dla którego model dwustanowy w tak niezadowalający sposób przewiduje wartość γ jest człon renormalizacyjny $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(-)}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Jak wynika z rys. (2.2) uwzględnienie nawet kilkuset stanów nie prowadzi do dobrego znaku hiperpolarizowalności drugiego rzędu (znak γ_{zzzz} dla molekuly PNA z orientacją w kartezyjańskim układzie współrzędnych, dla której wykonano obliczenia winien być dodatni [61]). Główną przyczyną tak fatalnej zbieżności jest fakt, iż obliczenia wykonano metodą CIS. Zrównoważony opis poprawki w czwartym rzędzie rachunku zaburzeń wymaga uwzględnienia w członie $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(+)}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ pobudzeń wielokrotnych [37]. Rozwinięcie CI zawierające pobudzenia pojedyncze oraz podwójne prowadzi do znaczącej poprawy rezultatów obliczeń γ metodą sumowania po stanach [62].

2.2.2 Wkłady oscylacyjne. Przybliżenie podwójnie harmoniczne

W paragrafie (2.1) przedstawiono sposób podziału całkowitej odpowiedzi na część elektronową oraz wibracyjną. Padło tam również stwierdzenie, iż w niniejszej dysertacji wkłady oscylacyjne do właściwości elektrooptycznych obliczane będą stosownie do podziału danego równaniami (2.7) oraz (2.8). Stosując rachunek zaburzeń Bishopa–Kirtmana, wkład czysto wibracyjny do hiperpolarizowalności pierwszego rzędu dany jest przez [17]:

$$\beta^v(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha] + [\mu^3], \quad (2.21)$$

gdzie

$$[\mu\alpha] = \frac{1}{2}\hbar^{-1} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum'_k (\mu_\alpha)_{0k} (\alpha_{\beta\gamma})_{k0} (\omega_k \pm \omega_\sigma)^{-1} \quad (2.22)$$

oraz

$$[\mu^3] = \hbar^{-2} \sum P_{-\sigma,1,2} \quad (2.23)$$

$$\times \sum'_k \sum'_l (\mu_\alpha)_{0k} (\bar{\mu}_\beta)_{kl} (\mu_\gamma)_{l0} (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l - \omega_2)^{-1}.$$

Ponadto,

$$(\omega_k \pm \omega_\sigma)^{-1} = (\omega_k + \omega_\sigma)^{-1} + (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1}, \quad (2.24)$$

$$(\mu_\alpha)_{0k} = \langle 0 | \mu_\alpha | k \rangle \quad (2.25)$$

oraz

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{k0} = \langle k | \alpha_{\alpha\beta} | 0 \rangle. \quad (2.26)$$

Czysto oscylacyjny wkład do hiperpolaryzowalności drugiego rzędu przyjmuje postać:

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^v(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] + [\mu^4], \quad (2.27)$$

gdzie

$$[\alpha^2] = \frac{1}{4}\hbar^{-1} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum'_k (\alpha_{\alpha\beta})_{0k} (\alpha_{\gamma\delta})_{k0} (\omega_k - \omega_2 - \omega_3)^{-1}, \quad (2.28)$$

$$[\mu\beta] = \frac{1}{6}\hbar^{-1} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum'_k (\mu_\alpha)_{0k} (\beta_{\beta\gamma\delta})_{k0} (\omega_k \pm \omega_\sigma)^{-1}, \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha] &= \frac{1}{2}\hbar^{-2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum'_k \sum'_l \{ (\mu_\alpha)_{0k} (\bar{\mu}_\beta)_{kl} (\alpha_{\gamma\delta})_{l0} \\ &\times [(\omega_k + \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l + \omega_2 + \omega_3)^{-1} + (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l - \omega_2 - \omega_3)^{-1}] \\ &+ (\mu_\alpha)_{0k} (\bar{\alpha}_{\beta\gamma})_{kl} (\mu_\delta)_{l0} (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l - \omega_3)^{-1} \} \end{aligned} \quad (2.30)$$

oraz

$$\begin{aligned} [\mu^4] &= \hbar^{-3} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \left[\sum'_k \sum'_l \sum'_m (\mu_\alpha)_{0k} (\bar{\mu}_\beta)_{kl} (\bar{\mu}_\gamma)_{lm} (\mu_\delta)_{m0} \right. \\ &\times (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l - \omega_2 - \omega_3)^{-1} (\omega_m - \omega_3)^{-1} \\ &\left. - \sum'_k \sum'_l (\mu_\alpha)_{0k} (\mu_\beta)_{k0} (\mu_\gamma)_{0l} (\mu_\delta)_{l0} (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_l - \omega_3)^{-1} (\omega_l + \omega_2)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Zdefiniowane powyżej poszczególne wkłady do β^v oraz γ^v nie są trudne do wyznaczenia dla cząsteczek dwuatomowych. W tym celu należy obliczyć wkłady czysto elektronowe do μ , α oraz β w funkcji odległości międzyjądrowej, a następnie wykonać całkowanie numeryczne. Taki sposób postępowania został zaprezentowany w następnym rozdziale, gdzie przedstawiono wyniki obliczeń dla hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu w warunkach podwójnego rezonansu. Trudności w obliczeniu ścisłych funkcji wibracyjnych dla molekuł wieloatomowych powodują, iż wyznaczenie wkładów do β^v oraz γ^v wymaga innego formalizmu. Metoda, jaką zaproponowali Bishop i Kirtman, umożliwia przedstawienie β^v oraz γ^v w postaci wkładów poszczególnych rzędów względem zaburzenia mechanicznego oraz elektrycznego [17]:

$$\alpha^v = [\mu^2]^{0,0} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1}, \quad (2.32)$$

$$\beta^v = [\mu\alpha]^{0,0} + [\mu\alpha]^{2,0} + [\mu\alpha]^{1,1} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1} \quad (2.33)$$

oraz

$$\begin{aligned} \gamma^v = & [\alpha^2]^{0,0} + [\alpha^2]^{2,0} + [\alpha^2]^{1,1} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu\beta]^{2,0} \\ & + [\mu\beta]^{1,1} + [\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1} + [\mu^4]^{2,0} + [\mu^4]^{1,1}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Człon $[X^{n,m}]$ występujący w powyższych równaniach oznacza wkład rzędu n wynikający z anharmoniczności elektrycznej oraz wkład rzędu m względem anharmoniczności mechanicznej do wielkości X . Zaniedbanie członów związanych z anharmonicznością mechaniczną oraz elektryczną równoznaczne jest z wprowadzeniem przybliżenia podwójnie harmonicznego. Część wibracyjna polaryzowalności, hiperpolaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu przyjmuje wówczas postać:

$$\alpha^v \simeq [\mu^2]^{0,0}, \quad (2.35)$$

$$\beta^v \simeq [\mu\alpha]^{0,0}, \quad (2.36)$$

$$\gamma^v \simeq [\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0}. \quad (2.37)$$

Ze względu na złożoność numeryczną, znakomita większość obliczeń wkładów wibracyjnych do nieliniowych właściwości elektrooptycznych dla molekuł wieloatomowych przeprowadzona została w oparciu o przybliżenie podwójnie harmoniczne [63–71].

2.2.3 Metoda sumowania po orbitalach

Niesprzężona metoda Hartree–Focka (*ang. uncoupled Hartree–Fock*, UCHF) znana jest również pod nazwą metody sumowania po orbitalach (*ang. sum over orbitals*, SOO) [72–79]. W metodzie tej niezaburzony hamiltonian H^0 jest sumą jednoelektronowych hamiltonianów:

$$H^0 = \sum_i h^0(i), \quad (2.38)$$

a zaburzenie jest sumą jednocząstkowych oddziaływań:

$$H' = \sum_i h'(i). \quad (2.39)$$

Funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H^0 dane są w postaci wyznaczników:

$$|\Psi^0\rangle = |\chi_1^{(0)} \dots \chi_a^{(0)} \dots \chi_N^{(0)}\rangle, \quad (2.40)$$

gdzie indeks dolny przebiega po N spinorbitalach. a, b, c, \dots oznaczają stany dziurowe, natomiast r, s, t, \dots będą oznaczać stany cząstkowe. Spinorbitale $\chi_a^{(0)}$ są rozwiązaniami niezaburzonego zagadnienia własnego:

$$h^0 \chi_i^{(0)} = \epsilon_i^{(0)} \chi_i^{(0)}. \quad (2.41)$$

Funkcja falowa stanu podstawowego $|\Psi^0\rangle$ jest funkcją własną hamiltonianu danego równaniem (2.38):

$$H^0 |\Psi^0\rangle = \left(\sum_a \epsilon_a^{(0)} \right) |\Psi^0\rangle, \quad (2.42)$$

gdzie suma obejmuje wszystkie obsadzone orbitale a . Jako że H' można przedstawić w postaci sumy jednocząstkowych oddziaływań, analogicznie do równania (2.42) można zapisać:

$$(H^0 + H') |\Phi^0\rangle = \left(\sum_a \epsilon_a \right) |\Phi^0\rangle, \quad (2.43)$$

gdzie ϵ_a jest energią orbitalną w obecności zaburzenia H' . Energia całkowita układu w obecności zaburzenia dana jest przez:

$$\mathcal{E} = \sum_a \epsilon_a. \quad (2.44)$$

Korzystając z rozwinięcia Taylora energii względem zaburzenia (2.1) oraz przyjmując $H' = -\mathbf{F}\boldsymbol{\mu}$, w trzecim oraz czwartym rzędzie orbitalnego rachunku zaburzeń otrzymamy odpowiednio hiperpolarizowalność rzędu pierwszego:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}(0) = \mathcal{S}(\alpha\beta\gamma) \left\{ \sum_{ars} \frac{\langle a | \mu_\alpha | r \rangle \langle r | \mu_\gamma | s \rangle \langle s | \mu_\beta | a \rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_a)} \right\}$$

$$- \sum_{abr} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle b|\mu_\gamma|a\rangle\langle r|\mu_\beta|b\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_b)} \} \quad (2.45)$$

oraz drugiego:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(0) = \mathcal{S}(\alpha\beta\gamma\delta) \{ & \sum_{arst} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle r|\mu_\delta|s\rangle\langle s|\mu_\gamma|t\rangle\langle t|\mu_\beta|a\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_a)(\epsilon_t - \epsilon_a)} \\ & + \sum_{abcr} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle b|\mu_\delta|a\rangle\langle c|\mu_\gamma|b\rangle\langle r|\mu_\beta|c\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_r - \epsilon_b)(\epsilon_r - \epsilon_c)} \\ & - \sum_{abrs} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle r|\mu_\delta|s\rangle\langle b|\mu_\gamma|a\rangle\langle s|\mu_\beta|b\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_a)(\epsilon_s - \epsilon_b)} \\ & - \sum_{abrs} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle b|\mu_\delta|a\rangle\langle r|\mu_\gamma|s\rangle\langle s|\mu_\beta|b\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_r - \epsilon_b)(\epsilon_s - \epsilon_b)} \\ & - \sum_{abrs} \frac{\langle a|\mu_\alpha|r\rangle\langle b|\mu_\delta|s\rangle\langle r|\mu_\gamma|b\rangle\langle s|\mu_\beta|a\rangle}{(\epsilon_r - \epsilon_a)(\epsilon_r - \epsilon_b)(\epsilon_s - \epsilon_a)} \}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

\mathcal{S} w powyższych równaniach oznacza odpowiedni symetryzator. Opisany w niniejszym paragrafie sposób wyprowadzenia niezależnych od czasu hiperpolarizowalności (β oraz γ), znany również pod nazwą orbitalnego rachunku zaburzeń, nie jest jedyną metodą uzyskania równań (2.45) – (2.46). Alternatywnym formalizmem jest zależny od czasu rachunek zaburzeń [80, 81]. Zaniedbanie zależności od częstości promieniowania elektromagnetycznego (dyspersji) oraz reprezentacja stanów wzbudzonych w postaci pobudzonych wyznaczników Slatera prowadzi do wyrażen (2.45) – (2.46). Elementy macierzowe pomiędzy funkcjami wyznacznikowymi dla operatorów jednoelektronowych można obliczyć w łatwy sposób w oparciu o reguły Slatera. Metodologia ta została szczegółowo opisana przez Jacquemina i *wsp.* [82]. Pobudzony wyznacznik Slatera nie jest zazwyczaj dobrą reprezentacją funkcji falowej stanu wzbudzonego. W mianownikach równań (2.45)–(2.46) występują różnice energii orbitalnych, które w znakomitej większości przypadków nie opisują poprawnie różnic pomiędzy energiami pobudzeń obserwowanymi eksperymentalnie, bądź też obliczonymi przy użyciu zaawansowanych metod chemii kwantowej. Tablica (2.1) zawiera rezultaty obliczeń nieliniowych właściwości optycznych dla molekuly PNA wraz z wartościami energii orbitali granicznych (HOMO oraz LUMO). Eksperymentalnie obserwowana energia pobudzenia do stanu singletowego z przeniesieniem ładunku dla molekuly PNA wynosi około 4 eV [83]. Obliczenia metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi pokazują, iż funkcja falowa stanu wzbudzonego z przeniesieniem ładunku zdominowana jest przez pobudzony wyznacznik

Tablica 2.1: Składowe diagonalne β oraz γ dla molekuly PNA. ϵ oznacza energie orbitalne. Wszystkie wartości podano w j.at. w konwencji T [85]

	HF/4-31G	B3LYP/4-31G
β_{zzz}	783	8870
γ_{zzzz}	48826	1288193
ϵ_{HOMO}	-0,3268	-0,2251
ϵ_{LUMO}	0,0554	-0,0697
$\Delta\epsilon$	0,3822	0,1554

$|\Psi_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}\rangle$. Wynikająca stąd energia pobudzenia wynosi 10 eV.¹ Rozbieżność pomiędzy eksperymentalną a teoretyczną wartością energii pobudzenia (w ramach przyjętego przybliżenia) winna prowadzić do niedoszacowanych obliczonych wartości polaryzowalności i hiperpolaryzowalności molekularnych. Wartość składowej diagonalnej tensora β obliczona metodą UCHF wynosi 783 j.at. (por. tablica (2.1)). W rozdziale (5) przedstawione zostaną wyniki obliczeń dla molekuly PNA metodą skończonego pola ($\beta_{zzzz} = 1280$ j.at.). Jak widać, metoda UCHF prowadzi do mocno niedoszacowanych wartości nieliniowych właściwości optycznych. Dla porównania, w tablicy (2.1) zamieszczono rezultaty obliczeń metodą UCHF w oparciu o orbitale Kohna–Shama. Jak należało się spodziewać, wartości składowych tensorów β oraz γ są mocno przeszacowane [84].

Metoda UCHF stosowana była głównie w latach siedemdziesiątych ze względu na jej stosunkowo niewielki koszt obliczeniowy w porównaniu z bardziej zaawansowanymi metodami chemii kwantowej. Wyznaczenie tensorów β oraz γ wymaga obliczenia całek momentu dipolowego w bazie orbitali atomowych i przetransformowania ich do bazy orbitali molekularnych, a następnie wykonania sumowania danego równaniami (2.45)–(2.46). Mniej złożone obliczeniowo jest zastosowanie metody skończonego pola (par. (2.3)). Przewagą jaką daje metoda UCHF polega na możliwości analizy wkładów orbitalnych do β oraz γ . Jednym z pionierów stosowania tej metody był Hameka, który wyznaczył hiperpolaryzowalności dla wielu układów organicznych, aż do drugiego rzędu [86–93]. W swoich pierwszych pracach Hameka użył metody Hückla do obliczeń energii orbitalnych, by następnie wykorzystać rozszerzoną metodę Hückla (*ang. extended Hückel method*, EHM) [91, 92]. Dokładność podatności² uzyskanych przy

¹Obliczona jako różnica energii orbitalnych HOMO oraz LUMO.

²W swoich pracach Hameka używał pojęcia podatności w odniesieniu do tensora γ . W rzeczywistości obliczany był jednak czysto molekularny parametr, bardziej właściwe jest używanie pojęcia hiperpolaryzowalności, które wprowadził dwie dekady wcześniej D. Buckingham.

pomocy EHM oszacowana została przez Hamekę poprzez porównanie z rezultatami obliczonymi w oparciu o przybliżenie PPP-CIS (*ang. Pariser–Parr–Pople, configuration interactions with singles*) [90–93]. Zastosowania metody UCHF w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych dotyczyły polienów [82, 94] oraz pochodnych benzenu [95–101]. Najnowsze prace prezentujące wyniki obliczeń nieliniowych właściwości optycznych metodą UCHF poświęcone były dużym układom, dla których bardziej dokładne metody chemii kwantowej są wciąż obliczeniowo zbyt wymagające. Wymienić w tym kontekście należy fullereny [102], nanorurki [103, 104], inne układy węglowe [105], oligomery [106] oraz polimery [107].

2.3 Metoda skończonego pola

Metoda skończonego pola (*ang. finite-field method*) jest powszechnie stosowaną metodą obliczania właściwości elektrycznych molekuł wszędzie tam, gdzie nie są dostępne *analityczne techniki*³ bądź jest ono zbyt kosztowne. W przypadku wielu dostępnych dziś programów, w pełni analityczne obliczenia właściwości elektrycznych możliwe są jedynie w ramach metody Hartree–Focka.

Niech molekula znajduje się w zewnętrznym, jednorodnym polu elektrycznym, które przyłożone jest wzdłuż jednej z osi w kartezjańskim układzie współrzędnych (np. $\mathbf{F}=(0,0,F_z)$). W oparciu o równania (2.1)–(2.2), uzyskać można [109]:

$$E(F_\alpha) = E(0) - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2}\alpha_{\alpha\alpha} F_\alpha^2 - \frac{1}{6}\beta_{\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^3 - \frac{1}{24}\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^4 - \dots \quad (2.47)$$

oraz

$$\mu_\alpha(F_\alpha) = \mu_\alpha(0) + \alpha_{\alpha\alpha} F_\alpha + \frac{1}{2}\beta_{\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^2 + \frac{1}{6}\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^3 + \dots, \quad (2.48)$$

gdzie $E(0)$ oraz $\mu_\alpha(0)$ są odpowiednio energią oraz składową α momentu dipolowego pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego. Biorąc w powyższych rozwinięciach człony zależne od pola w potęgach mniejszej niż piąta (równ. (2.47)) oraz czwarta (równ. (2.48)) i podstawiając wartości pola $\pm F_\alpha, \pm 2F_\alpha$

³Dla przykładu, w powszechnie stosowanym pakiecie Gaussian [108], obliczenia właściwości elektrycznych przy użyciu metody MP2 (*ang. second-order Møller–Plesset perturbation theory*) przeprowadzone mogą być jedynie częściowo analitycznie. Moment dipolowy wyznaczany jest z gęstości elektronowej MP2. Polaryzowalność również obliczana jest analitycznie. Składowe hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu obliczane są natomiast poprzez różniczkowanie numeryczne analitycznych polaryzowalności.

otrzymamy dwa układy czterech równań z czterema niewiadomymi. Rozwiązanie tych układów równań prowadzi do następujących wyrażeń na składowe diagonalne [109]:

$$\mu_\alpha F_\alpha = -\frac{2}{3}[E(F_\alpha) - E(-F_\alpha)] + \frac{1}{12}[E(2F_\alpha) - E(-2F_\alpha)], \quad (2.49)$$

$$\mu_\alpha(0) = \frac{2}{3}[\mu_\alpha(F_\alpha) + \mu_\alpha(-F_\alpha)] - \frac{1}{6}[\mu_\alpha(2F_\alpha) + \mu_\alpha(-2F_\alpha)], \quad (2.50)$$

$$\alpha_{\alpha\alpha} F_\alpha^2 = \frac{5}{2}E(0) - \frac{4}{3}[E(F_\alpha) + E(-F_\alpha)] + \frac{1}{12}[E(2F_\alpha) + E(-2F_\alpha)], \quad (2.51)$$

$$\alpha_{\alpha\alpha} F_\alpha = \frac{2}{3}[\mu_\alpha(F_\alpha) - \mu_\alpha(-F_\alpha)] - \frac{1}{12}[\mu_\alpha(2F_\alpha) - \mu_\alpha(-2F_\alpha)], \quad (2.52)$$

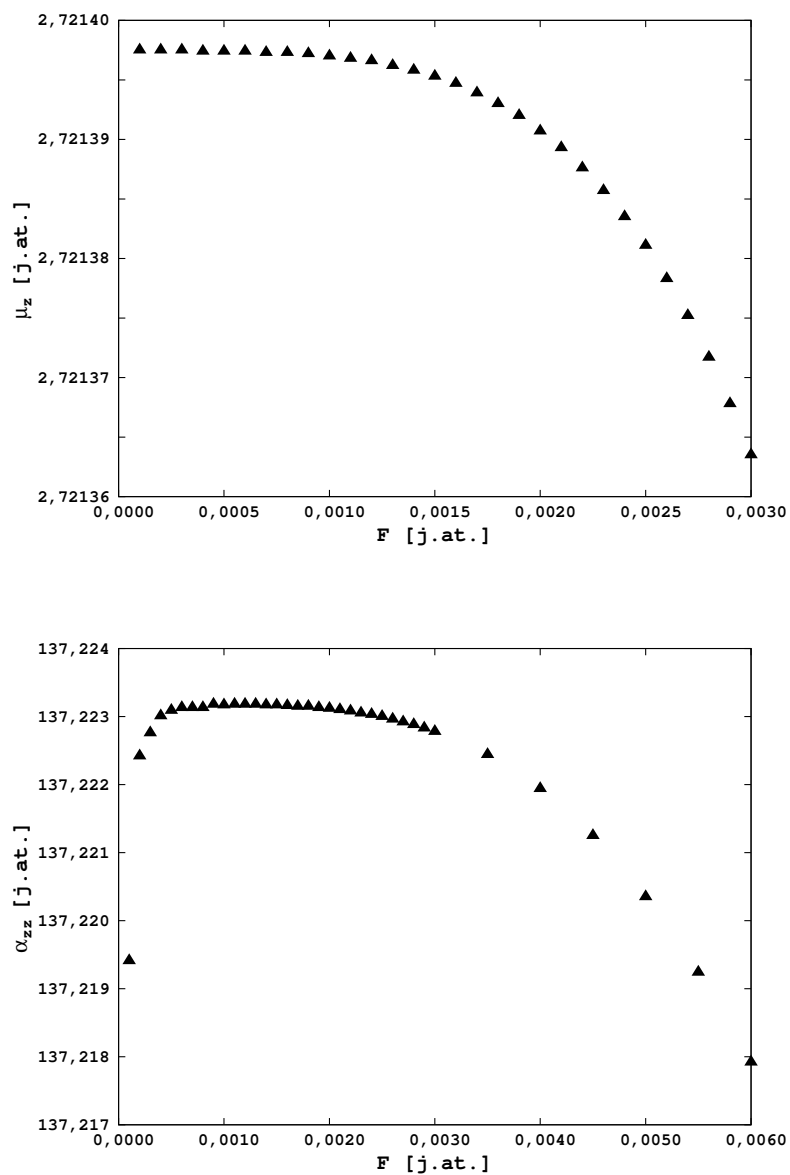
$$\beta_{\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^3 = [E(F_\alpha) - E(-F_\alpha)] - \frac{1}{2}[E(2F_\alpha) + E(-2F_\alpha)], \quad (2.53)$$

$$\beta_{\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^2 = \frac{1}{3}[\mu_\alpha(2F_\alpha) + \mu_\alpha(-2F_\alpha)] - \mu_\alpha(F_\alpha) - \mu_\alpha(-F_\alpha)], \quad (2.54)$$

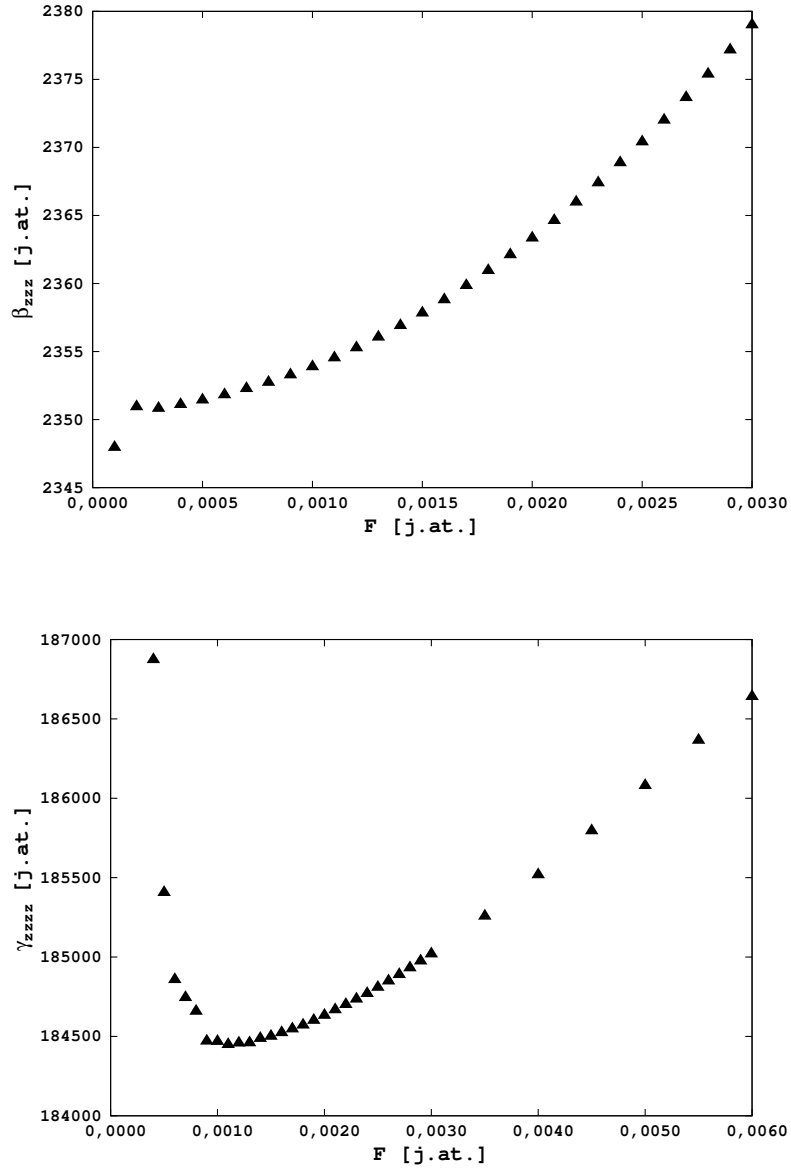
$$\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^4 = -6E(0) + 4[E(F_\alpha) + E(-F_\alpha)] - [E(2F_\alpha) + E(-2F_\alpha)], \quad (2.55)$$

$$\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha} F_\alpha^3 = \frac{1}{2}[\mu_\alpha(2F_\alpha) - \mu_\alpha(-2F_\alpha)] - [\mu_\alpha(F_\alpha) - \mu_\alpha(-F_\alpha)]. \quad (2.56)$$

Na rys. (2.3)–(2.4) zaprezentowano rezultaty uzyskane metodą skończonego pola (w oparciu o równania (2.49), (2.51), (2.53) oraz (2.55)). Jak wynika z rys. (2.3)–(2.4) obliczenia μ , α , β oraz γ są silnie uwarunkowane wyborem wartości natężenia pola elektrycznego użytego w procedurze różniczkowania numerycznego. Pochodna numeryczna jest tym dokładniejsza, im mniejsza jest wartość F . Jednakże im mniejsze są wartości natężenia pola elektrycznego, tym większa winna być dokładność obliczonej energii całkowitej (momentu dipolowego). Znakomita większość obliczeń właściwości elektrycznych wykonywana jest w podwójnej precyzji, co oznacza, iż energia wyznaczana jest z dokładnością nieprzekraczającą piętnastu cyfr znaczących. Stąd wartość F nie może być zbyt mała, gdyż winna indukować *zauważalne* zmiany energii całkowitej. W praktyce niezwykle trudno jest uzyskać tak wysoką zbieżność energii (piętnaście cyfr znaczących) dla dużej liczby funkcji bazowych (kilkuset). Dlatego też wartość pola elektrycznego dobierana jest w taki sposób, aby uzyskać wystarczająco duże zmiany energii, nie powodując jednak problemów ze zbieżnością rozwiązań równań Hartree–Focka, które występują przy dużych natężeniach pola elektrycznego. Przedstawione na rys. (2.3)–(2.4) zależności μ , α , β oraz γ od pola F pokazują, że wartość natężenia pola elektrycznego 0,001 j.at. zapewnia stabilność



Rysunek 2.3: Zależność momentu dipolowego oraz polaryzowalności od natężenia pola elektrycznego dla molekuly 4-nitroaniliny (PNA). Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31G z dwukrotną osią symetrii cząsteczki PNA równoległą do kartezjańskiej osi z



Rysunek 2.4: Zależność hiperpolaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu od natężenia pola elektrycznego dla molekuly 4-nitroaniliny (PNA). Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31G z dwukrotną osią symetrii cząsteczki PNA równoległą do kartezjańskiej osi z

numeryczną. Różniczkowanie momentu dipolowego w celu obliczenia α , β oraz γ jest obarczone mniejszym błędem, aczkolwiek wiarygodne numerycznie wartości β i γ pociągają za sobą konieczność zastosowania ostrych kryteriów zbieżności macierzy gęstości. W przypadku dużych układów, gdzie liczba funkcji bazowych jest znaczna, a baza zawiera liczne funkcje o niskich wartościach wykładników, uzyskanie wysokiej zbieżności macierzy gęstości nastroczać może sporych trudności. Uwaga ta dotyczy również różniczkowania numerycznego energii względem pola elektrycznego. Ponadto wyznaczenie momentu dipolowego w oparciu o uogólnioną gęstość elektronową (*ang. generalized density*) jest krokiem dużo bardziej kosztownym niż obliczenie energii. Właściwości elektryczne obliczone w oparciu o oba rozwinięcia, tj. energii oraz momentu dipolowego, winny być identyczne (na ile oczywiście pozwala dokładność numeryczna) pod warunkiem, że funkcja falowa spełnia teoremat Hellmanna–Feynmana [110].

2.4 Inne techniki obliczania wkładów elektronowych do właściwości elektrycznych molekuł

Obok opisanych w poprzednich paragrafach metod perturbacyjnych oraz metody skończonego pola, w obliczeniach wkładów elektronowych do właściwości elektrycznych molekuł stosowane są ponadto metody bazujące na funkcjach odpowiedzi (*ang. response functions*, RF) [111, 112]. Bez wątplenia najpopularniejszym wariantem tych metod jest przybliżenie chaotycznych faz (*ang. random-phase approximation*, RPA) [113]. Obecnie stosowane warianty RF pozwalają na obliczenia zarówno statycznych jak również dynamicznych własności elektrycznych (α, β, γ) dla metody pola samouzgodnionego [111], teorii funkcjonałów gęstości [114–118], metody sprzężonych klastrów [119] oraz wielokonfiguracyjnej metody pola samouzgodnionego [111]. Obok technik funkcji odpowiedzi, w obliczeniach dynamicznych właściwości elektrycznych stosuje się często zależną od czasu metodę Hartree–Focka (*ang. time-dependent Hartree–Fock*, TDHF) [120, 121]. Rezultaty obliczeń dynamicznych właściwości elektrooptycznych uzyskane metodą funkcji odpowiedzi dla funkcji referencyjnej Hartree–Focka oraz TDHF są identyczne (oczywiście przy założeniu pewnej dokładności numerycznej związanych z konkretną implementacją metod).

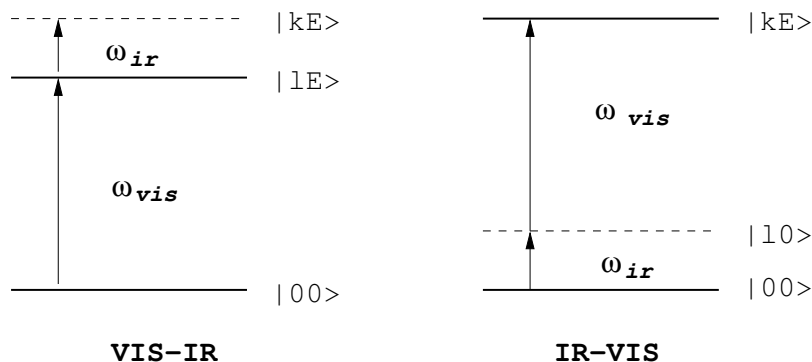
W niniejszej dysertacji statyczne właściwości elektryczne obliczano przede wszystkim w oparciu o metodę skończonego pola. W rozdziale (6) przedstawiono wyniki obliczeń wkładów elektronowych do polaryzowalności uzyskane jako pochodne pseudoenergii (*pseudo-energy derivatives*) w metodzie MP2 [122].

Rozdział 3

Studium modelowe procesu generacji częstości sumarycznej

3.1 Wprowadzenie

Spektroskopia oparta na zjawisku generacji częstości sumarycznej (*ang. sum-frequency generation*, SFG) cieszy się coraz większym zainteresowaniem, głównie w obszarze badań powierzchni [123–126]. Zasadniczym powodem popularności zastosowań zjawiska SFG w badaniach zjawisk powierzchniowych jest odmienna symetria przestrzenna na powierzchni i w objętości, którą ta powierzchnia ogranicza. Proces generacji częstości sumarycznej jest nieliniowym procesem optycznym drugiego rzędu. Na poziomie makroskopowym efekt ten opisywany jest przez podatność drugiego rzędu $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$, natomiast na poziomie mikroskopowym związany jest z hiperpolaryzowalnością pierwszego rzędu $\beta_{\alpha\beta\gamma}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$. W ośrodkach centrosymetrycznych wszystkie składowe tensora $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ wynoszą zero. Stąd w przypadku analizy zjawisk zachodzących na powierzchni ograniczającej centrosymetryczny ośrodek, mierzony sygnał w procesie SFG pochodzi wyłącznie od powierzchni. Realizacja eksperymentalna zarysowanego zjawiska polega na pomiarze intensywności sygnału częstości sumarycznej ($\omega_1 + \omega_2$), gdzie ω_1 oraz ω_2 są odpowiednio częstościami promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego i nadfioletu (UV-Vis) oraz podczerwieni (IR). W przypadku, gdy częstość jednej z wiązek jest z dala od rezonansu (ω_{uv-vis}), natomiast częstość drugiej (ω_{ir}) zmienia się w pewnym zakresie spektralnym, mamy do czynienia z wariantem pojedynczo-rezonansowej generacji częstości sumarycznej (*ang. singly resonant sum-frequency generation*, SRSFG). W sytuacji, gdy częstość jednej z wiązek dobrana jest w taki sposób, aby w przybliżeniu odpowiadała częstości rezonansowej (ω_{uv-vis}), a częstość drugiej (ω_{ir}) zmieniała się w pewnym zakresie, mówimy o podwójnie rezonansowym wariacie zjawiska generacji częstości sumarycznej (*ang. doubly resonant sum-frequency generation*, DRSG). Zjawisko podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej przedstawiono schematycznie na rys. (3.1). Teoria opisująca to zjawisko została rozwinięta i przedstawiona przez Huangą oraz



Rysunek 3.1: Schematyczna reprezentacja dwóch możliwych wariantów podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej

wsp. [127] oraz Lina i *wsp.* [128, 129]. Do momentu podjęcia przez autora badań omówionych w niniejszej pracy, formalizm ten nie był zastosowany do układów molekularnych. W niniejszym rozdziale przedstawiono metodykę obliczeń hiperpolaryzowalności molekularnych dla procesu podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej. Jako układ modelowy do obliczeń wybrano wodorek litu. Właściwości spektroskopowe (m.in. widmo elektronowo–oscylacyjne) tej molekuly uzyskane na drodze teoretycznej znakomicie zgadzają się z danymi eksperymentalnymi [130–136]. Ponadto liniowe właściwości elektryczne wodorku litu zostały wyznaczone przez szereg autorów [75, 137–139].

3.2 Podstawy teoretyczne. Metodologia obliczeń

Do opisu zjawiska podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej najwygodniej jest użyć formalizmu zależnego od czasu rachunku zaburzeń, a ściślej – metody sumowania po stanach, która została przedstawiona w rozdziale (2). Dla przypomnienia, wyrażenie definiujące hiperpolaryzowalność pierwszego

rzędu (w metodzie sumowania po stanach) dane jest przez:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \hbar^{-2} P(\alpha, \beta, \gamma; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) \times \sum'_{kK} \sum'_{lL} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_\alpha | K, k \rangle \langle k, K | \hat{\mu}_\beta | L, l \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_\gamma | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kK} - \omega_\sigma)(\omega_{lL} - \omega_2)}, \quad (3.1)$$

gdzie znaczenie użytych symboli zostało wyjaśnione w rozdziale (2). Zgodnie z wprowadzoną tamże konwencją, małe litery oznaczają stany wibracyjne, natomiast duże litery oznaczają stany elektronowe. Należy jednak podkreślić, że notacja $\langle l, L | \hat{\mu} | K, k \rangle$ oznacza *de facto* element dipolowego momentu przejścia pomiędzy dwoma stanami wibronowymi. Dla przypadku, w którym mamy do czynienia ze zjawiskiem podwójnego rezonansu, tj.: $\omega_1 + \omega_2 \simeq \omega_{kK}, \omega_1$ lub $\omega_2 \simeq \omega_{lL}$, człony nierezonansowe mogą być zaniedbane i wyrażenie opisujące hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu dla takiego zjawiska przyjmuje postać [140]:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} \sum'_{kK} \sum'_{lL} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_\alpha | K, k \rangle \langle k, K | \hat{\mu}_\beta | L, l \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_\gamma | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kK} - \omega_\sigma)(\omega_{lL} - \omega_2)} + \frac{1}{\hbar^2} \sum'_{kK} \sum'_{lL} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_\alpha | K, k \rangle \langle k, K | \hat{\mu}_\gamma | L, l \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_\beta | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kK} - \omega_\sigma)(\omega_{lL} - \omega_1)}, \quad (3.2)$$

gdzie K oraz L odnoszą się do stanów elektronowych, których różnica energii jest w przybliżeniu równa sumie częstości promieniowania elektromagnetycznego wiązek użytych w eksperymencie. Dla pary dwóch różnych długości fal ($\omega_{ir}, \omega_{vis}$), użytych w procesie generacji częstości sumarycznej, diagonalna składowa tensora hiperpolaryzowalności przyjmuje postać:

$$\beta_{zzz}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \beta_{zzz}^{ir-vis} + \beta_{zzz}^{vis-ir}, \quad (3.3)$$

gdzie β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} oznaczają odpowiednio:

$$\beta_{zzz}^{vis-ir} = \frac{1}{\hbar^2} \sum'_k \sum'_l \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_z | E, k \rangle \langle k, E | \hat{\mu}_z | E, l \rangle \langle l, E | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kE} - \omega_{vis} - \omega_{ir})(\omega_{lE} - \omega_{vis})} \quad (3.4)$$

oraz

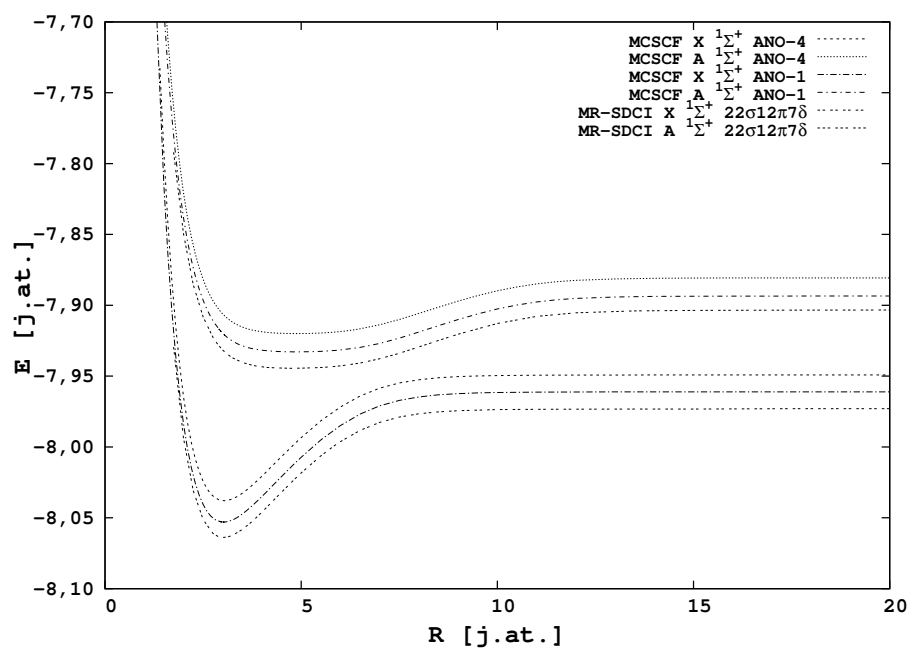
$$\beta_{zzz}^{ir-vis} = \frac{1}{\hbar^2} \sum'_k \sum'_l \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_z | E, k \rangle \langle k, E | \hat{\mu}_z | 0, l \rangle \langle l, 0 | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kE} - \omega_{ir} - \omega_{vis})(\omega_{l0} - \omega_{ir})}. \quad (3.5)$$

Obliczenie β_{zzz}^{vis-ir} oraz β_{zzz}^{ir-vis} , danych wzorami (3.4) oraz (3.5) wymaga znajomości momentu przejścia, momentu dipolowego w funkcji odległości międzyjądrowej, a także znajomości wibracyjnych funkcji własnych zarówno dla stanu

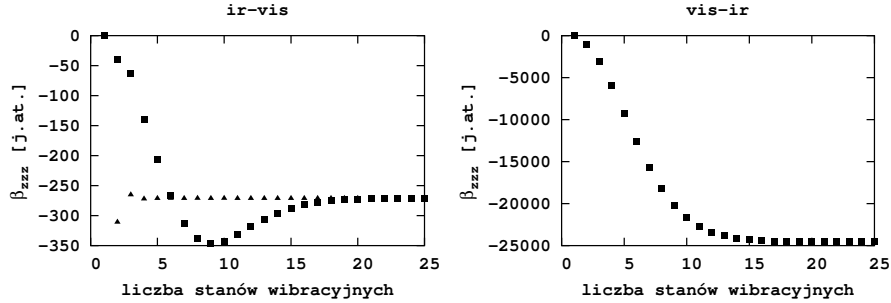
Tablica 3.1: Obliczone oraz doświadczalne [145] wartości różnic energii pobudzeń pomiędzy najniższymi poziomami oscylacyjnymi ($\Delta G_\nu = G_{\nu+1} - G_\nu$). Wszystkie wartości podano w cm^{-1}

$X^1\Sigma^+$			$A^1\Sigma^+$		
ν	ΔG_ν^{obl}	ΔG_ν^{eksp}	ν	ΔG_ν^{obl}	ΔG_ν^{eksp}
0	1353,5	1359,8	0	295,5	280,8
1	1308,7	1314,8	1	325,5	313,0
2	1264,9	1270,9	2	347,0	335,7
3	1221,8	1227,8	3	362,9	352,8

podstawowego jak również stanu wzbudzonego. Na potrzeby badań przedstawionych w niniejszym rozdziale, krzywe energii potencjalnej, krzywe momentu przejścia oraz momentu dipolowego dla stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Sigma^+$ zaczerpnięto z pracy Langhoffa i współpracowników. Uzyskane one zostały na drodze obliczeń wieloreferencyjną metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi oraz podwójnymi (MR-SDCI) [133]. W obliczeniach zaprezentowanych przez Langhoffa i *wsp.* zastosowano bazę funkcyjną typu Slatera ($22\sigma 12\pi 7\delta$). Na rys. (3.2) przedstawiono krzywe energii potencjalnej dla elektronowych stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Sigma^+$ uzyskane wielokonfiguracyjną metodą pola samouzgodnionego (*ang. multiconfigurational self-consistent field method*, MCSCF) dla baz funkcyjnych typu ANO [141, 142]. Obliczenia wykonano programem DALTON [143]. Dla porównania, na rys. (3.2) zamieszczono również krzywe energii potencjalnej obliczone przez Langhoffa i *wsp.* [132]. Bezpośrednie porównanie pokazuje, że rezultaty uzyskane metodą MR-SDCI dają niższą energię ograniczoną wariacyjnie. Dlatego też w oparciu o nie wykonano obliczenia przedstawione w niniejszym rozdziale. Wartości momentu dipolowego oraz momentu przejścia w funkcji odległości pomiędzy atomami litu oraz wodoru, uzyskane przez Langhoffa i *wsp.* autor niniejszej pracy wykorzystał do rozwiązania radialnego równania Schrödingera i w konsekwencji obliczenia momentów przejść pomiędzy funkcjami wibracyjnymi należącymi do różnych stanów elektronowych. Obliczenia wykonano metodą Numerova–Cooley’a programem VIBROT, który stanowi część pakietu MOLCAS [144].



Rysunek 3.2: Krzywe energii potencjalnej dla elektronowych stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Sigma^+$



Rysunek 3.3: Zależność hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu od liczby uwzględnionych stanów wibronowych. Krzywą (■) wykreślono dla przypadku, w którym liczba stanów wibracyjnych uwzględnionych w sumowaniu była identyczna dla obydwu stanów elektronowych. Krzywa (▲) prezentuje przypadek, gdy liczba stanów wibracyjnych dla elektronowego stanu $A^1\Sigma^+$ wynosiła 25. $\omega_{vis}=0,110$ oraz $\omega_{ir}=0,005$ j.at.

3.3 Dyskusja wyników

W tabelicy (3.1) przedstawiono obliczone oraz doświadczalne wartości różnic energii pobudeń pomiędzy stanami wibracyjnymi [145]. Wielkość G_ν zdefiniowana jest jako:

$$G_\nu = E(\nu, 0) - E(0, 0), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.6)$$

gdzie $E(\nu, J)$ jest energią poziomu wibracyjnego z liczbami kwantowymi oscylacji oraz rotacji oznaczonymi odpowiednio jako ν oraz J . Zaprezentowano jedynie różnice energii pobudeń dla czterech najniższych stanów wibracyjnych, ponieważ rozpatrywany będzie proces generacji częstości sumarycznej w warunkach rezonansu w najniższych stanach wibracyjnych dla obydwu analizowanych stanów elektronowych. Różnice pomiędzy obliczonymi a doświadczalnymi wartościami G_ν leżą w przedziale od kilku do kilkunastu centymetrów odwrotnych. Pozwala to przypuszczać, iż anharmoniczność została uwzględniona w obliczeniach w znaczącym stopniu. Z danych przedstawionych przez Langhoffa i *wsp.* wynika, iż różnica energii pomiędzy wibronowymi stanami $|E, 0\rangle$ oraz $|0, 0\rangle$ wynosi 25650 cm^{-1} ($0,1169 \text{ j.at.}$)[132].

Obliczenie β_{zzz}^{vis-ir} oraz β_{zzz}^{ir-vis} wymaga wykonania sumowania po wibronowych stanach wzbudzonych. W naturalny sposób rodzi się pytanie o zbieżność

wyrażeń (3.4) oraz (3.5) względem liczby stanów wibronowych. Na rys. (3.3) przedstawiono zależność wartości hiperpolaryzowalności β_{zzz} od liczby stanów wibracyjnych uwzględnionych w wyrażeniach (3.4) oraz (3.5). Wykres z lewej strony na rys. (3.3) ilustruje zbieżność β_{zzz}^{ir-vis} w zależności od liczby stanów wibronowych. Krzywą (■) wykreślono β_{zzz}^{ir-vis} dla identycznej liczby poziomów oscylacyjnych w elektronowych stanach $A^1\Sigma^+$ oraz $X^1\Sigma^+$. Jak wynika z przedstawionego wykresu, uwzględnienie powyżej 15 stanów oscylacyjnych dla obydwu stanów elektronowych prowadzi do jakościowo poprawnych rezultatów. Krzywa oznaczona jako (▲) wykreślona została dla przypadku, gdy dla stanu $A^1\Sigma^+$ uwzględnionych zostało 25 stanów wibracyjnych. Krzywa (▲) przedstawia więc zbieżność β_{zzz}^{ir-vis} względem liczby poziomów oscylacyjnych uwzględnionych dla elektronowego stanu $X^1\Sigma^+$. Zależność ta pokazuje, iż pięć stanów oscylacyjnych w elektronowym stanie $X^1\Sigma^+$ zapewnia uzyskanie jakościowo poprawnej wartości β_{zzz}^{ir-vis} . Obserwacja ta zgadza się z fizyczną intuicją: wysoko leżące wibronowe stany wzbudzone winny wносить mniejszy wkład do sumy danej wyrażeniem (3.5) za sprawą większych różnic energii względem stanu podstawowego, niż stany nisko leżące. Wykres znajdujący się po prawej stronie rys. (3.3) przedstawia zależność β_{zzz}^{vis-ir} od liczby stanów oscylacyjnych w elektronowym stanie $A^1\Sigma^+$. Wyrażenie (3.4) definiujące β_{zzz}^{vis-ir} nie zawiera sumy po stanach wibracyjnych elektronowego stanu $X^1\Sigma^+$. Jak wynika z rys. (3.3), uwzględnienie 15 stanów wibronowych w wyrażeniu (3.4) prowadzi do zadowalających ilościowo rezultatów.

W tabelicy (3.2) przedstawiono dyspersję β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} dla wartości promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego ($\omega_{vis}=0,110$ j.at.). Wartość ω_{vis} wybrano w taki sposób, aby suma $\omega_{vis} + \omega_{ir}$ dla $\omega_{ir} = 1316$ cm⁻¹ odpowiadała różnicy energii pobudzeń pomiędzy wibronowymi stanami $|E, 0\rangle$ oraz $|0, 0\rangle$. Dzięki temu możliwe jest zaobserwowanie rezonansowego wzmocnienia hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Wartość częstości promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni (ω_{ir}) zmieniała się od 329 cm⁻¹ do 1316 cm⁻¹. Na uwagę zasługuje fakt, iż wartości β_{zzz}^{ir-vis} są znacznie mniejsze niż wartości β_{zzz}^{vis-ir} . W okolicach rezonansu, stosunek $\beta_{zzz}^{vis-ir} / \beta_{zzz}^{ir-vis}$ wynosi 10,8.

Zależność β_{zzz} od częstości promieniowania z zakresu widzialnego przedstawia tablica (3.3). Wartości tam zebrane stanowią uzupełnienie danych dyspersyjnych zawartych w tabelicy (3.2). Wartości ω_{vis} zmieniają się w zakresie od 0,008 do 0,110 j.at. Częstość promieniowania z zakresu podczerwonego wybrano jako $\omega_{ir} = 0,001$ j.at. W miarę zbliżania się sumy $\omega_{ir} + \omega_{vis}$ do częstości rezonansowej ($\omega_{rez} = 0,1169$) wartość β_{zzz}^{vis-ir} systematycznie wzrasta. W

Tablica 3.2: Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości promieniowania podczerwonego. W obliczeniach przyjęto wartość $\omega_{vis}=0,110$ j.at. Wartości w nawiasach podano w cm^{-1} . Pozostałe wartości podano w j.at.

ω_{ir}	β_{zzz}^{ir-vis}	β_{zzz}^{vis-ir}
0,0015 (329,2)	-35,0	-17662,0
0,0020 (438,9)	-42,0	-18366,0
0,0025 (548,7)	-51,0	-19137,0
0,0030 (658,4)	-65,0	-19987,0
0,0035 (768,2)	-84,0	-20930,0
0,0040 (877,9)	-114,0	-21987,0
0,0045 (987,6)	-167,0	-23181,0
0,0050 (1097,4)	-271,0	-24553,0
0,0055 (1207,1)	-550,0	-26155,0
0,0060 (1316,8)	-2607,0	-28077,0

analizowanym zakresie spektralnym obserwujemy kilkukrotny wzrost wartości β_{zzz}^{vis-ir} .

Dane przedstawione w tablicach (3.2) oraz (3.3) prowadzą do pytania o powód, dla którego wartości β_{zzz}^{vis-ir} są co do wartości bezwzględnej znacznie większe niż wartości β_{zzz}^{ir-vis} . W celu odpowiedzi na to pytanie, każde z wyrażeń (3.4) oraz (3.5) zostało podzielone na dwa wkłady. Pierwszy wkład zawiera człony diagonalne i oznaczony jest jako kk ($k = l$). Na drugi wkład składają się człony pozadiagonalne i został on oznaczony jako kl ($k \neq l$). W tablicy (3.4) przedstawiono ich wartości. W przypadku β_{zzz}^{ir-vis} obserwujemy, że wkład pozadiagonalny (kl) jest ponad dziesięciokrotnie większy niż wkład diagonalny (kk). W przypadku wielkości β_{zzz}^{vis-ir} obydwa wkłady (kk oraz kl) są tego samego rzędu. Diagonalną część β_{zzz}^{vis-ir} można zapisać w postaci [140]:

$$\beta_{zzz}^{vis-ir} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k' \Delta\mu_{Ek,00} \frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_z | E, k \rangle \langle k, E | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle}{(\omega_{kE} - \omega_{vis} - \omega_{ir})(\omega_{kE} - \omega_{vis})}, \quad (3.7)$$

gdzie $\Delta\mu_{Ek,00}$ oznacza różnicę momentów dipolowych (wzdłuż osi symetrii symetrii cząsteczki LiH) pomiędzy stanem wibronowym $|E, k\rangle$ a wibronowym stanem podstawowym $|0, 0\rangle$. Porównanie powyższego wyrażenia z równ. (3.5) pozwala zrozumieć tak znaczną różnicę w wartościach β_{zzz}^{vis-ir} oraz β_{zzz}^{ir-vis} . Molekuła LiH została wybrana jako układ modelowy, w którym istnieje znacząca różnica momentów dipolowych w elektronowych stanach $X^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Sigma^+$. W

Tablica 3.3: Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości promieniowania z zakresu widzialnego. W obliczeniach przyjęto $\omega_{ir} = 0,001$ j.at. Wszystkie wartości podano w j.at.

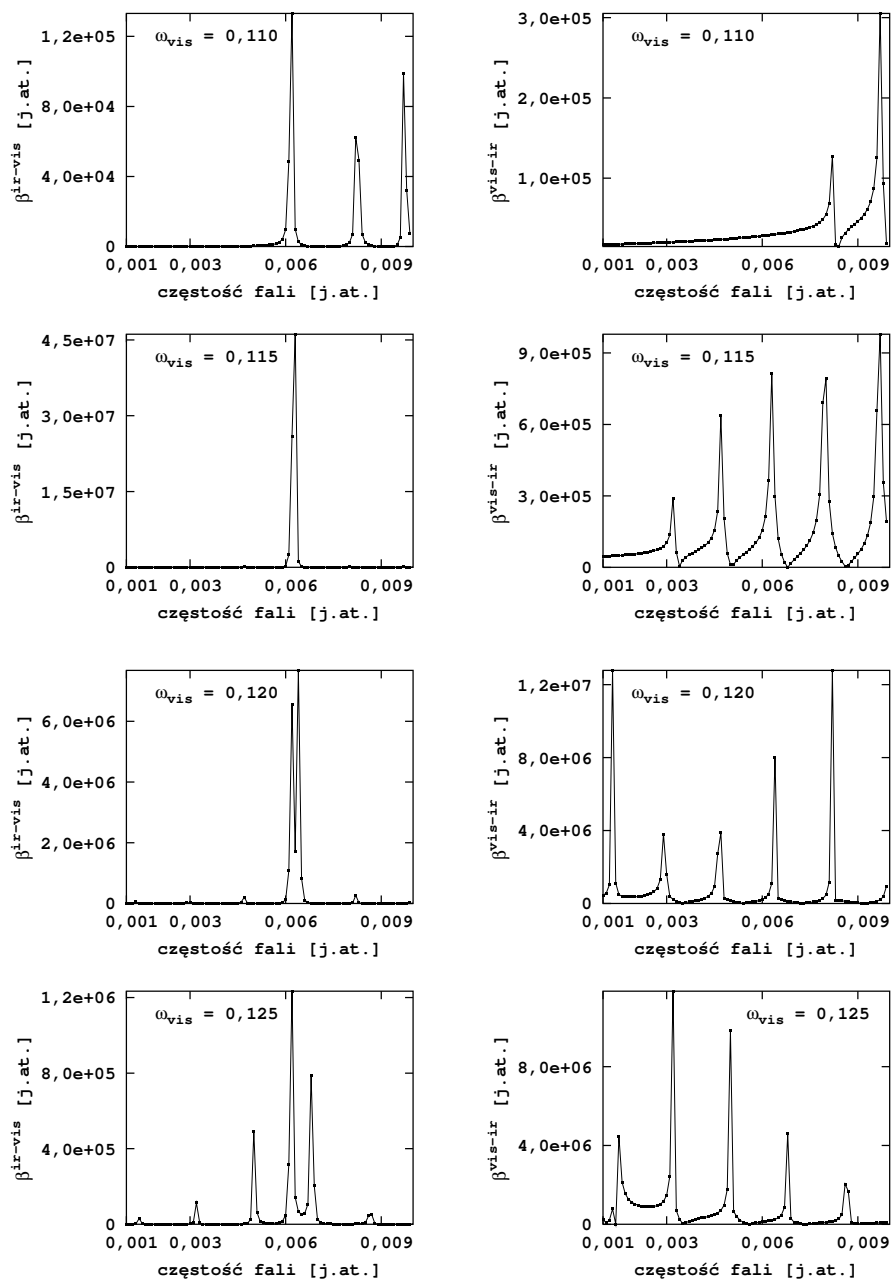
ω_{vis}	β_{zzz}^{ir-vis}	β_{zzz}^{vis-ir}
0,080	-7,4	-2009,0
0,085	-8,5	-2514,0
0,090	-10,1	-3241,0
0,092	-10,9	-3626,0
0,096	-12,7	-4639,0
0,100	-15,4	-6165,0
0,105	-20,3	-9507,0
0,110	-29,6	-17015,0

Tablica 3.4: Wkłady diagonalne (kk) i pozadiagonalne (kl) do β_{zzz}^{ir-vis} β_{zzz}^{vis-ir} dla $\omega_{vis}=0,110$ j.at. oraz $\omega_{ir}=0,005$ j.at. Wszystkie wartości podano w j.at.

	kk	kl	Suma
β_{zzz}^{ir-vis}	-20,0	-251,0	-271,0
β_{zzz}^{vis-ir}	-10816,0	-13737,0	-24553,0

paragrafie (2.2.1) przedstawiono model dwustanowy, który przewiduje, iż wkład elektronowy do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu β jest proporcjonalny do różnicy momentów dipolowych pomiędzy stanami. W omawianym tu przypadku, iloczyn $\Delta\mu_{Ek,00} \cdot \langle k, E | \hat{\mu}_z | E, l \rangle$ jest co do wartości bezwzględnej wyraźnie większy niż wkłady do β^{ir-vis} wynikające z sumowania członów zawierających elementy macierzone postaci $\langle l, 0 | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle$.

Analiza nieliniowej optycznej odpowiedzi β dla sumarycznej częstości równej częstości rezonansowej wymaga uwzględnienia poszerzenia linii widmowej wynikającej ze skończonego czasu życia stanu wzbudzonego. W tym celu do wyrażeń (3.4) oraz (3.5) wprowadzono urojony czynnik tłumiący $i\Gamma$, gdzie wielkość $T=\Gamma^{-1}$ jest czasem życia stanu wzbudzonego. Część rzeczywista β przyjmuje



Rysunek 3.4: Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości ω_{ir} dla różnych wartości ω_{vis} .

w rezultacie postać [140]:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\beta^{ir-vis} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum'_k \sum'_l \left[\frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_z | E, k \rangle \langle k, E | \hat{\mu}_z | 0, l \rangle \langle l, 0 | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle}{[(\omega_{kE} - \omega_\sigma)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{kE}^2][(\omega_{l0} - \omega_{ir})^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{l0}^2]} \right. \\ &\quad \left. \times [(\omega_{kE} - \omega_\sigma)(\omega_{l0} - \omega_{ir}) - \frac{1}{4}\Gamma_{kE}\Gamma_{l0}] \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\beta^{vis-ir} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum'_k \sum'_l \left[\frac{\langle 0, 0 | \hat{\mu}_z | E, k \rangle \langle k, E | \hat{\mu}_z | E, l \rangle \langle E, l | \hat{\mu}_z | 0, 0 \rangle}{[(\omega_{kE} - \omega_\sigma)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{kE}^2][(\omega_{lE} - \omega_{vis})^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{lE}^2]} \right. \\ &\quad \left. \times [(\omega_{kE} - \omega_\sigma)(\omega_{lE} - \omega_{vis}) - \frac{1}{4}\Gamma_{kE}\Gamma_{lE}] \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Rejestracja widm DRSFG, gdzie wiązka promieniowania z zakresu podczerwonego zmienia się w pewnym zakresie spektralnym, jest jedną z najbardziej użytecznych technik pod względem dostarczanych informacji o strukturze oscylacyjnej badanego układu. Na rys. (3.3) przedstawiono zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości ω_{ir} dla wartości ω_{vis} wynoszących 0,110, 0,115, 0,120 oraz 0,125 j.at. We wszystkich obliczeniach przyjęto czynnik tłumiący $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$. Jego realistyczna wartość winna być przynajmniej o rząd większa [146]. Niemniej jednak, w tym wypadku wybór takiej wartości Γ podkreśla strukturę rezonansową nieliniowej optycznej odpowiedzi. W przypadku dyspersji β^{ir-vis} dla wartości $\omega_{ir} = 0,0062 \text{ j.at.}$ obserwujemy maksimum związane z rezonansem, który odpowiada przejściu $\nu = 0 - \nu = 1$ w elektronowym stanie podstawowym. W przypadku β^{vis-ir} w widmie widoczne są maksima związane z rezonansami z kolejnymi poziomami wibracyjnymi w elektronowym stanie wzbudzonym. Ich wartości w istotny sposób zależą od częstości promieniowania z zakresu widzialnego (ω_{vis}).

Przedstawione w niniejszym rozdziale rezultaty obliczeń β^{ir-vis} oraz β^{vis-ir} dla LiH są pierwszą próbą opisu zjawiska generacji częstości sumarycznej w warunkach rezonansu elektronowo-oscylacyjnego metodami chemii kwantowej. W przypadku modelowego układu z przeniesieniem ładunku w trakcie wzbudzenia, jakim jest cząsteczka wodoru litu, możliwe było uwzględnienie anharmoniczności. Obliczenia β^{ir-vis} oraz β^{vis-ir} dla układów wieloatomowych wymagają licznych przybliżeń i wyboru stosownego modelu. Niezależnie od wybranego poziomu wprowadzonych przybliżeń, realizacja numeryczna obliczeń widm DRSFG pociąga za sobą konieczność doboru odpowiednich metod chemii kwantowej umożliwiających opis struktury elektronowej i oscylacyjnej badanych układów. W opinii autora niniejszej dysertacji, wiarygodne obliczenia β^{ir-vis} oraz β^{vis-ir} dla układów wieloatomowych z uwzględnieniem anharmoniczności są nad wyraz trudnym zadaniem. Nawet obliczenia wkładów oscylacyjnych do

statycznej hiperpolaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu dla cząsteczek wieloatomowych z uwzględnieniem korelacji elektronowej oraz anharmoniczności są sporadycznie spotykane w literaturze przedmiotu. Kirtman i *wsp.* [147] pokazali, że wpływ korelacji elektronowej potrafi zmienić jakościowy obraz częstości wibracyjnej nieliniowej odpowiedzi. Zanim przedstawiona zostanie analiza wpływu korelacji elektronowej na wartości α^v oraz β^v , w następnym rozdziale omówiona będzie kwestia wyboru odpowiedniej bazy funkcyjnej do obliczeń poprawek wibracyjnych.

Rozdział 4

Wybór bazy funkcyjnej do obliczeń wkładów oscylacyjnych

4.1 Wprowadzenie

Poprawny opis statycznych jak również dynamicznych właściwości elektrycznych molekuł wymaga zastosowania nie tylko metody uwzględniającej korelację elektronową, ale również odpowiedniej bazy funkcyjnej. Problem ten dostrzeżono już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, gdy metody *ab initio* spotykały się z coraz większym zainteresowaniem uczonych [148, 149]. Zgromadzone dotychczas doświadczenia wskazują na konieczność używania do obliczeń właściwości elektrycznych baz funkcyjnych, które zawierają funkcje gaussowskie o małych wartościach wykładników [150]. Już ponad dwadzieścia lat temu zauważono, iż uzyskanie wartości liczbowych dla właściwości elektrycznych zgodnych z danymi eksperymentalnymi wymaga stosowania baz funkcyjnych o znacznej liczbie funkcji bazy [148, 151–153]. Baza funkcyjna do obliczeń właściwości elektrycznych winna być skonstruowana w taki sposób, aby dobrze opisywała rozkład gęstości elektronowej badanego układu, a w szczególności obszar z dala od jąder. Obszar ten jest bowiem zazwyczaj najbardziej podatny na zaburzenia polem elektrycznym. Stąd bazy funkcyjne optymalizowane ze względu na energię mogą nie być w ogólnym przypadku dobrym wyborem do obliczeń właściwości elektrycznych (momentów dipolowych, polaryzowalności etc.). Przykładowo wykładnik funkcji polaryzacyjnej typu p dla atomu wodoru optymalny ze względu na obliczenia polaryzowalności wynosi 0,2, podczas gdy jego optymalna wartość ze względu na obliczenia energii leży w zakresie 0,5 – 0,7 [148]. Należy w tym miejscu wspomnieć o odmiennym podejściu zaproponowanym przez Sadleja, które polega na konstrukcji bazy funkcyjnej jawnie zależnej od zaburzenia [149].

Bardzo ostrym kryterium jakości bazy funkcyjnej jest zgodność teoretycznie obliczonych intensywności pasm oscylacyjnych oraz pasm ramanowskich z danymi doświadczalnymi. Wiarygodne obliczenia intensywności pasm oscylacyjnych wymagają zastosowania baz funkcyjnych dobrze opisujących geometrię

molekuły (a więc zawierających funkcje polaryzacyjne) oraz pochodne momentu dipolowego względem współrzędnych normalnych. W przypadku obliczeń intensywności pasm ramanowskich dodatkowym warunkiem jest poprawność wyznaczenia pochodnych polaryzowalności względem współrzędnych normalnych, co pociąga za sobą konieczność użycia baz gaussowskich zawierających funkcje dyfuzyjne.

Równie ważnym czynnikiem, który determinuje wiarygodność teoretycznie wyznaczonych intensywności pasm oscylacyjnych i ramanowskich, jest zastosowanie metody uwzględniającej korelację elektronową. W najprostszym ujęciu, poprawka korelacyjna może być obliczona metodą MP2, tj. w drugim rzędzie wielociałowego rachunku zaburzeń. Koszt obliczeniowy metody MP2 skaluje się jak $O(N^5)$, gdzie N jest liczbą funkcji bazowych. Stąd widać, iż zastosowanie baz funkcyjnych zawierających liczne funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne w metodach uwzględniających korelację elektronową możliwe jest jedynie dla stosunkowo niedużych układów (kilkuatomowych molekuł zawierających atomy bloków s i p). Ponadto, w niektórych przypadkach metoda MP2 prowadzić może do niepoprawnego opisu drgań normalnych w układach organicznych [154]. W takiej sytuacji wymagane jest zastosowanie dokładniejszych metod chemii kwantowej, które uwzględniają korelację elektronową. Złożoność obliczeniowa tych technik może być jednak nieporównywalnie większa niż metody MP2. Co więcej, jak pokazali Champagne i *u.s.p.*, teoria funkcyjna gęstości wykorzystująca tradycyjne funkcyjna korelacyjno-wymienne, zastosowana do obliczeń właściwości elektrooptycznych silnie polaryzowalnych związków organicznych nie stanowi alternatywy dla kosztownych metod uwzględniających korelację elektronową [155].

Metodyka obliczeń intensywności pasm oscylacyjnych i pasm ramanowskich wymaga m.in. znajomości pochodnych momentu dipolowego oraz polaryzowalności względem współrzędnych normalnych. Wielkości te są również wymagane do wyznaczenia wkładów wibracyjnych do polaryzowalności (α^v) oraz hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β^v) w przybliżeniu podwójnie harmonicznym. Wyznaczenie γ^v pociąga za sobą konieczność obliczenia pochodnych hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β^e) względem współrzędnych normalnych. W przeciwieństwie do znikomej liczby danych eksperymentalnych dotyczących wkładów oscylacyjnych do właściwości elektrycznych, doniesienia literaturowe prezentujące intensywności pasm oscylacyjnych i ramanowskich są nader liczne. Dane te mogą być wykorzystane do testowania metod obliczeniowych poprawek wibracyjnych do liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych. W niniejszym rozdziale zaprezentowane będą wyniki obliczeń zarówno wkładów

oscylacyjnych, jak również harmonicznych częstości drgań oraz intensywności pasm oscylacyjnych i ramanowskich dla molekuly formaldehydu. Cząsteczka ta zawiera jedynie 16 elektronów. Zatem możliwe staje się oszacowanie limitu bazy zupełnej obliczanych wielkości w przybliżeniu harmonicznym. W szczególności zaprezentowane zostaną wyniki obliczeń z bazą funkcyjną Z3PolX, której konstrukcja zapewnić winna poprawny opis właściwości elektrycznych przy zachowaniu jej stosunkowo niewielkiego rozmiaru [156–159]. Należy tu nadmienić, iż baza Z3PolX nie była dotąd badana w kontekście obliczeń poprawek oscylacyjnych do właściwości elektrooptycznych molekuł.

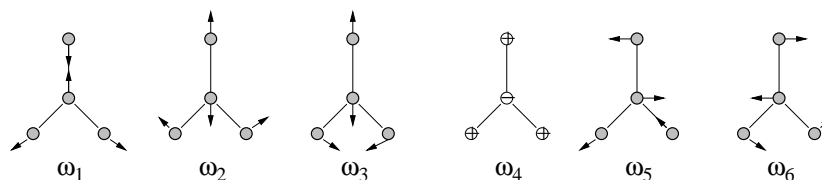
Rezultaty tu przedstawione stanowią będą punkt wyjścia dla wyboru bazy funkcyjnej do dalszych obliczeń uwzględniających korelację elektronową dla dużych molekuł organicznych zawierających powyżej stu elektronów, których wyniki przedstawione zostaną w rozdz. (5) oraz (6).

4.2 Rezultaty obliczeń dla cząsteczki H_2CO

4.2.1 Harmoniczne częstości drgań

Ze względu na niewielki rozmiar cząsteczki formaldehydu, na przestrzeni ostatnich trzech dekad poświęcono jej szereg prac obliczeniowych (por. [160] i prace cytowane tamże). W szczególności przedmiotem licznych badań stały się harmoniczne częstości drgań molekuly H_2CO [71, 161–163]. Wybór bazy funkcyjnej do obliczeń harmonicznych częstości drgań ma istotny wpływ na poprawność rezultatów, choć nie tak duży jak uwzględnienie korelacji elektronowej [163]. Jak pokazał Galabov i *wsp.*, w przypadku cząsteczki H_2CO zastosowanie bazy funkcyjnej aug-cc-pVQZ umożliwia uzyskanie limitu Hartree–Focka dla wartości częstości drgań [163]. Uwzględnienie korelacji elektronowej w drugim rzędzie wielociałowego rachunku zaburzeń oraz użycie baz funkcyjnych typu *triple- ζ* zawierających funkcje dyfuzyjne, prowadzi do rozbieżności teoretycznych wartości harmonicznych częstości drgań z danymi doświadczalnymi nieprzekraczających 2% dla szeregu kilkuatomowych cząsteczek¹ [163]. Wyjście poza drugi rząd wielociałowego rachunku zaburzeń pozwala na uwzględnienie korelacji elektronowej w większym stopniu, a co za tym idzie winno prowadzić do lepszej zgodności teoretycznie obliczonych harmonicznych częstości drgań z wartościami doświadczalnymi. W cytowanej powyżej pracy Galabova i *wsp.* pokazano, iż zastosowanie metod QCISD (*ang.* *quadratic configuration interaction with singles and*

¹W swojej pracy Galabov i *wsp.* przeprowadzili obliczenia dla cząsteczek H_2O , C_2H_2 , HCN, H_2CO , CH_4 oraz SiH_4 .



Rysunek 4.1: Schematyczna reprezentacja drgań normalnych dla molekuly formaldehydu

doubles method) oraz CCSD(T) (*ang. coupled cluster with singles and doubles and noniterative triples method*) z bazami typu *triple- ζ* prowadzi do średnich rozbieżności teoretycznych i doświadczalnych częstości drgań nie większych niż 1%. Przykładowo, zastosowanie metody CCSD(T) z bazą funkcyjną cc-pVQZ prowadzi do wartości błędów częstości drgań molekuly H₂O wynoszących odpowiednio 0,3% (12 cm⁻¹), 0,6% (10 cm⁻¹) oraz 0,2% (8 cm⁻¹).²

Zastosowanie metody sprzężonych klasterów pozwala na uzyskanie bardzo dokładnych wyników, pociąga jednak za sobą znaczące koszty obliczeniowe. W przypadku stosowanych w niniejszym rozdziale baz funkcyjnych, liczba funkcji bazowych dochodziła do 350.³ Obliczenie zarówno hessianu, jak również pochodnych polaryzowalności elektronowej względem współrzędnych normalnych metodą CCSD(T) dla 350 funkcji bazowych, jest niezwykle kosztowne. Stąd do oszacowania jakości wyników uzyskanych z bazą Z3PolX użyto metody MP2. Wartości harmonicznych częstości drgań dla różnych baz funkcyjnych typu *correlation-consistent* Dunninga zebrano w tablicy (4.1). Na rys. (4.1) przedstawiono schematyczną reprezentację drgań normalnych dla molekuly formaldehydu. Dane przedstawione w tablicy (4.1) wspierają obserwacje zawarte w pracy Galabova i *wsp.* [163], iż bazy typu *triple- ζ* zapewniają dobrą zgodność teoretycznie wyznaczonych wartości harmonicznych częstości drgań z harmonizowanymi częstościami uzyskanymi w oparciu o dostępne anharmoniczne częstości drgań oraz pola siłowe. Zdecydowanie najlepsza zgodność uzyskana jest dla drgania wachlarzowego. Wartości częstości tego drgania dla bazy Z3PolX są znacząco różne od danych doświadczalnych – rozbieżność sięga 50 cm⁻¹. Drganie, którego opis sprawia duże problemy jest asymetrycznym rozciąganiem wiązań C–H. Różnice pomiędzy wartościami obliczonymi a rezultatami ekspery-

²W cytowanej pracy porównywano obliczenia harmonicznych częstości drgań z harmonizowanymi częstościami drgań uzyskanymi na drodze eksperymentalnej.

³Przedstawione tu wyniki obliczeń uzyskano reprezentując funkcje bazowe jako harmoniki sferyczne.

mentalnymi dla pozostałych częstości drgań wahają się od kilku do trzydziestu kilku centymetrów odwrotnych dla baz typu *correlation-consistent*. Wartości harmoniczných częstości drgań uzyskane dla bazy funkcyjnej aug-cc-pV5Z należy uznać za graniczne dla metody MP2. Należy podkreślić, iż zadowalające rezultaty uzyskano przy użyciu bazy funkcyjnej 6-31+G(d). Ponadto na korzyść tej bazy przemawia jej stosunkowo niewielki rozmiar. Dla molekuly formaldehydu liczba funkcji bazowych wynosiła 40, 48 oraz 64 odpowiednio dla bazy 6-31+G(d), Z3PolX oraz aug-cc-pVDZ. Przedstawione w ostatniej kolumnie tablicy (4.1) średnie odchylenia wartości obliczonych od wartości doświadczalnych dowodzą niezbicie, iż wybór bazy funkcyjnej 6-31+G(d) do obliczeń harmoniczných częstości drgań jest uzasadnionym wyborem, tak pod względem dokładności uzyskanych wyników, jak i kosztu obliczeniowego. Analiza częstości drgań uzyskanych dla bazy Z3PolX pozwala skonstatować, iż ich wartości są systematycznie przeszacowane. Rozbieżność ta sięga aż 170 cm^{-1} dla drgania rozciągającego grupy CO. Dobra zgodność wartości częstości drgania ω_{5,b_2} z wartością doświadczalną jest, jak należy sądzić, sprawą przypadku.

4.2.2 Intensywności pasm w podczerwieni

W tablicy (4.2) przedstawiono wartości teoretycznie wyznaczonych intensywności pasm oscylacyjnych wraz z dostępnymi danymi eksperymentalnymi [164]. Intensywność pasma oscylacyjnego związanego z ξ -tym modem obliczono w oparciu o wyrażenie [165]:

$$I_{\xi} = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{\eta=x,y,z} \left(\frac{\partial \mu_{\eta}}{\partial Q_{\xi}} \right)^2. \quad (4.1)$$

Na uwagę zasługuje bardzo dobra zgodność rezultatów uzyskanych dla baz Dunninga z wartościami doświadczalnymi. Dla przedstawionej sekwencji baz, poczynając od bazy typu *triple- ζ* , wyniki teoretyczne mieszczą się w zakresie niepewności wyników eksperymentalnych. Wyniki uzyskane dla baz *quadruple- ζ* oraz *quintuple- ζ* doskonale odtwarzają rezultaty doświadczalne. Zaprezentowane tu wyniki potwierdzają obserwacje Yamaguchi i *wsp.*, którzy zauważyli, iż poprawny opis intensywności pasm oscylacyjnych wymaga konieczności stosowania funkcji polaryzacyjnych w powłoce walencyjnej [161]. W szczególności świadczą o tym wartości intensywności uzyskane dla bazy funkcyjnej 6-31G – brak funkcji polaryzacyjnych powoduje spore różnice względem wartości doświadczalnych. Rezultaty intensywności pasm oscylacyjnych uzyskane dla bazy 6-31+G(d) pokazują, że z wyjątkiem drgania nożycowego, dla którego intensywność pasma jest mocno niedoszacowana, wartości intensywności pasm dla

pozostałych drgań są w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Wyniki uzyskane dla bazy Z3PolX nie pozostają w równie dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi, co wyniki dla bazy 6-31+G(d). Aczkolwiek poza drganiem wachlarzowym, baza Z3PolX pozwala na uzyskanie jakościowo poprawnych rezultatów. Porównując wyniki dla bazy Z3PolX z wartościami doświadczalnymi należy pamiętać, iż konstrukcja tej bazy zapewniać winna przede wszystkim dobry opis polaryzowalności elektronowej (oraz jej pochodnych), natomiast wyrażenie definiujące intensywność pasma oscylacyjnego zawiera wyłącznie pochodne składowych momentu dipolowego względem współrzędnych normalnych.

4.2.3 Aktywności ramanowskie drgań

W tablicy (4.3) przedstawiono wartości obliczonego współczynnika aktywności ramanowskiej drgań, który zdefiniowany jest jako [166]:

$$S_{\xi} = g_{\xi} \left[45(\alpha'_{\xi})^2 + 7(\gamma'_{\xi})^2 \right], \quad (4.2)$$

gdzie g_{ξ} jest degeneracją ξ -tego modu. Ponadto:

$$(\alpha'_{\xi})^2 = \frac{1}{9} \sum_{\eta=x,y,z} \left(\frac{\partial \alpha_{\eta\eta}}{\partial Q_{\xi}} \right)^2, \quad (4.3)$$

oraz

$$(\gamma'_{\xi})^2 = \frac{1}{2} \sum_{\eta\zeta=x,y,z} \left[3 \left(\frac{\partial \alpha_{\eta\zeta}}{\partial Q_{\xi}} \right)^2 - \left(\frac{\partial \alpha_{\eta\eta}}{\partial Q_{\xi}} \frac{\partial \alpha_{\zeta\zeta}}{\partial Q_{\xi}} \right) \right]. \quad (4.4)$$

Z definicji współczynnika aktywności ramanowskiej wynika, iż jego obliczenie pociąga za sobą wyznaczenie pochodnych zarówno momentu dipolowego jak również polaryzowalności elektronowej względem współrzędnych normalnych. Rezultaty uzyskane dla bazy funkcyjnej aug-cc-pV5Z można uznać za bliskie limitowi bazy zupełnej dla użytego poziomu uwzględnienia korelacji elektronowej. Tablica (4.3), zawierająca porównanie wartości współczynników aktywności ramanowskich dla bazy funkcyjnej 6-31G z wynikami dla bazy aug-cc-pV5Z pokazuje, iż baza 6-31G nie daje satysfakcjonujących ilościowo rezultatów. W szczególności, współczynniki aktywności ramanowskich drgania wachlarzowego oraz wahadłowego są znacznie przeszacowane. Dużo lepsze rezultaty uzyskano dla bazy funkcyjnej 6-31+G(d). Współczynniki aktywności ramanowskich wspomnianych dwóch drgań są nieznacznie przeszacowane, jednak nie tak bardzo jak w przypadku bazy 6-31G. Na szczególną uwagę zasługuje dokładność rezultatów uzyskanych w bazie Z3PolX. Jak już wcześniej wspomniano, konstrukcja tej bazy

winna zapewniać zadowalający opis wkładów elektronowych do polaryzowalności. Jak wynika z przedstawionych danych, baza funkcyjna Z3PolX poprawnie opisuje pochodne polaryzowalności względem współrzędnych normalnych dla cząsteczki formaldehydu. W tabelicy (4.4) przedstawiono porównanie teoretycznych oraz eksperymentalnych względnych intensywności ramanowskich.⁴ Z wyjątkiem asymetrycznego drgania rozciągającego grupę CH₂, obserwowana jest dobra korelacja danych teoretycznych z danymi doświadczalnymi.

4.2.4 Poprawki wibracyjne

Przedstawione w poprzednich paragrafach rezultaty obliczeń intensywności pasm oscylacyjnych, oraz wartości współczynników aktywności ramanowskich dla różnych baz funkcyjnych posłużyć mogą do oceny ich przydatności w obliczeniach poprawek wibracyjnych do właściwości elektrycznych. W tabelicy (4.5) przedstawiono wkłady wibracyjne do polaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu w przybliżeniu podwójnie harmonicznym. Wielkości te zdefiniowano w paragrafie (2.2.2). Wyrażenia (2.35) oraz (2.36) w sposób jawny dane są jako [67]:

$$\alpha_{ij}^v(0) = [\mu^2]^{0,0} = \sum_{\xi} \left(\frac{1}{\omega_{\xi}^2} \right) \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \right], \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^v(0) = [\mu\alpha]^{0,0} &= \sum_{\xi} \left(\frac{1}{\omega_{\xi}^2} \right) \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_{\xi}} \right)_0 \right], \quad (4.6) \end{aligned}$$

gdzie Q_{ξ} jest ξ -tą współrzędną normalną, a sumowanie rozciąga się po wszystkich modach. Jak wspomniano już wcześniej, ocena jakości obliczeń wkładów wibracyjnych może być przeprowadzona poprzez porównanie teoretycznych wartości harmonicznych częstości drgań, intensywności pasm oscylacyjnych oraz współczynników aktywności ramanowskich drgań z danymi doświadczalnymi. Dobór metody uwzględniającej korelację elektronową oraz bazy funkcyjnej winien być dokonany w oparciu o dostępne zasoby obliczeniowe oraz dokładność rezultatów jakie można uzyskać dla wspomnianych właściwości spektroskopowych. Rezultaty dla harmonicznych częstości drgań oraz intensywności pasm oscylacyjnych, uzyskane dla bazy aug-cc-pV5Z metodą MP2 okazały się być w

⁴Porównanie zostało przeprowadzone przy zaniedbaniu zależności teoretycznie wyznaczonych intensywności od długości fali elektromagnetycznej.

bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Stąd składowe tensora α^v wyznaczone na tym poziomie, uznać można za wartości referencyjne do oceny dokładności rezultatów uzyskanych dla mniejszych baz funkcyjnych w ramach przybliżenia podwójnie harmonicznego. Powyższe stwierdzenie można rozciągnąć na obliczenia tensora β^v , tj. za wiarygodne można uznać rezultaty uzyskane metodą MP2 z bazą funkcyjną aug-cc-pV5Z.

Przedstawione w tablicy (4.5) wartości średniej polaryzowalności oscylacyjnej $\langle \alpha^v \rangle$ pokazują, iż zarówno w przypadku bazy funkcyjnej Z3PolX jak również bazy 6-31+G(d) błąd względny wynosi mniej niż 10%. Bliższy wartości referencyjnej jest jednak wynik uzyskany dla bazy funkcyjnej Z3PolX. Dla bazy funkcyjnej 6-31G błąd względny przekracza już 25%. W przypadku obliczeń składowej diagonalnej tensora leżącej wzdłuż osi symetrii cząsteczki formaldehydu, dokładniejsze wyniki uzyskano dla bazy 6-31+G(d). Błędy względne dla bazy 6-31G, 6-31+G(d) oraz Z3PolX wynoszą odpowiednio 50%, 10% oraz 16%. W sensie jakościowym bardzo podobne rezultaty otrzymano dla β_z^v , która zdefiniowana została wyrażeniem (2.10), tj. wyniki najbliższe referencyjnym uzyskano z bazą funkcyjną 6-31+G(d). Wartość błędu względnego wyznaczenia β_z^v dla bazy 6-31G, 6-31+G(d) oraz Z3PolX wynosi odpowiednio 73%, 23% oraz 45%. W przypadku składowej diagonalnej tensora β^v baza funkcyjna 6-31G nie odtwarza poprawnie jej znaku. Na uwagę zasługuje też fakt, iż błąd względny dla baz funkcyjnych 6-31+G(d) oraz Z3PolX wynosi poniżej 15%.

Przedstawione w niniejszym rozdziale rezultaty obliczeń wielkości charakteryzujących oscylacje molekuł pokazują, iż wielkości te można wyznaczać w sposób wiarygodny przy użyciu bazy typu *double- ζ* zawierającej funkcje dyfuzyjne oraz polaryzacyjne na atomach bloku *p*. Zastosowanie baz typu *correlation-consistent* do obliczeń hessianu, pochodnych momentu dipolowego oraz polaryzowalności względem współrzędnych normalnych, przy użyciu metod uwzględniających korelację elektronową, jest przy dzisiejszych możliwościach obliczeniowych wciąż bardzo trudnym i żmudnym zadaniem nawet dla klikunastoatomowych molekuł. Na podstawie przedstawionych tu danych do obliczeń wkładów wibracyjnych do α oraz β , których wyniki zostaną zaprezentowane w dalszej części pracy wykorzystana została baza 6-31+G(d). Jest ona znacząco mniejsza od bazy aug-cc-pVDZ, zapewniając jednocześnie wiarygodne rezultaty harmonicznych częstości drgań, intensywności pasm oscylacyjnych oraz współczynników aktywności ramanowskich drgań. Ponadto pozwala na uzyskanie dokładniejszych wartości poprawek wibracyjnych dla molekuly formaldehydu niż baza Z3PolX.

Tablica 4.1: Harmoniczne częstości drgań dla cząsteczki formaldehydu obliczone metodą MP2. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia. W nawiasach podano wartości bezwzględne odchylenia pomiędzy obliczonymi oraz doświadczalnymi wartościami częstości drgań

Metoda	Harmoniczne częstości drgań [cm ⁻¹]						
	ω_{4,b_1}	ω_{6,b_2}	ω_{3,a_1}	ω_{2,a_1}	ω_{1,a_1}	ω_{5,b_2}	$\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \omega_i^{obl} - \omega_i^{eksp} $
MP2/aug-cc-pVDZ†	1188 (3)	1252 (36)	1527 (36)	1727 (37)	2978 (34)	3062 (53)	33
MP2/aug-cc-pVTZ†	1197 (6)	1267 (21)	1540 (23)	1753 (11)	2973 (29)	3047 (38)	21
MP2/aug-cc-pVQZ†	1200 (9)	1272 (16)	1543 (20)	1760 (4)	2974 (30)	3052 (43)	20
MP2/aug-cc-pV5Z†	1200 (9)	1275 (13)	1543 (20)	1760 (4)	2973 (29)	3053 (44)	20
MP2/aug-cc-pCVDZ	1191 (0)	1255 (33)	1529 (34)	1728 (36)	2978 (34)	3062 (53)	32
MP2/aug-cc-pCVTZ	1199 (8)	1270 (18)	1542 (21)	1759 (5)	2977 (33)	3055 (46)	22
MP2/aug-cc-pCVQZ	1203 (12)	1276 (12)	1546 (17)	1767 (3)	2979 (35)	3058 (49)	21
MP2/6-31G†	1197 (8)	1284 (4)	1515 (48)	1680 (84)	3020 (76)	3106 (97)	53
MP2/6-31+G(d)†	1202 (11)	1281 (7)	1565 (2)	1757 (7)	3025 (81)	3104 (95)	33
MP2/Z3PolX †	1141 (50)	1166 (122)	1438 (125)	1594 (170)	2898 (46)	2998 (11)	87
Eksp. ^a	1191	1288	1563	1764	2944	3009	

^a Poz. [167]

Tablica 4.2: Teoretyczne wartości intensywności pasm oscylacyjnych dla molekuly H_2CO . Wszystkie wartości podano w [km/mol]. Wartości w nawiasach oznaczają oszacowany błąd doświadczalnych intensywności pasm oscylacyjnych. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia

Metoda	Intensywności pasm oscylacyjnych [km/mol]					
	ω_{4,b_1}	ω_{6,b_2}	ω_{3,a_1}	ω_{2,a_1}	ω_{1,a_1}	ω_{5,b_2}
MP2/aug-cc-pVDZ†	7,0	9,6	11,1	63,6	69,0	95,0
MP2/aug-cc-pVTZ†	7,0	9,4	10,7	67,6	66,5	88,1
MP2/aug-cc-pVQZ†	6,8	9,5	11,0	69,4	67,0	87,6
MP2/aug-cc-pV5Z†	6,7	9,6	11,1	69,4	67,0	87,3
MP2/aug-cc-pCVDZ	7,1	9,6	11,5	64,0	69,0	95,2
MP2/aug-cc-pCVTZ	7,1	9,3	10,9	68,2	66,2	87,4
MP2/aug-cc-pCVQZ	6,9	9,4	11,2	69,8	66,6	86,4
MP2/6-31G†	6,9	7,9	16,5	17,3	38,1	133,4
MP2/6-31+G(d)†	6,7	6,6	6,4	68,8	57,0	100,3
MP2/Z3PolX†	13,4	5,9	8,5	44,4	63,2	72,6
Eksp. ^a	6,5 (0,6)	9,9 (1,0)	11,2 (1,0)	74,0 (5,3)	75,5 (7,1)	87,6 (8,0)

^a Poz. [164]

Tablica 4.3: Teoretyczne wartości współczynników aktywności ramanowskich drgań dla cząsteczki formaldehydu obliczone metodą MP2. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia

Metoda	Współczynnik aktywności ramanowskiej [$\text{\AA}^4/\text{amu}$]					
	ω_{4,b_1}	ω_{6,b_2}	ω_{3,a_1}	ω_{2,a_1}	ω_{1,a_1}	ω_{5,b_2}
MP2/aug-cc-pVDZ†	0,28	1,09	11,87	5,98	179,03	95,36
MP2/aug-cc-pVTZ†	0,31	1,03	11,65	6,34	175,15	91,39
MP2/aug-cc-pVQZ†	0,31	1,03	12,42	7,37	192,76	90,97
MP2/aug-cc-pV5Z†	0,31	1,07	12,78	6,17	196,37	89,35
MP2/aug-cc-pCVDZ	0,28	1,07	11,91	5,88	179,24	95,55
MP2/aug-cc-pCVTZ	0,31	1,04	11,45	6,42	174,99	91,26
MP2/aug-cc-pCVQZ	0,31	1,01	13,43	7,73	195,64	90,86
MP2/6-31G†	2,91	8,18	12,01	5,59	160,86	73,40
MP2/6-31+G(d)†	1,72	3,62	17,26	3,81	151,25	97,89
MP2/Z3PolX†	0,35	1,18	13,20	7,68	180,80	91,36

Tablica 4.4: Porównanie teoretycznych i doświadczalnych względnych wartości intensywności ramanowskich dla cząsteczki formaldehydu. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia

Metoda	Względna intensywność ramanowska [$\text{\AA}^4/\text{amu}$]					
	ω_{4,b_1}	ω_{6,b_2}	ω_{3,a_1}	ω_{2,a_1}	ω_{1,a_1}	ω_{5,b_2}
MP2/aug-cc-pVDZ	<1	<1	7	3	100	53
MP2/aug-cc-pVTZ	<1	<1	7	4	100	52
MP2/aug-cc-pVQZ	<1	<1	6	4	100	47
MP2/aug-cc-pV5Z	<1	<1	6	3	100	46
MP2/aug-cc-pCVDZ†	<1	<1	7	3	100	53
MP2/aug-cc-pCVTZ†	<1	<1	7	4	100	52
MP2/aug-cc-pCVQZ†	<1	<1	7	4	100	46
MP2/6-31G†	2	5	7	3	100	46
MP2/6-31+G(d)	1	2	11	3	100	65
MP2/Z3PolX	<1	<1	7	4	100	51
Eksp. ^a	1	3	10	8	100	2

^a Poz. [168]

Tablica 4.5: Wyniki obliczeń poprawek wibracyjnych dla molekuly formaldehydu. Wszystkie wartości podano w j.at. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia

Metoda	$\langle \alpha^v \rangle^a$	α_{zz}^v	β_z^v	β_{zzz}^v
MP2/aug-cc-pVDZ†	0,50	0,92	9,75	-12,95
MP2/aug-cc-pVTZ†	0,49	0,93	8,46	-12,37
MP2/aug-cc-pVQZ†	0,49	0,94	7,85	-12,50
MP2/aug-cc-pV5Z†	0,49	0,94	9,41	-11,54
MP2/aug-cc-pCVDZ	0,50	0,93	9,77	-13,00
MP2/aug-cc-pCVTZ	0,49	0,93	8,12	-12,58
MP2/aug-cc-pCVQZ	0,49	0,94	6,64	-13,18
MP2/6-31G†	0,37	0,47	16,31	1,89
MP2/6-31+G(d)†	0,45	0,85	7,29	-9,92
MP2/Z3PolX†	0,47	0,79	5,17	-12,94

$$^a \langle \alpha^v \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Rozdział 5

Analiza poprawności przewidywań modelu VB-CT

5.1 Wprowadzenie

Znakomita większość obliczeń nieliniowych właściwości optycznych molekuł poświęcona była wkładowi elektronowemu [6, 109, 169, 170]. Powód takiego stanu rzeczy wyjaśnić można w dwojaki sposób. Po pierwsze, poprawny opis wkładów wibracyjnych wymaga zastosowania znacznie bardziej dokładnych, a co za tym idzie zaawansowanych, metod chemii kwantowej. Pionierskie obliczenia nieliniowych właściwości optycznych przeprowadzane były metodami półempirycznymi [6]. Metody te parametryzowane były zazwyczaj ze względu na poprawny opis właściwości spektroskopowych. Stąd ich zastosowanie do obliczeń hessianu, pochodnych momentu dipolowego oraz polaryzowalności względem współrzędnych normalnych wymagało ostrożności [171]. Po drugie, co zdaniem autora niniejszej pracy jest dużo istotniejsze, znakomita większość danych doświadczalnych zgromadzona była dla nieliniowych procesów *optycznych*, w przypadku których odpowiedź elektronowa jest o wiele rzędów istotniejsza od wkładów oscylacyjnych. Dość wymienić tu proces generacji drugiej harmonicznej opisany hiperpolaryzowalnością pierwszego rzędu $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, który zaobserwowany został po raz pierwszy dla kryształu kwarcu w 1961 roku przez Frankena i *wsp.* [172]. W doświadczeniu użyto optycznego masera emitującego wiązkę o długości fali 6943 Å. Po przejściu wiązki przez kryształ kwarcu zaobserwowano drugą harmoniczną o długości fali 3472 Å [172]. W przypadku procesów, gdzie wykorzystywane jest statyczne pole bądź fale elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni, wkłady wibracyjne mogą być znacznie wyższe niż wkłady elektronowe. Przykładem może być molekula SF₆, dla której $\gamma^v \approx 20\gamma^e$ [173, 174]. Dla cząsteczki tej zaobserwowano ponadto, iż nawet w przypadku procesów, w których wykorzystywano fale elektromagnetyczne z zakresu UV-Vis, wkład oscylacyjny jest tego samego rzędu, co wkład elektronowy [174].¹ Z czysto poznawczego punktu widzenia

¹Dla $\omega = 20000 \text{ cm}^{-1}$ wartość $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \gamma^v(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \gamma^e(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ wynosi $11 \times 10^{-62} \text{ C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-3}$, podczas gdy wartość $\gamma^v(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ jest równa $-3,2 \times 10^{-62} \text{ C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-3}$.

interesująca wydaje się być odpowiedź na pytanie: *czy istnieje związek pomiędzy składową elektronową a oscylacyjną nieliniowej odpowiedzi molekuł?* Na tak postawione pytanie odpowiedź znaleźć można dwojako. Pierwszą możliwością jest użycie stosownego modelu, który byłby w stanie opisać wzajemne relacje pomiędzy wkładami oscylacyjnymi a elektronowymi do nieliniowej odpowiedzi dla dowolnej grupy molekuł. Drugi sposób to wykonanie obliczeń obydwu wkładów dla *reprezentatywnej* grupy związków i podjęcie próby usystematyzowania i uogólnienia rezultatów numerycznych. Naturalnie pierwsza metoda jest dużo bardziej elegancka. Została ona zastosowana przez szereg autorów [64, 175–178]. Cytowane powyżej prace wykorzystywały (z różnymi modyfikacjami) model VB-CT (*ang. valence-bond charge-transfer*), który zaproponowany został przez Mullikena [179] oraz był stosowany przez Warshela i *wsp.* do badania reakcji w roztworach [180]. Ponadto w oparciu o model VB-CT, Goddard i *wsp.* podjęli próbę opisu wkładów elektronowych do nieliniowych właściwości optycznych układów z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku [181, 182]. W tym kontekście należy tu przywołać model dwuformowy (*ang. two-form model*), który jest wariantem modelu VB-CT i był wykorzystywany przez Barzoukas i *wsp.* do analizy zależności pomiędzy alternacją wiązań w układach skoniugowanych a nieliniowymi właściwościami optycznymi [183–186]. Zagadnienie to było również przedmiotem szerokich badań prowadzonych przez Mardera i *wsp.* [187–196].

W niniejszym rozdziale zaprezentowane zostaną rezultaty obliczeń pozwalające zweryfikować poprawność przewidywań modelu VB-CT w kontekście wzajemnych relacji pomiędzy wkładami elektronowymi oraz oscylacyjnymi. Bezpośrednim impulsem do podjęcia badań tu przedstawionych była praca Bishopa i *wsp.*, którzy wykonali obliczenia dla dziesięciu związków organicznych charakteryzujących się parametrem alternacji wiązania leżącym w bardzo szerokim zakresie [177]. Obliczenia, których wyniki zaprezentowane zostały przez Bishopa i *wsp.*, wykonane zostały bez uwzględnienia korelacji elektronowej (metodą Hartree-Focka). Ponadto użyto w nich bazy funkcyjnej niezawierającej funkcji polaryzacyjnych (6-31G), co w kontekście przedstawionych w poprzednim rozdziale rezultatów obliczeń wkładów oscylacyjnych nasuwa wątpliwości co do wiarygodności konkluzji przedstawionych przez Bishopa i *wsp.* w cytowanej powyżej pracy. Należy w tym miejscu nadmienić, iż poprawność przewidywań modelu VB-CT weryfikowana jest przez obliczenie stosunku wkładów elektronowych do wibracyjnych. Zagadnienie to zostanie szczegółowo omówione w następnym paragrafie.

5.2 Podstawy teoretyczne modelu

Przy założeniu wzajemnej ortonormalności funkcji ϕ_1 oraz ϕ_2 , elektronowe funkcje falowe stanu podstawowego (g) oraz wzbudzonego (e) można przedstawić dla modelu dwustanowego w postaci [177]:

$$\Psi_g = \phi_1 \cos\theta + \phi_2 \sin\theta, \quad (5.1)$$

$$\Psi_e = \phi_1 \sin\theta - \phi_2 \cos\theta. \quad (5.2)$$

W języku metody VB-CT, funkcje ϕ_1 oraz ϕ_2 odpowiadają odpowiednio stanom typu *valence-bond* oraz *charge-transfer*, a parametr θ jest wielkością odpowiedzialną za wzajemne ich mieszanie. Minimalizacja energii stanu podstawowego względem θ :

$$\frac{\partial}{\partial\theta} \langle \Psi_g | \hat{H} | \Psi_g \rangle = 0, \quad (5.3)$$

proceedzi do wyrażenia:

$$V \sin 2\theta + 2t \cos 2\theta = 0, \quad (5.4)$$

gdzie $V = H_{22} - H_{11}$, a $t = H_{12}$. Element macierzowy hamiltonianu dany jest przez $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$. Definiując różnicę energii pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym $\Delta = E_e - E_g$, można pokazać prawdziwość poniższych relacji:

$$\Delta^2 = V^2 + 4t^2, \quad (5.5)$$

$$\sin 2\theta = -\frac{2t}{\Delta} \quad (5.6)$$

oraz

$$\cos 2\theta = \frac{V}{\Delta}. \quad (5.7)$$

Przyjmując założenie, iż t nie zależy od położenia jąder, zmianę różnicy energii pomiędzy stanami przy zmianie geometrii molekuly przedstawić można jako:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial Q_i} \right) = \left(\frac{V}{\Delta} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right), \quad (5.8)$$

gdzie Q_i oznacza i -tą współrzędną normalną.

Model VB-CT wykorzystany zostanie, za Bishopem i *wsp.* [177], do opisu wzajemnych relacji pomiędzy wkładami czysto elektronowymi i wkładami wibracyjnymi do polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności. Stąd wymagane jest obliczenie elementów macierzowych operatora momentu dipolowego ($\hat{\mu}$).

Wyrażenie definiujące dipolowy moment przejścia pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym przyjmuje postać:

$$M_{ge} = \langle \Psi_g | \hat{\mu} | \Psi_e \rangle = \frac{t\mu}{\Delta}, \quad (5.9)$$

natomiast różnica momentów dipolowych pomiędzy stanami dana jest przez wyrażenie:

$$M_{ee} - M_{gg} = \langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_e \rangle - \langle \Psi_g | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle = \frac{V\mu}{\Delta}, \quad (5.10)$$

gdzie $\mu = \langle \phi_2 | \hat{\mu} | \phi_2 \rangle$. Moment dipolowy w elektronowym stanie podstawowym ma natomiast postać:

$$\mu^e = M_{gg} = \frac{1}{2}\mu\left(1 - \frac{V}{\Delta}\right). \quad (5.11)$$

Równania powyższe wyprowadzono przy założeniu, iż $\mu_{12} = \langle \phi_1 | \hat{\mu} | \phi_2 \rangle = 0$ oraz $\mu_{11} = \langle \phi_1 | \hat{\mu} | \phi_1 \rangle = 0$. Założenia te wykorzystywane były w opisie nieliniowej odpowiedzi molekuł w oparciu o model VB-CT.

Rozpatrując jedynie dwa stany w modelu VB-CT, wyrażenia definiujące elektronowe polaryzowalności pierwszego, drugiego oraz trzeciego rzędu przyjmują postać [177]:

$$\alpha^e = 2 \frac{M_{ge}^2}{\Delta}, \quad (5.12)$$

$$\beta^e = 6 \frac{M_{ge}^2 (M_{ee} - M_{gg})}{\Delta^2} \quad (5.13)$$

oraz

$$\gamma^e = 24 \frac{M_{ge}^2 (M_{ee} - M_{gg})^2 - M_{ge}^4}{\Delta^3}. \quad (5.14)$$

Powyższe wyrażenia zostały przedstawione w oparciu o tzw. konwencję T, której podstawą jest rozwinięcie energii układu względem zaburzenia w postaci szeregu Taylora [85].

Połączenie wyrażeń (5.9) – (5.14) prowadzi do następujących relacji:

$$\alpha^e = 2 \frac{t^2 \mu^2}{\Delta^3}, \quad (5.15)$$

$$\beta^e = 6 \frac{t^2 \mu^3 V}{\Delta^5}, \quad (5.16)$$

$$\gamma^e = 24 \frac{t^2 \mu^4 (V^2 - t^2)}{\Delta^7}. \quad (5.17)$$

Definiując wielkość pomocniczą A_i w postaci:

$$A_i = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial V}{\partial Q_i}, \quad (5.18)$$

wyrażenia na pochodne właściwości elektrycznych względem współrzędnej normalnej Q_i można przedstawić w zwartej postaci jako:

$$\frac{\partial \mu^e}{\partial Q_i} = A_i \alpha^e, \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} = A_i \beta^e, \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial \beta^e}{\partial Q_i} = A_i \gamma^e. \quad (5.21)$$

Przy wyprowadzaniu równań (5.19) – (5.21) przyjęto, iż zarówno t jak i μ są niezależne od zmian położenia jąder.

Pochodną polaryzowalności elektronowej (α^e) względem współrzędnej normalnej (Q_i) przedstawić można jako sumę dwóch członów:

$$\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} = \left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^M + \left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^L, \quad (5.22)$$

gdzie człon pierwszy oznacza różniczkowanie mianownika w równaniu (5.12), natomiast człon drugi różniczkowanie licznika tegoż równania. Wówczas prawdziwe są następujące relacje:

$$\left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^M = \frac{1}{3} A_i \beta^e, \quad (5.23)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^L = \frac{2}{3} A_i \beta^e. \quad (5.24)$$

W rezultacie zachodzi:

$$\left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^L = 2 \left(\frac{\partial \alpha^e}{\partial Q_i} \right)^M. \quad (5.25)$$

Wyrażenia definiujące wkłady wibracyjne w ramach przybliżenia podwójnie harmonicznego do polaryzowalności molekularnych (4.5) oraz (4.6), zostały przedstawione w rozdziale (4). W oparciu o nie zapisać można formuły dla składowych diagonalnych, które przyjmują następującą postać:

$$\alpha_{zz}^v = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} \left(\frac{\partial \mu_z^e}{\partial Q_i} \right)^2, \quad (5.26)$$

$$\beta_{zzz}^v = 3 \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} \left(\frac{\partial \mu_z^e}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{\partial \alpha_{zz}^e}{\partial Q_i} \right), \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{zzzz}^v &= [\mu_z \beta_{zzz}]^{0,0} + [\alpha_{zz}^2]^{0,0} = \\ &= 4 \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} \left(\frac{\partial \mu_z^e}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{\partial \beta_{zzz}^e}{\partial Q_i} \right) + 3 \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} \left(\frac{\partial \alpha_{zz}^e}{\partial Q_i} \right)^2. \end{aligned} \quad (5.28)$$

W dalszej części niniejszego rozdziału index $zzzz$ zostanie pominięty. Wyrażenia (5.19) – (5.21) prowadzą do:

$$\alpha^v = B(\alpha^e \alpha^e), \quad (5.29)$$

$$\beta^v = 3B(\alpha^e \beta^e), \quad (5.30)$$

$$[\mu\beta]^{0,0} = 4B(\alpha^e \gamma^e), \quad (5.31)$$

$$[\alpha^2]^{0,0} = 3B(\beta^e \beta^e), \quad (5.32)$$

gdzie

$$B = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i^2} A_i^2. \quad (5.33)$$

Dowolna para równań (5.29) – (5.32) może posłużyć do wyeliminowania B . Otrzymane w ten sposób wyrażenia przyjmują postać

$$\frac{(\beta^v/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)} = 3, \quad (5.34)$$

$$\frac{([\mu\beta]^{0,0}/\alpha^v)}{(\gamma^e/\alpha^e)} = 4, \quad (5.35)$$

$$\frac{([\alpha^2]^{0,0}/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)^2} = 3. \quad (5.36)$$

Zależność wkładów elektronowych od parametru mieszania form dana jest przez [177]:

$$\alpha^e \sim \frac{1}{\Delta} \mu^2 (\sin 2\theta)^2, \quad (5.37)$$

$$\beta^e \sim \frac{1}{\Delta^2} \mu^3 (\sin 2\theta)^2 \cos 2\theta, \quad (5.38)$$

$$\gamma^e \sim \frac{1}{\Delta^3} \mu^4 (\sin 2\theta)^2 (5 \cos^2 2\theta - 1). \quad (5.39)$$

Wyrażenia (5.34)–(5.36) stanowią podstawę oceny wiarygodności przewidywań przez model VB-CT wzajemnych relacji pomiędzy wkładami elektronowymi oraz oscylacyjnymi do nieliniowych właściwości optycznych. Ze względu na koszt obliczeniowy związany z wyznaczeniem $[\mu\beta]^{0,0}$, jedynie dwie z nich ((5.34) oraz (5.36)) wykorzystane zostaną w następnym paragrafie.

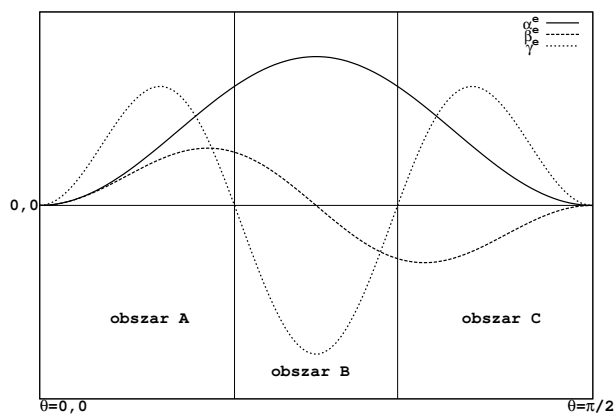
5.3 Realizacja numeryczna. Dyskusja wyników

Przedstawione poniżej rezultaty obliczeń uzyskano programem GAMESS US [197]. Optymalizację przeprowadzono z kryterium zbieżności analitycznie obliczonego gradientu 10^{-5} j.at.² W przypadku obliczeń metodą pola samouzgodnionego, hessian wyznaczono w pełni analitycznie. Analiza wibracyjna w metodzie MP2 przeprowadzona była w oparciu o seminumeryczny hessian. Wszystkie obliczenia elektronowych właściwości elektrycznych przeprowadzono metodą skończonego pola. W rozdziale (2) na rys. (2.3) oraz (2.4) przedstawiono zależność wkładów elektronowych do nieliniowych właściwości optycznych. Na podstawie tych zależności do obliczeń wybrano wartość natężenia pola równą 0,001 j.at.

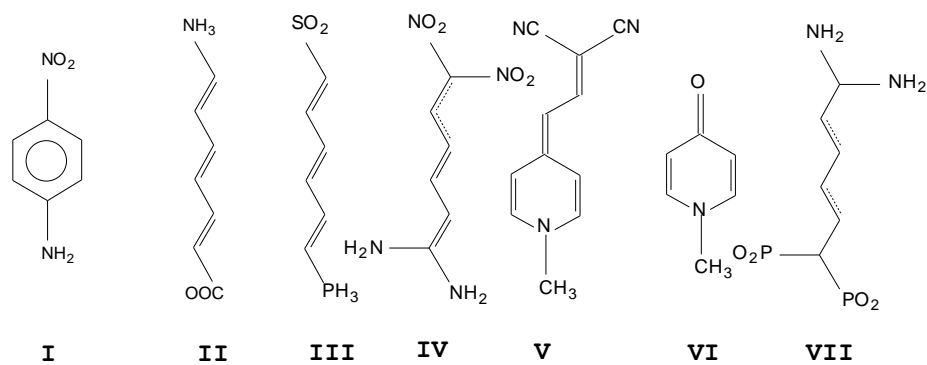
Zdefiniowany w poprzednim paragrafie parametr θ jest miarą mieszania dwóch form: kowalencyjnej (obszar A na rys. (5.1)) oraz polarnej (obszar C na rys. (5.1)). Obszar B przedstawiony na rys. (5.1) jest obszarem, gdzie żadna z form nie jest wyraźnie dominująca. Parametr θ jest proporcjonalny do parametru alternacji wiązań (BLA, *ang. bond-length alternation*) oraz parametru alternacji rzędów wiązań (BOA, *ang. bond-order alternation*) [187–196]. Ostatnie doniesienia literaturowe pokazują, iż w przeciwieństwie do metody Hartree–Focka oraz DFT, obliczenia parametru BLA dla szerokiej grupy molekuł metodą MP2 pozostają w dobrej zgodności z bardziej zaawansowanymi technikami uwzględniającymi korelację elektronową oraz danymi doświadczalnymi [198, 199]. Na rys. (5.1) przedstawiono zależność polaryzowalności elektronowej, pierwszej oraz drugiej hiperpolaryzowalności w funkcji parametru mieszania struktur θ . Jak widzimy, w obszarze gdzie dominuje struktura kowalencyjna (obszar A) zarówno α^e , jak również β^e oraz γ^e przyjmują wartości dodatnie, podczas gdy w obszarze polarnym (jonowym) α^e oraz γ^e są dodatnie a β^e jest ujemna. W obszarze B, gdzie nie dominuje żadna z form, polaryzowalność jest dodatnia (jest ona dodatnia w całym zakresie zmienności parametru θ), natomiast γ^e jest ujemna. Na uwagę zasługuje fakt, iż z modelu VB-CT wynika zmiana znaku β^e w środkowym obszarze (B). Rys. (5.1) stanowi zatem może podstawę (w sensie modelowym) klasyfikacji związków w oparciu o ich obliczone bądź też wyznaczone na drodze doświadczalnej wartości polaryzowalności molekularnych (α^e , β^e oraz γ^e).

Na rys. (5.2) przedstawiono siedem struktur molekuł będących podstawą analizy poprawności przewidywań modelu VB-CT. Obliczenia wykonane dla

²W angielskiej literaturze przedmiotu, jednostka gradientu oznaczana jest jako hartree/bohr.



Rysunek 5.1: Zależność elektronowych wkładów do polaryzowalności pierwszego (α^e), drugiego (β^e) oraz trzeciego rzędu (γ^e) od parametru mieszania form (θ)



Rysunek 5.2: Struktura cząsteczek użytych do ilustracji poprawności przewidywań modelu VB-CT

cząsteczek **I** oraz **II** zostaną omówione nieco szerzej - cząsteczki te należą odpowiednio do obszaru A (**I**) oraz obszaru B (**II**) [49, 61, 200]. W niniejszym rozdziale przedstawiono rezultaty obliczeń wkładów elektronowych, jak również poprawek oscylacyjnych jedynie dla jednej składowej diagonalnej każdego z tensorów, tj. μ_z , α_{zz} oraz β_{zzz} . Wartości tych składowych nie są niezmiennicze względem rotacji cząsteczki w kartezjańskim układzie współrzędnych (KUW). Stąd w obliczeniach orientacja molekuł w KUW była następująca: oś symetrii cząsteczki **I** była równoległa do osi z w KUW; osie symetrii pierścienia heterocyklicznego cząsteczek **V** oraz **VI** były również równoległe do kartezjańskiej osi z ; w przypadku pozostałych cząsteczek, atomy węgla w pozycjach 1, 3 oraz 5 w łańcuchu polienowym leżały na prostej równoległej do osi z w kartezjańskim układzie współrzędnych.

Tablica (5.1) zawiera rezultaty obliczeń właściwości elektrycznych (elektronowych oraz oscylacyjnych) dla molekuł **I** oraz **II**. Bezpośrednie oszacowanie wpływu bazy funkcyjnej oraz korelacji elektronowej na polaryzowalności molekularne w oparciu o dane z tablicy (5.1) nie jest możliwe. Obliczenia wkładów oscylacyjnych w różnych bazach i przy użyciu różnych metod pociągają za sobą bowiem reoptymalzację geometrii równowagowej. W przypadku cząsteczki 4-nitroaniliny (**I**) obserwujemy niemalże dwukrotny wzrost zarówno wkładów elektronowych, jak również oscylacyjnych do polaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu. Wpływ korelacji elektronowej na wartość β^e cząsteczki **I** jest jakościowo zgodny z danymi zaprezentowanymi przez Sim i *wsp.* [201]. W efekcie, stosunek dany równaniem (5.36) w przypadku molekuly PNA zmniejsza się z wartości 18,9 (RHF/6-31G) do 13,8 (MP2/6-31+G(d)). Nieco zaskakujący jest fakt, iż w przypadku stosunku danego wyrażeniem (5.34) spadek wynosi również 1,36 (od wartości 6,1 dla metody RHF i bazy 6-31G do wartości 4,5 dla metody MP2 i bazy 6-31+G(d)). Uwzględnienie korelacji elektronowej i użycie bazy funkcyjnej zawierającej polaryzacyjne funkcje d z jedną funkcją dyfuzyjną na atomach bloku p prowadzi w przypadku cząsteczki **I** do poprawy przewidywań modelu VB-CT. Rezultaty uzyskane metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d) dla cząsteczki **II** są znacząco różne od wyników RHF/6-31G. W tablicy (5.3) przedstawiono wartości parametru R_{X^v} zdefiniowanego następująco:

$$R_{X^v} = \frac{X_{\text{MP2/6-31+G(d)}}^v}{X_{\text{RHF/6-31G}}^v}, \quad (5.40)$$

gdzie $X^v = \alpha^v, \beta^v, [\alpha^2]^{0,0}$. Jak widać, wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej i zastosowania *szerszej bazy funkcyjnej*³ prowadzi do znaczących zmian

³Określenie *szersza baza funkcyjna* nie zawsze jest równoznaczne ze sformułowaniem *lepsza baza funkcyjna*. Jak zostało powiedziane w poprzednim rozdziale, poprawny opis pochodnych

wkładów oscylacyjnych. W przypadku cząsteczki **I** parametr R_{X^v} waha się w granicach od 1,6 (R_{β^v}) do 1,8 (R_{α^v}). Dla cząsteczki **II**, która reprezentuje formę jonową, wartości stosunku danego równaniem (5.40) zmieniają się w zakresie od 3,6 (R_{α^v}) aż do wartości 8,2 (R_{β^v}). Tak drastyczna zmiana wkładów oscylacyjnych do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (prawie dziesięciokrotny wzrost wartości β^v) jest wynikiem przede wszystkim nieco innej geometrii równowagowej uzyskanej po uwzględnieniu korelacji elektronowej, co pociąga za sobą zmianę widma oscylacyjnego i charakteryzujących je parametrów.

W tablicach (5.4) oraz (5.5) przedstawiono rezultaty obliczeń wkładów elektronowych oraz oscylacyjnych dla pozostałych molekuł zaprezentowanych na rys. (5.2). Molekuły **III** oraz **VII** są przykładami związków o charakterze polarnym, podczas gdy **IV-VI** są układami o charakterze kowalencyjnym. Nie będą tu szczegółowo omawiane wszystkie rezultaty, gdyż nie jest to celowe. Na uwagę zasługują jednak cztery ostatnie kolumny w tablicy (5.5). W nawiasach podano wartości uzyskane metodą RHF/6-31G przez Bishopa i *wsp.* [177]. Jak już wspomniano wcześniej, stosunki dane równaniami (5.34) oraz (5.36) są miarą poprawności przewidywań modelu VB-CT względem wzajemnych relacji pomiędzy wkładami elektronowymi i oscylacyjnymi (oczywiście przy założeniu, wiarygodności uzyskanych numerycznie rezultatów). Jak wynika z tablicy (5.5), teoretycznie wyznaczone wartości stosunków (5.34) oraz (5.36) odbiegają znacząco od wartości przewidywanych przez model VB-CT (które wynoszą odpowiednio 3 oraz 3).

Zaprezentowane w niniejszym rozdziale rezultaty uzyskane dla grupy siedmiu molekuł niezbicie dowodzą, iż uwzględnienie korelacji elektronowej oraz odpowiedniej bazy funkcyjnej znacząco wpływa na wartości zarówno wkładów oscylacyjnych, jak również elektronowych do polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności. Przedstawione tu wyniki pozwalają sformułować tezę, iż część oscylacyjna nieliniowych właściwości optycznych jest dużo trudniejsza w opisie i wymaga bardziej zaawansowanych metod chemii kwantowej. Bezpośrednim celem była jednak odpowiedź na pytanie o wiarygodność przewidywania modelu VB-CT. W świetle omówionych w tym rozdziale rezultatów trzeba stwierdzić, iż model ten w większości przypadków nie daje ilościowo poprawnych przewidywań stosunku wkładów elektronowych do oscylacyjnych. Rezultaty uzyskane w niniejszym rozdziale w istotnym stopniu uzupełniają badania przeprowadzone momentu dipolowego i polaryzowalności po współrzędnych normalnych wymaga zastosowania funkcji polaryzacyjnych w powłoce walencyjnej. Ponadto, wiarygodne obliczenie wkładów elektronowych do polaryzowalności i hiperpolaryzowalności pociąga za sobą konieczność zastosowania funkcji o małych wykładnikach (tzw. funkcji dyfuzyjnych). Baza funkcyjna 6-31+G(d) jest więc w tym rozumieniu lepsza niż baza funkcyjna 6-31G.

Tablica 5.1: Moment dipolowy (μ), polaryzowalność wibracyjna (α^v) oraz elektronowa (α^e) dla molekuł **I** oraz **II**. Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.

Metoda, baza funkcyjna	μ	α^v	$[\alpha^2]^{0,0}$	α^e	$\frac{\alpha^v}{\alpha^e}$
I					
HF/6-31G	3,23	21,0	3847,3	118,6	0,18
HF/6-31+G(d)	2,75	26,3	4662,5	122,7	0,21
MP2/6-31G	2,72	51,2	7497,4	137,2	0,37
MP2/6-31+G(d)	2,48	38,7	6547,8	144,4	0,27
II					
HF/6-31G	13,6	76,5	263559,7	216,3	0,35
HF/6-31+G(d)	13,4	89,6	297502,8	230,0	0,39
MP2/6-31G	13,6	65,1	440337,6	254,3	0,25
MP2/6-31+G(d)	13,0	278,0	1845265,0	291,1	0,95

Tablica 5.2: Hiperpolaryzowalność wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) dla molekuł **I** oraz **II**. Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.

Metoda, baza funkcyjna	β^v	β^e	$\frac{\beta^v}{\beta^e}$	$\frac{([\alpha^2]^{0,0}/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)^2}$	$\frac{(\beta^v/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)}$
I					
HF/6-31G	1352	1258	1,07	18,9	6,1
HF/6-31+G(d)	1767	935	1,89	23,7	8,8
MP2/6-31G	2400	2353	1,02	4,9	2,7
MP2/6-31+G(d)	2212	1847	1,20	13,8	4,5
II					
HF/6-31G	-3958	-2490	1,59	26,0	4,5
HF/6-31+G(d)	-4875	-2267	2,15	34,2	5,5
MP2/6-31G	-3967	-7544	0,53	7,7	2,1
MP2/6-31+G(d)	-32587	-7804	4,18	9,2	4,4

Tablica 5.3: Wartości parametru R_{X^v} danego równaniem (5.40) dla cząsteczek I oraz II

	R_{α^v}	R_{β^v}	$R_{[\alpha^2]^{0,0}}$
Molekuła I	1,8	1,6	1,7
Molekuła II	3,6	8,2	7,0

Tablica 5.4: Moment dipolowy (μ), polaryzowalność wibracyjna (α^v) oraz elektronowa (α^e) dla molekuł III–VII. Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.

Molekuła	μ	α^v	$[\alpha^2]^{0,0}$	α^e	$\frac{\alpha^v}{\alpha^e}$
MP2/6-31+G(d)					
III	3,40	102,6	1241336,1	318,3	0,32
IV	-4,51	233,6	2034914,6	369,3	0,63
V	5,63	71,8	904335,4	392,6	0,18
VI	3,06	14,8	15458,1	118,3	0,13
VII	-6,28	443,2	829953,5	430,3	1,03

Tablica 5.5: Hiperpolaryzowalność wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) dla molekuł III–VII. Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at. W nawiasach podano wartości RHF/6-31G [177]

Molekuła	β^v	β^e	$\frac{\beta^v}{\beta^e}$	$\frac{([\alpha^2]^{0,0}/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)^2}$	$\frac{(\beta^v/\alpha^v)}{(\beta^e/\alpha^e)}$
MP2/6-31+G(d)					
III	10723,0	6465,3	1,66	29,3 (11,1)	5,1 (0,8)
IV	-30720,1	-11084,8	2,77	9,7 (1671,0)	4,4 (41,7)
V	9526,4	3675,3	2,59	143,7 (370,9)	14,2 (-25,0)
VI	310,3	-52,6	-5,89	5283,1 (56,8)	-47,2 (-4,3)
VII	-20605,0	-3390,9	6,08	30,2 (15,0)	5,9 (3,7)

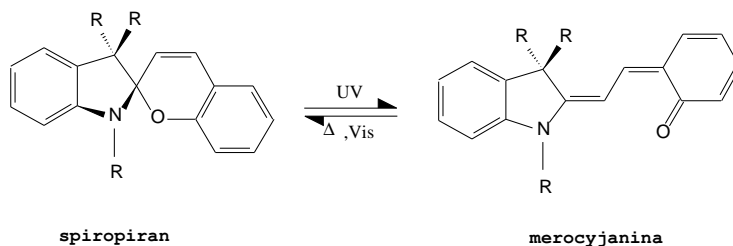
przez Bishopa i *wsp.* [177]. Należy jednak podkreślić, iż dla układów typu donorowo-akceptorowego model VB-CT poprawnie opisuje zależność wkładów czysto elektronowych od parametru alternacji wiązań [188].

Rozdział 6

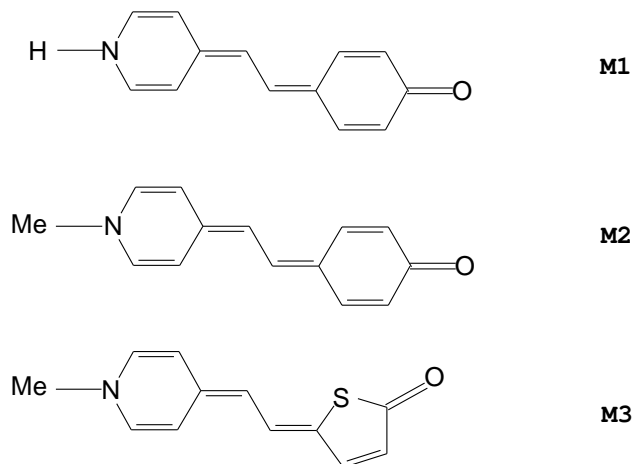
Nieliniowe właściwości optyczne barwników merocyjaninowych

6.1 Wprowadzenie

Pomimo faktu, iż zjawisko fotochromizmu zostało odkryte ponad pięćdziesiąt lat temu przez Fischera i *wsp.* [202], molekuly fotochromowe cieszą się wciąż niesłabnącym zainteresowaniem badaczy. Na rys. (6.1) przedstawiono przykładową reakcję fotoizomeryzacji spiropiranu, której produktem jest cząsteczka merocyjaniny. Barwniki merocyjaninowe są grupą cząsteczek o bardzo ciekawych właściwościach solwatochromowych [203, 204]. Na rys. (6.2) przedstawiono trzy cząsteczki należące do tej grupy barwników, które stanowią przedmiot badań omówionych w niniejszym rozdziale. Molekuła oznaczona jako **M2** znana jest jako merocyjanina Brookera i charakteryzuje się silnym przesunięciem hipsochromowym pasma absorpcyjnego w funkcji polarności rozpuszczalnika [204]. Jak pokazały rezultaty badań opublikowane przez Jacques'a, w przypadku merocyjaniny oznaczonej jako **M2** przesunięcie to wynosi ponad 6000 cm^{-1} przy zmianie rozpuszczalnika z chloroformu na wodę (maksimum pasma w chloroformie znajduje się przy 16142 cm^{-1} , a w wodzie przy 22624 cm^{-1}) [204]. Tak znaczące przesunięcie solwatochromowe zostało przez szereg autorów przypisane istnieniu formy jonowej w rozpuszczalniku polarnym (np. w wodzie) oraz

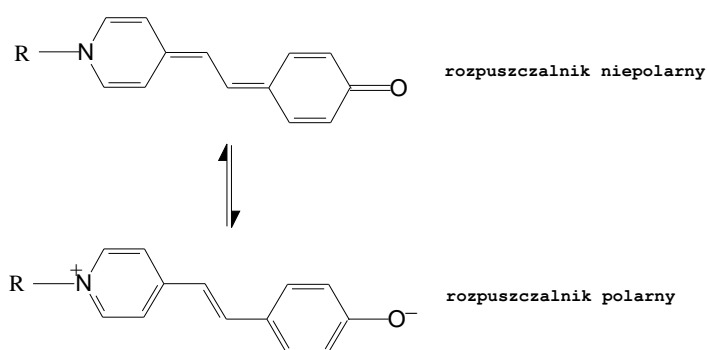


Rysunek 6.1: Przykład reakcji fotoizomeryzacji spiropiranu



Rysunek 6.2: Wzory strukturalne cząsteczek barwników merocyjaninowych rozważanych w niniejszym rozdziale

formy kowalencyjnej w rozpuszczalniku niepolarnym (np. w dioksanie) [203–205]. Na rys. (6.3) przedstawiono dwie graniczne formy dla cząsteczki barwnika merocyjaninowego. Obydwie formy różnią się istotnie wartością parametru alternacji wiązania. Stąd zgodnie z przedstawionym w poprzednim rozdziale modelem VB–CT, przejście od formy kowalencyjnej do jonowej winno indukować zmianę znaku czysto elektronowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (por. rys. (5.1)). Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez Ratnera i *wsp.*, omawiane w niniejszym rozdziale barwniki merocyjaninowe należą do grupy związków o bardzo dużych wartościach hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu [6]. Obok badań czysto spektroskopowych, dla merocyjaniny Brookera zmierzono ponadto β w różnych rozpuszczalnikach [206–208]. Zgromadzone dotąd dane doświadczalne dostarczają jednak rozbieżnych wartości znaku hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Rezultaty β dla **M1** przedstawione przez Dulcica i *wsp.* (zmierzone w DMSO) pokazują, iż znak $\mu\beta^e$ (por. równanie (2.10)) jest dodatni [207], podczas gdy dane zaprezentowane przez Levine'a i *wsp.* dla **M1** w metanolu dowodzą, iż wartość $\mu\beta^e$ jest ujemna [206]. Należy tu zauważyć, iż oba rozpuszczalniki są bardzo polarne ($\epsilon > 30$), zatem zaprezentowane dane winny być ze sobą konsystentne. Próba wyjaśnienia niespójności danych eksperymentalnych metodami chemii kwantowej stanowiła jedną z motywacji do podjęcia badań nad nieliniowymi właściwościami optycznymi barwników me-



Rysunek 6.3: Schematyczne przedstawienie granicznych form rezonansowych barwnika merocyjaninowego

rocyjaninowych. Drugim nie mniej ważnym impulsem była praca Champagne i *wsp.*, w której pokazano, iż stosunek β^v/β^e dla merocyjaniny Brookera wynosi 22,1 [209]. Champagne i *wsp.* w badaniach wykorzystali metodę Hartree-Focka (z bazą funkcyjną 6-311G(d)) do obliczeń wkładów zarówno elektronowych, jak również oscylacyjnych. Przedstawione w poprzednim rozdziale rezultaty obliczeń obydwu wkładów niezbitnie dowodzą, iż wpływ korelacji elektronowej ma kluczowe znaczenie i prowadzić może do jakościowo innych rezultatów. Stąd przewidywania dotyczące nieliniowej odpowiedzi analizowanych związków, przedstawione przez Champagne i *wsp.*, potraktować należy krytycznie. Badane w niniejszym rozdziale cząsteczki merocyjanin są modelowymi układami, na przykładzie których można prześledzić wpływ otoczenia na nieliniowe właściwości optyczne cząsteczek. Układy te, co zostało już wcześniej powiedziane, wykazują silny solwatochromizm, a ich struktura geometryczna silnie zależy od polarności rozpuszczalnika. Stąd w opinii autora niniejszej pracy warto podjąć ponowną próbę opisu ich nieliniowych właściwości optycznych. Należy tu nadmienić, iż metodami inżynierii krystalicznej udało się stworzyć kokryształ zawierający cząsteczki merocyjanin, który charakteryzował się dużą wartością współczynnika elektrooptycznego [210].

6.2 Rezultaty obliczeń. Dyskusja wyników

Wszystkie obliczenia przedstawione w niniejszym rozdziale wykonano pakietem Gaussian 03 [108]. Poprawność części z przedstawionych tu rezultatów sprawdzono również programem GAMESS US [197]. W szczególności doty-

czy to wkładów elektronowych do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Pochodne momentu dipolowego oraz polaryzowalności względem współrzędnych normalnych w metodzie MP2 obliczono jako numeryczną pochodną gradientu odpowiednio pierwszego oraz drugiego rzędu względem pola elektrycznego [211]. Hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu w metodzie MP2 obliczono jako numeryczną pochodną analitycznie wyznaczonej polaryzowalności. W przypadku metod MP3, MP4 oraz CCSD(T) do obliczenia β wykorzystano metodę skończonego pola. Cząsteczki **M1**, **M2** oraz **M3** były w obliczeniach zorientowane w taki sposób, iż odległość atomów znajdujących się w pierścieniach od płaszczyzny xz nie przekraczała $0,3 \text{ \AA}$.¹ Oś długa cząsteczek była równoległa do karteczjańskiej osi x .

6.2.1 Wkłady oscylacyjne

W tablicach (6.1)–(6.3) przedstawiono wkłady oscylacyjne do polaryzowalności molekularnej. Analiza poszczególnych składowych α^v dla **M1**, **M2** oraz **M3** pokazuje, iż korelacja elektronowa powoduje znaczące zmniejszenie wkładów oscylacyjnych do polaryzowalności wibracyjnej. Największy wpływ korelacji elektronowej daje się zaobserwować na składową diagonalną α_{xx}^v , której wartość dla molekuly **M1** spada ze 104 j.at. dla metody HF/6-311G(d) do wartości 72 j.at. dla metody MP2/6-31+G(d). Równie znaczący wpływ odnotować należy dla składowej diagonalnej α_{xx}^v molekuly **M2**. Jak wynika z tablicy (6.3) wpływ korelacji elektronowej na wartość α_{xx}^v dla cząsteczki **M3** jest nieznaczny - wynosi zaledwie kilka jednostek atomowych. Należy w tym miejscu podkreślić, iż trudno go wydzielić od zmiany α_{xx}^v wynikającej z użycia innej bazy funkcyjnej. Zmiana wartości średniej polaryzowalności $\langle \alpha^v \rangle$ po uwzględnieniu korelacji elektronowej sięga od kilku (**M3**) do kilkunastu (**M2** oraz **M3**) j.at. Dla cząsteczki **M1** wykonano obliczenia z bazą funkcyjną 6-31++G(d,p). Zmiana składowej diagonalnej α_{xx}^v wynikająca z poszerzenia bazy funkcyjnej nie przekracza 1 j.at. Jest to kolejne potwierdzenie, iż baza 6-31+G(d) jest rozsądnym wyborem do obliczeń tego rodzaju właściwości. Przedstawione w tablicach (6.4)–(6.6) wartości $\bar{\beta}^v$ pokazują, iż zarówno wpływ korelacji elektronowej, jak również doboru bazy funkcyjnej nie przekracza 20% w stosunku do wartości uzyskanych metodą HF z bazą funkcyjną 6-31G. Ponadto na uwagę zasługuje fakt, iż zmiana wartości $\bar{\beta}^v$ dla molekuly **M1** związana z poszerze-

¹W przeciwieństwie do optymalnych struktur uzyskanych metodą HF, struktury uzyskane z uwzględnieniem korelacji elektronowej charakteryzują się niezerową wartością kąta dwuściennego między pierścieniami, która wynosi 13° dla **M1** oraz **M2** oraz 7° dla **M3**.

Tablica 6.1: Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly **M1**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-31++G(d,p)
α_{xx}^v	121,84	104,32	72,33	71,66
α_{yy}^v	6,43	5,93	5,29	4,75
α_{zz}^v	53,08	62,25	72,56	66,42
$\langle \alpha^v \rangle$	60,45	57,50	50,06	47,61

Tablica 6.2: Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly **M2**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
α_{xx}^v	157,28	149,32	118,21
α_{yy}^v	7,62	6,91	5,85
α_{zz}^v	47,67	38,29	46,96
$\langle \alpha^v \rangle$	70,86	64,84	57,00

Tablica 6.3: Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly **M3**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
α_{xx}^v	124,58	123,49	118,61
α_{yy}^v	5,93	5,81	4,46
α_{zz}^v	45,34	38,19	46,01
$\langle \alpha^v \rangle$	58,62	55,83	56,36

niem bazy funkcyjnej o funkcje polaryzacyjne typu p oraz funkcje dyfuzyjne typu s nie przekracza 2%. We wszystkich trzech przypadkach (**M1**, **M2** oraz **M3**) dominujący wkład do $\bar{\beta}^v$ pochodzi od składowej diagonalnej β_{xxx}^v . Jak zauważyli Zerbi i *wsp.*, w przypadku wielu układów organicznych zawierających układ sprzężonych wiązań podwójnych stosunek β^v/β^e jest bliski jedności [64]. Według Zerbiego i *wsp.*, wartość stosunku β^v/β^e ma swoje źródło w silnym sprzężeniu elektron–fonon wzdłuż współrzędnej związanej ze zmianą parametru alternacji wiązania (BLA) [64]. W przypadku badanych w niniejszym rozdziale związków, wkład oscylacyjny jest w istocie zdominowany przez drganie wzdłuż osi długiej cząsteczki, które powoduje zmianę parametru BLA. W przypadku zarówno α_{xx}^v , jak również β_{xxx}^v , zaobserwować można znaczący wzrost ich wartości po podstawieniu molekuly **M1** grupą metylową w pierścieniu pirydynowym (cząsteczka **M2**).

6.2.2 Wkłady elektronowe

W tablicach (6.4)–(6.6) przedstawiono składowe momentu dipolowego oraz polaryzowalności elektronowej dla cząsteczek **M1**, **M2** oraz **M3**. Korelacja elektronowa powoduje wzrost wartości $\langle\alpha^e\rangle$. W przypadku wszystkich trzech badanych układów, rezultaty uzyskane metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d) są w granicach od 20% do 25% większe od wartości obliczonych bez korelacji elektronowej z bazą 6-31G. Ponadto należy zwrócić uwagę na fakt, iż podobnie jak w przypadku wkładów oscylacyjnych, poszerzenie bazy funkcyjnej w obliczeniach metodą MP2 nie powoduje znaczącej zmiany hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. W przypadku $\langle\alpha^e\rangle$ zmiana ta nie przekracza 1 j.at.

Zgoła inny obraz wpływu korelacji elektronowej na wkłady elektronowe wyłania się po analizie danych przedstawionych w tablicach (6.10)–(6.12). Dla cząsteczek **M1**, **M2** oraz **M3** stosunek $\beta_{xxx,MP2/6-31+G(d)}^e/\beta_{xxx,HF/6-31G(d)}^e$ wynosi odpowiednio 19,8, 25,7 oraz 8,4. Należy podkreślić, iż przedstawiony tu wpływ korelacji elektronowej na β jest najwyższym z dotychczas odnotowanych w literaturze przedmiotu. W przypadku układów organicznych sięga on zazwyczaj kilkudziesięciu procent [212]. Uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje zmianę obrazu wkładów poszczególnych składowych tensora β^e do $\bar{\beta}^e$. Dla przykładu, rezultaty dla merocyjaniny Brookera uzyskane metodą HF zarówno z bazą 6-31G jak i 6-311G(d) pokazują, iż dominujący wkład do $\bar{\beta}^e$ pochodzi od składowej β_{xxy}^e , podczas gdy rezultaty uzyskane metodą MP2 świadczą, że największy wkład wnosi składowa β_{xxx}^e .

W tablicy (6.13) przedstawiono rezultaty obliczeń składowej β_{xxx}^e dla mole-

Tablica 6.4: Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M1**. $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-31++G(d,p)
β_{xxx}^v	-20481,63	-18124,86	-21339,81	-21101,33
β_{xxy}^v	-215,51	-147,09	44,74	-4,77
β_{xxz}^v	-13,94	-0,54	-217,21	-105,49
β_{xyy}^v	-161,02	-90,33	-49,88	-23,14
β_{yyy}^v	32,92	18,20	27,36	9,35
β_{zzz}^v	-1,74	0,04	156,57	137,44
$\bar{\beta}^v$	12777,95	11114,77	12865,60	12682,90
β_{vec}^v	21296,58	18524,62	21442,67	21138,17

Tablica 6.5: Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M2**. $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
β_{xxx}^v	24577,11	22416,97	27734,75
β_{xxy}^v	622,52	500,35	154,51
β_{xxz}^v	32,23	-7,83	-400,64
β_{xyy}^v	198,77	135,38	124,47
β_{yyy}^v	-5,05	-3,21	-52,72
β_{zzz}^v	-18,29	14,64	64,05
$\bar{\beta}^v$	15321,57	13636,23	16723,07
β_{vec}^v	25535,95	22727,05	27871,78

Tablica 6.6: Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M3**. $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
β_{xxx}^v	17642,27	15153,40	20449,80
β_{xxy}^v	-831,82	-649,07	-668,12
β_{xxz}^v	-39,24	-97,75	-418,25
β_{xyy}^v	38,72	53,63	195,17
β_{yyy}^v	113,08	73,61	99,56
β_{zzz}^v	19,34	46,04	-350,82
$\bar{\beta}^v$	9936,39	8485,52	11422,63
β_{vec}^v	16560,65	14142,53	19037,72

Tablica 6.7: Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M1**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-31++G(d,p)
μ_x	-5,78	-5,16	-5,62	-5,54
α_{xx}^e	477,45	444,69	559,03	559,19
α_{yy}^e	115,48	121,71	146,61	146,93
α_{zz}^e	41,96	60,20	87,68	88,54
$\langle \alpha^e \rangle$	211,63	208,87	264,44	264,89

Tablica 6.8: Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M2**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
μ_x	6,18	5,36	5,98
α_{xx}^e	527,36	492,29	631,73
α_{yy}^e	123,52	129,81	155,87
α_{zz}^e	51,51	69,56	97,59
$\langle \alpha^e \rangle$	234,13	230,55	295,06

Tablica 6.9: Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M3**

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
μ_x	4,95	4,25	4,82
α_{xx}^e	449,83	427,02	539,06
α_{yy}^e	124,49	129,65	155,04
α_{zz}^e	54,05	68,18	96,63
$\langle \alpha^e \rangle$	209,46	208,28	263,58

kuły **M1** uzyskane różnymi metodami uwzględniającymi korelację elektronową. We wszystkich przypadkach obliczenia wykonano dla geometrii zoptymalizowanej metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d). Użycie tej samej geometrii pozwala wydzielić wkład korelacyjny od zmian geometrycznych. Ze względu na fakt, iż obliczenia poprawek oscylacyjnych dla nieoptymalnych geometrii nie mają przejrzystej interpretacji fizycznej, wcześniejsze rezultaty uzyskano dla struktur optymalnych dla danej metody i bazy funkcyjnej. Wartość β_{xxx}^e uzyskana w drugim rzędzie wielociałowego rachunku zaburzeń jest blisko 2500 j.at. mniejsza, niż wartość uzyskana w trzecim rzędzie. Poszerzenie bazy funkcyjnej o dodatkowe funkcje dyfuzyjne powoduje zmianę wartości β_{xxx}^e o 40 j.at. Trudno ocenić wiarygodność tak niedużej zmiany, gdyż ze względu na stosunkowo duży koszt obliczeniowy nie przeprowadzono badania stabilności numerycznej obliczeń MP3. Rezultaty β_{xxx}^e przedstawione w tablicy (6.13) podano z dokładnością do dwóch cyfr dziesiętnych, aby zachować spójność z analitycznymi wartościami μ oraz α oraz seminumerycznymi wartościami β uzyskanymi metodą MP2. Porównanie rezultatów MP4(DQ) oraz MP4(SDQ) pozwala stwierdzić, iż brak pobudzeń jednokrotnych powoduje spore przeszacowanie wartości β . Rezultat uzyskany metodą sprzężonych klasterów dobitnie pokazuje, iż olbrzymi wpływ korelacji elektronowej na wartość β^e w przybliżeniu jednoreferencyjnym nie jest artefaktem metody MP2. Na rys. (6.4)–(6.6) przedstawiono wzajemne orientacje wkładów elektronowych i oscylacyjnych do wektorów momentów dipolowego oraz hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu.² Najważniejszą z poznawczego punktu widzenia jest obserwacja, iż stosunek długości wektorów β^e oraz β^v jest bliski jedności. Ponadto należy zwrócić uwagę, iż uwzględnienie korelacji elektronowej prowadzi do zgodnego kierunku i zwrotu wektorów β^e oraz β^v dla rozważanych w niniejszej pracy związków.

²Przez wektor hiperpolaryzowalności rozumiemy tu wielkość daną wzorem (2.10).

Tablica 6.10: Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M1**. $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$

	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)	MP2/6-31++G(d,p)
β_{xxx}^e	-479,03	-825,81	-16374,79	-16504,68
β_{xxy}^e	-1020,90	-788,71	-206,38	-203,72
β_{xxz}^e	-0,76	-0,13	-43,26	-46,57
β_{xyy}^e	-569,43	-485,04	-830,73	-832,58
β_{yyy}^e	53,82	48,83	1,00	4,71
β_{zzz}^e	0,06	0,00	-19,96	-22,82
$\bar{\beta}^e$	559,14	728,89	10251,25	10318,86
β_{vec}^e	931,90	1214,82	17085,43	17198,10

Tablica 6.11: Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M2**. $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$

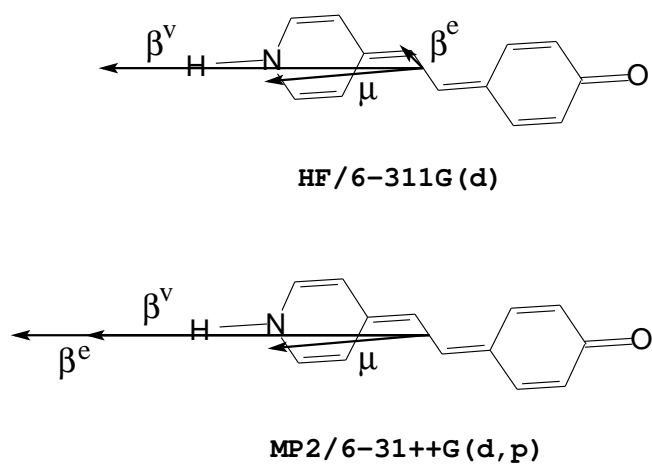
	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
β_{xxx}^e	164,23	680,17	17475,45
β_{xxy}^e	1147,45	885,22	398,42
β_{xxz}^e	-28,83	-70,64	-377,25
β_{xyy}^e	622,78	514,70	828,46
β_{yyy}^e	-27,03	-27,42	31,28
β_{zzz}^e	-20,26	-26,07	-74,45
$\bar{\beta}^e$	374,88	622,47	10804,93
β_{vec}^e	624,80	1037,45	18008,26

Tablica 6.12: Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly **M3**. $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$

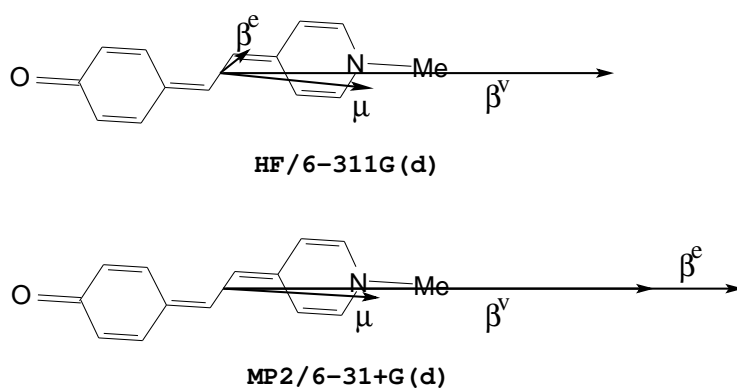
	HF/6-31G	HF/6-311G(d)	MP2/6-31+G(d)
β_{xxx}^e	2310,26	1703,89	14246,78
β_{xxy}^e	-1396,49	-1112,49	-1541,30
β_{xxz}^e	-30,29	-74,00	-264,92
β_{xyy}^e	470,22	378,67	701,22
β_{yyy}^e	-40,20	-15,14	-112,43
β_{zzz}^e	-20,32	-27,81	-85,82
$\bar{\beta}^e$	1284,97	937,43	8372,71
β_{vec}^e	2141,61	1562,39	13954,53

Tablica 6.13: Elektronowe, diagonalne właściwości elektryczne dla molekuly **M1**. \dagger oznacza analitycznie obliczone wartości μ_x oraz α_{xx} , natomiast składowa tensora β wyznaczona została jako numeryczna pochodna analitycznie obliczonej wartości α_{xx} . W obliczeniach użyto geometrii zoptymalizowanej metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d). Wszystkie wartości podano w j.at.

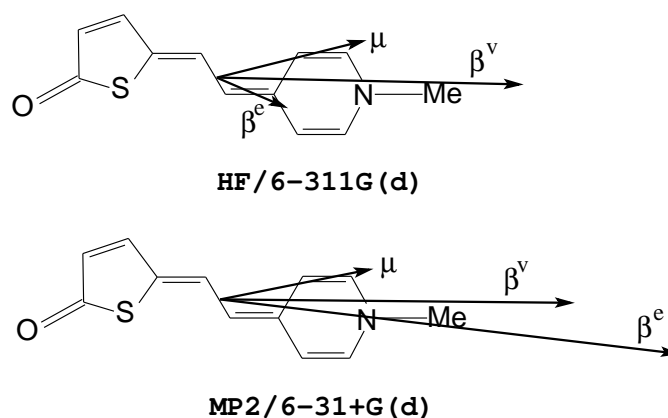
	μ_x	α_{xx}	β_{xxx}
HF/6-31+G(d)	-6,51	549,23	2979,98
MP2/6-31+G(d) \dagger	-5,61	559,03	-16374,79
MP3/6-31+G(d)	-5,42	565,82	-18825,00
MP3/6-31++G(d)	-5,41	565,92	-18785,00
MP4(DQ)/6-31++G(d)	-5,20	576,28	-22190,00
MP4(SDQ)/6-31++G(d)	-5,31	560,33	-18870,00
CCSD(T)/6-31++G(d)	-5,36	550,45	-19295,00



Rysunek 6.4: Wzajemna orientacja wektorów μ , β^e oraz β^v dla cząsteczki M1. Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v



Rysunek 6.5: Wzajemna orientacja wektorów μ , β^e oraz β^v dla cząsteczki M2. Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v



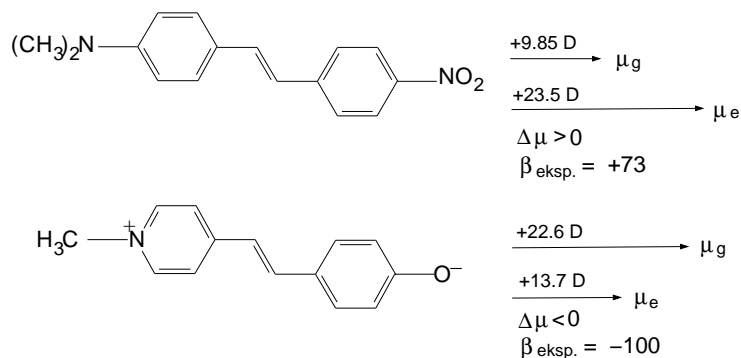
Rysunek 6.6: Wzajemna orientacja wektorów μ, β^e oraz β^v dla cząsteczki **M3**. Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v

6.2.3 Efekty rozpuszczalnikowe

Jak wspomniano w paragrafie (6.1), barwniki merocyjaninowe są grupą związków wykazującą silny solwatochromizm [204]. Jak zauważył Morley i *wsp.* oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika powodują, że molekula merocyjaniny Brookera nawet w rozpuszczalnikach o niskiej wartości stałej dielektrycznej wykazuje strukturę zbliżoną do formy polarnej [205]. Zgodnie z modelem VB-CT przejście od formy kowalencyjnej (faza gazowa) do formy jonowej (rozpuszczalnik) winno prowadzić do zmiany znaku hiperpolaryzowalności. Przedstawione w poprzednim paragrafie rezultaty obliczeń pokazują, iż znak $\mu\beta^e$ jest dodatni. Parametry geometryczne dla optymalnych struktur z fazy gazowej (**M1–M3**), których wartości nie zamieszczono w niniejszym rozdziale pokazują, iż alternacja wiązań jest zgodna z tym, co schematycznie przedstawiono na rys. (6.2). W tabelicy (6.14) zebrano rezultaty obliczeń μ_x oraz β_{xxx}^e dla cząsteczki **M1** w różnych rozpuszczalnikach. Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d). Efekty rozpuszczalnikowe uwzględniono w oparciu o ciągły model rozpuszczalnika IEF-PCM (*ang. integral equation formalism – polarizable continuum model*) [213]. Ponieważ geometria cząsteczek barwników merocyjaninowych (stąd również nieliniowe właściwości optyczne) silnie zależą od polarności otoczenia, dla każdego z rozpuszczalników wykonano optymalizację parametrów geometrycznych molekuly **M1** metodą HF z bazą funkcyjną 6-311++G(d,p). Dla każdej zoptymalizowanej geometrii **M1** obliczano hessian, aby sprawdzić, czy odpowiada ona minimum na hiperpowierzchni energii

potencjalnej. W znakomitej większości przypadków, optymalizacje prowadziły do stanów przejściowych oraz punktów siodłowych. W szczególności uwaga ta dotyczy obliczeń metodą MP2. Stąd w celu spójnego przedstawienia zależności β^e od polarności rozpuszczalnika, użyto konsekwentnie geometrii zoptymalizowanych w rozpuszczalniku metodą HF z bazą funkcyjną 6-311++G(d,p). Zmiana polarności rozpuszczalnika pociąga za sobą zmianę alternacji wiązań, dzięki czemu możliwe jest prześledzenie zachowania β w funkcji BLA. Z danych przedstawionych w tablicy (6.14) wynika, iż zarówno w fazie gazowej, jak i w chloroformie znak $\mu\beta^e$ jest dodatni. W rozpuszczalnikach o większej wartości stałej dielektrycznej znak $\mu\beta^e$ staje się ujemny. Jakościowe wytłumaczenie takiego zachowania β dostarcza rys. (6.7), na którym przedstawiono wartości momentów dipolowych dla dwóch układów organicznych charakteryzujących się dodatnim oraz ujemnym znakiem hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Stosownie do przewidywań modelu dwustanowego, za znak β odpowiedzialna jest różnica momentów dipolowych pomiędzy stanem podstawowym i dominującym stanem z przeniesieniem ładunku. Polarność rozpuszczalnika determinuje parametry geometryczne, a więc stopień przeniesienia ładunku w trakcie pobudzenia. Należy w tym miejscu nadmienić, iż użyty w obliczeniach model rozpuszczalnika nie uwzględnia oddziaływań specyficznych (takich jak np. wiązania wodorowe), jakie występować mogą w rozpuszczalniku takim jak chloroform. Niemniej jednak, dane przedstawione w tablicy (6.14) pokazują systematyczny trend zmian hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu w funkcji polarności rozpuszczalnika. Dulcic i *wsp.* podali, iż znak iloczynu $\mu\beta^e$ zmierzony w DMSO dla merocyjaniny Brookera jest dodatni [207]. Rezultaty przedstawione przez Levine'a i *wsp.* pokazują, iż iloczyn $\mu\beta^e$ jest w polarnych rozpuszczalnikach ujemny [206]. Przedstawione w tablicy (6.14) rezultaty wspierają dane doświadczalne przedstawione w pracy Levine'a i *wsp.* W szczególności, stosunek ekstrapolowanych wartości iloczynu $\mu\beta^e$ zmierzonych w metanolu ($\epsilon=32,6$) i pirydynie ($\epsilon=12,3$) wynosi 1,5 [206]. Teoretycznie wyznaczony stosunek $\mu\beta^e$ dla metanolu oraz tetrahydrofuranu ($\epsilon=7,6$) wynosi 2,2 (por. tablica (6.14)). Biorąc pod uwagę ograniczenia związane z zastosowanym ciągłym modelem rozpuszczalnika, otrzymaną zgodność należy uznać za satysfakcjonującą.

Przedstawione w niniejszym rozdziale rezultaty obliczeń dla trzech barwników merocyjaninowych pokazują, jak istotny może być wpływ korelacji elektroновой na właściwości elektrooptyczne molekuł. Obserwacja ta jest niezwykle cenna z punktu widzenia metodologii badań relacji pomiędzy strukturą molekuł a ich właściwościami elektrycznymi.



Rysunek 6.7: Diagram przedstawiający cząsteczki chromoforowe o dodatniej (góra) oraz ujemnej (dół) hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β). Dane eksperymentalne zaczerpnięte z pracy Levine i wsp. [206] oraz Li i wsp. [214]. Wartości momentów dipolowych wyznaczono teoretycznie metodą ZINDO [6]

Tablica 6.14: Wartości składowych momentu dipolowego oraz hiperpolaryzowalności elektronowej dla molekuly **M1** w funkcji stałej dielektrycznej. Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d)

	ϵ	μ_x [j.at.]	β_{xxx}^e [j.at.]
faza gazowa	1,0	-4,87	-12382,44
chloroform	4,9	-9,00	-162,76
tetrahydrofuran	7,6	-10,70	62550,94
metanol	32,6	-13,49	109919,02
DMSO	46,7	-13,67	108484,52

Rozdział 7

Uwagi końcowe

Celem badań zaprezentowanych w niniejszej dysertacji był opis wybranych rezonansowych oraz nierezonansowych właściwości elektrooptycznych molekuł.

W rozdziale (3) pracy dokonano teoretycznej analizy zjawiska generacji częstości sumarycznej w warunkach podwójnego rezonansu (DRSFG). Należy podkreślić, iż obliczenia przedstawione w rozdziale (3) są pierwszą próbą opisu tego zjawiska metodami chemii kwantowej. Spektroskopia oparta na zjawisku generacji częstości sumarycznej (SFG) jest niezwykle cenną techniką, która poszerza dynamicznie zakres swojej stosowalności. Dość wymienić tu najświeższe badania, poświęcone ośrodkom chiralnym [215]. Symulacja widm SFG oraz DRSFG dla dużych układów molekularnych, która jest wciąż obszarem stosunkowo słabo poznanym, wymaga dogłębnego testowania wprowadzanych przybliżeń oraz stosowanych metod obliczeniowych chemii kwantowej.

Rozważania zaprezentowane w rozdziale (4) są zgodnie z wiedzą autora pierwszą podjętą próbą systematycznych badań nad wyborem bazy funkcyjnej do obliczeń poprawek oscylacyjnych do właściwości elektrooptycznych molekuł. Znakomitą większość rezultatów dostępnych w literaturze uzyskano bowiem na drodze heurystycznego wyboru baz funkcyjnych. Ponadto w niniejszej pracy pokazano, iż baza funkcyjna Z3PolX, która znakomicie odtwarza polaryzowalności elektronowe, nie zawsze stanowi optymalny wybór do obliczeń poprawek oscylacyjnych.

Za interesujące należy uznać obserwacje dokonane na gruncie modelu VB-CT, dotyczące wzajemnych relacji pomiędzy wkładami elektronowymi oraz oscylacyjnymi do nieliniowych właściwości optycznych dla szeregu molekuł opisywanych w języku metody wiązań walencyjnych jako struktury zarówno jonowe, jak i kowalencyjne. Rezultaty obliczeń *ab initio* z uwzględnieniem korelacji elektronowej wyraźnie pokazały, że wkłady oscylacyjne nie są wiarygodnie opisywane przez model VB-CT. Obserwacja ta jest o tyle cenna, iż szereg prac poświęconych dyskusji wkładów oscylacyjnych do hiperpolaryzowalności cząsteczek organicznych opierał się właśnie na przewidywaniach modelu VB-CT.

Rezultaty badań omówione w rozdziałach (5) oraz (6) dobitnie pokazują, iż wiarygodne obliczenia nieliniowych właściwości optycznych dużych molekuł

wymagają zastosowania zaawansowanych metod chemii kwantowej. W tym kontekście za szczególnie wartościowe należy uznać obserwacje dotyczące wpływu korelacji elektronowej na wartość hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu barwników merocyjaninowych (rozd. (6)). Na próżno w literaturze przedmiotu szukać tak spektakularnej ilustracji konieczności wyjścia poza przybliżenie cząstek niezależnych.

Bez wątpienia ciekawym wątkiem o znaczeniu poznawczym jest próba wyjaśnienia wpływu rozpuszczalnika na czysto elektronową hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu dla merocyjaniny Brookera. Obliczenia przedstawione w rozdziale (6) pomogły rozstrzygnąć kwestię znaku hiperpolaryzowalności zmierzonej w polarnym rozpuszczalniku. Ponadto należy nadmienić, iż badania wpływu rozpuszczalnika na nieliniowe właściwości optyczne barwników merocyjaninowych są pierwszą próbą analizy tego zagadnienia metodami *ab initio*.

Podsumowując całokształt badań, jakie zostały omówione w niniejszej dysertacji, autor pragnie stwierdzić, iż jego skromnym zdaniem wniosły one do molekularnej optyki nieliniowej kilka cennych obserwacji o charakterze zarówno poznawczym, jak również metodologicznym.

Bibliografia

- [1] C. Bosshard, P. Günter. Electro-optic effects in molecular crystals and polymers. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, strony 391–439. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [2] C. C. Teng. High-speed electro-optic modulators from nonlinear optical polymers. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, strony 441–464. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [3] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata. Organic materials for second-order nonlinear optics. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, strony 89–350. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [4] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele. Potassium titanyl phosphate: properties and new applications. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6:622–633, 1989.
- [5] Zyss J, D. S. Chemla. Quadratic nonlinear optics and optimization of the second-order nonlinear optical response of molecular crystals. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, wolumen 1, strony 23–191. Academic Press, 1987.
- [6] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chem. Rev.*, 94:195–242, 1994.
- [7] D. P. Shelton. Anomalous hyperpolarizability dispersion measured for neon. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2660–2663, 1989.
- [8] D. P. Shelton. Nonlinear-optical susceptibilities of gases measured at 1064 and 1319 nm. *Phys. Rev. A*, 42:2578–2592, 1990.
- [9] D. P. Shelton, Z. Lu. Hyperpolarizability dispersion measured for neon. *Phys. Rev. A*, 37:3813–3817, 1988.

-
- [10] M. Jaszuński, D. L. Yeager. Hyperpolarizability of the neon atom. *Phys. Rev. A*, 40:1651–1653, 1989.
- [11] D. M. Bishop. Comment on *Anomalous hyperpolarizability dispersion measured for neon*. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1688, 1990.
- [12] H. J. A. Jensen, P. Jørgensen. The hyperpolarizability dispersion of neon is not anomalous. *Chem. Phys. Lett.*, 187:387–390, 1991.
- [13] D. P. Shelton, E. A. Donley. The hyperpolarizability dispersion of neon is not anomalous. *Chem. Phys. Lett.*, 195:591–595, 1992.
- [14] Joseph Zyss. *Propriétés optiques non-linéaires des composés organiques*. These de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1982.
- [15] D.M. Bishop. Molecular vibration and nonlinear optics. *Adv. Chem. Phys.*, 104:1–40, 1998.
- [16] D.M. Bishop. Molecular vibrational and rotational motion in static and dynamic electric field. *Rev. Mod. Phys.*, 62:343–374, 1990.
- [17] D. M. Bishop, B. Kirtman. A perturbation method for calculating vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 95:2646–2658, 1991.
- [18] B. Champagne, B. Kirtman. Theoretical approach to the design of organic molecular and polymeric nonlinear optical materials. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, wolumen 9. Academic Press, San Diego, 2001.
- [19] D.M. Bishop, P. Norman. Calculations of dynamic hyperpolarizabilities for small and medium sized molecules. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, wolumen 9. Academic Press, San Diego, 2001.
- [20] J.M. Luis, J. Martí, M. Duran, J.L. Andrés. Nuclear relaxation and vibrational contributions to the static electrical properties of polyatomic molecules: Beyond the Hartree-Fock approximation. *Chem. Phys.*, 217:29–42, 1997.
- [21] D.M. Bishop, B. Kirtman, B. Champagne. Differences between the exact sum-over-states and the canonical approximation for the calculation of static and dynamic hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 103:365–373, 1997.

- [22] P.-O. Åstrand, K. Ruud, D. Sundholm. A modified variation-perturbation approach to zero-point vibrational motion. *Theor. Chem. Acc.*, 103:365–373, 2000.
- [23] O. Quinet, B. Kirtman, B. Champagne. Analytical time-dependent Hartree-Fock evaluation of the dynamic zero-point vibrationally averaged (ZPVA) first hyperpolarizability. *J. Chem. Phys.*, 118:505–513, 2003.
- [24] D. M. Bishop, B. Kirtman. Compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 97:5255–5256, 1992.
- [25] D. M. Bishop, J. M. Luis, B. Kirtman. Additional compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 108:10008–10012, 1998.
- [26] B. Kirtman, J. M. Luis, D. M. Bishop. Simple finite field method for calculation of static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities: Curvature contributions. *J. Chem. Phys.*, 108:10008–10012, 1998.
- [27] M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J. M. Luis, B. Kirtman. Basis set and electron correlation effects on ab initio electronic and vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 118:711–718, 2003.
- [28] D. M. Bishop, B. Kirtman, H. A. Kurtz, J. E. Rice. Calculation of vibrational dynamic hyperpolarizabilities for H₂O, CO₂ and NH₃. *J. Chem. Phys.*, 98:8024–8030, 1993.
- [29] D. M. Bishop, M. Hasan, B. Kirtman. A simple method for determining approximate static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 103:4157–4159, 1995.
- [30] J. M. Luis J. Martí, M. Duran, J. L. Andrés, B. Kirtman. Nuclear relaxation contribution to static and dynamic (infinite frequency approximation) nonlinear optical properties by means of electrical property expansions: Application to HF, CH₄, CF₄ and SF₆. *J. Chem. Phys.*, 108:4123–4130, 1998.
- [31] D. M. Bishop, B. Kirtman. A general finite-field scheme for the calculation of frequency-dependent electronicvibrational hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 109:9674–9676, 1998.

- [32] J. M. Luis, M. Duran, J. L. Andrés, B. Champagne, B. Kirtman. Finite field treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities: On the role of the Eckart conditions, their implementation, and their use in characterizing key vibrations. *J. Chem. Phys.*, 111:875–884, 1999.
- [33] B. Champagne, J. M. Luis, M. Duran, J. L. Andrés, B. Kirtman. Anharmonicity contributions to the vibrational second hyperpolarizability of conjugated oligomers. *J. Chem. Phys.*, 112:1011–1019, 2000.
- [34] J. M. Luis, M. Duran, B. Champagne, B. Kirtman. Determination of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities using field-induced coordinates. *J. Chem. Phys.*, 113:5203–5213, 2000.
- [35] J. M. Luis, M. Duran, B. Kirtman. Field-induced coordinates for the determination of dynamic vibrational nonlinear optical properties. *J. Chem. Phys.*, 115:4473–4483, 2001.
- [36] M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J. M. Luis, B. Kirtman. Initial convergence of the perturbation series expansion for vibrational nonlinear optical properties. *J. Chem. Phys.*, 116:5363–5373, 2002.
- [37] P. E. M. Siegbahn. Multiple substitution effects in configuration interaction calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 55:386–394, 1978.
- [38] J. Lipiński. Modified all-valence INDO/spd method for ground and excited state properties of isolated molecules and molecular complexes. *Int. J. Quant. Chem.*, 34:423–434, 1988.
- [39] S.J. Lalama, A.F. Garito. Origin of the nonlinear second-order optical susceptibility of organic systems. *Phys. Rev. A*, 20:1179–1194, 1979.
- [40] J.A. Morell, A.C. Albrecht. Second-order hyperpolarizability of p-nitroaniline calculated from perturbation theory based expression using CNDO/S generated electronic states. *Chem. Phys. Lett.*, 64:46–50, 1979.
- [41] D. Li, T.J. Marks, M.A. Ratner. π electron calculations for predicting non-linear optical properties of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 131:370–375, 1986.
- [42] J.O. Morley, P. Pavlides, D. Pugh. On the calculation of the hyperpolarizabilities of organic molecules by the sum over virtual excited states method. *Int. J. Quant. Chem.*, 43:7–26, 1992.

- [43] S. Di Bella, T.J. Marks, M.A. Ratner. Environmental effects on nonlinear optical chromophore performance. Calculation of molecular quadratic hyperpolarizabilities in solvating media. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:4440–4445, 1994.
- [44] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase. Heterocyclic piridinium betaines, a new class of second-order nonlinear optical materials: Combined theoretical and experimental investigation of first-order hyperpolarizability through *ab initio*, INDO/S, and hyper-rayleigh scattering. *J. Phys. Chem. B*, 101:576–582, 1997.
- [45] W. Bartkowiak. Theoretical study of hyperpolarizabilities of aminobenzodifuranone. *Synth. Met.*, 109:109–111, 2000.
- [46] I.D.L. Albert, T.J. Marks, M.A. Ratner. Conformationally-induced geometric electron localization. Interrupted conjugation, very large hyperpolarizabilities, and sizable infrared absorption in simple twisted molecular chromophores. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:3155–3156, 1997.
- [47] W. Bartkowiak, J. Lipiński. Conformation and solvent dependence of the first molecular hyperpolarizability of piridinium-*N*-phenolate betaine dyes. Quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 102:5236–5240, 1998.
- [48] W. Bartkowiak, R. Zaleśny, W. Niewodniczański, J. Leszczynski. Quantum chemical calculations of the first- and second-order hyperpolarizability of molecules in solutions. *J. Phys. Chem. A*, 105:10702–10710, 2001.
- [49] J. Lipiński, W. Bartkowiak. Conformation and solvent dependence of the first and second molecular hyperpolarizabilities of charge-transfer chromophores. Quantum-chemical calculations. *Chem. Phys.*, 245:263–276, 1999.
- [50] D. Li, M. Ratner, T.J. Marks. Molecular and macromolecular nonlinear optical materials. Probing architecture/electronic structure/frequency doubling relationship via SCF-LCAO MECI π electron formalism. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:1707–1715, 1988.
- [51] S. Keinan, E. Zojer, J.-L. Brédas, M.A. Ratner, T.J. Marks. Twisted π -system electro-optic chromophores. A CIS vs. MRD-CI theoretical investigation. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 633:227–235, 2003.
- [52] D.R. Kanis, T.J. Marks, M.A. Ratner. Calculation and electronic description of molecular quadratic hyperpolarizabilities employing the ZINDO-

- SOS quantum chemical formalism. Chromophore architecture and substituent effects. *Nonlinear Optics*, 6:317–335, 1994.
- [53] P. Hrobarik, P. Zahradnik, W.M.F. Fabian. Computational design of benzothiazole-derived push-pull dyes with high molecular quadratic hyperpolarizabilities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:495–501, 2004.
- [54] J.L. Oudar, D.S. Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 66:2664–2668, 1977.
- [55] J.L. Oudar. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. *J. Chem. Phys.*, 67:446–457, 1977.
- [56] E. Rudberg, P. Sałek, T. Helgaker, H. Ågren. Calculations of two-photon charge-transfer excitations using Coulomb-attenuated density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 123:184108, 2005.
- [57] R. Zaleśny, W. Bartkowiak, S. Styrz, J. Leszczynski. Solvent effects on conformationally induced enhancement of the two-photon absorption cross section of a pyridinium-*N*-phenolate betaine dye. A quantum-chemical study. *J. Phys. Chem. A*, 106:4032–4037, 2002.
- [58] M.G. Kuzyk, C.W. Dirk. Effects of centrosymmetry on the nonresonant electronic third-order nonlinear optical susceptibility. *Phys. Rev. A*, 41:5098–5109, 1990.
- [59] C.W. Dirk, L.-T. Cheng, M.G. Kuzyk. A simplified three-level model describing the molecular third-order nonlinear optical susceptibility. *Int. J. Quant. Chem.*, 43:27–36, 1992.
- [60] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons. Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, 94:243–278, 1994.
- [61] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *J. Phys. Chem.*, 95:10631–10643, 1991.
- [62] B.M. Pierce. A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene. *J. Chem. Phys.*, 91:791–811, 1989.

- [63] D.M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman. Relationship between static vibrational and electronic hyperpolarizabilities of π -conjugated push-pull molecules within the two-state valence-bond charge-transfer model. *J. Chem. Phys.*, 109:9987–9994, 1998.
- [64] C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi. Molecular first hyperpolarizability of push-pull polyenes: Relationship between electronic and vibrational contribution by a two-state model. *Phys. Rev. B*, 53:13319–13325, 1996.
- [65] B. Champagne, E. A. Perpète, J.-M. André. Vibrational polarizability of polyacetylene chains. *J. Chem. Phys.*, 101:10796–10806, 1994.
- [66] M. Del Zoppo, C. Castiglioni, V. Gerola, R. Zuliani, G. Zerbi. Effect of bond length alternation and of bond length alternation oscillations on the molecular nonlinear optical response of push-pull polyenes. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15:308–317, 1998.
- [67] B. Champagne. Vibrational polarizability and hyperpolarizability of *p*-nitroaniline. *Chem. Phys. Lett.*, 261:57–65, 1996.
- [68] W. Bartkowiak, T. Misiaszek. Solvent effect on static vibrational and electronic contribution of first-order hyperpolarizability of π -conjugated push-pull molecules: quantum chemical calculations. *Chem. Phys.*, 261:353–357, 2000.
- [69] A. Saal, O. Ouamerali. Vibrational and electronic contributions to the polarizability and first hyperpolarizability of monosubstituted acetylene: Theoretical study. *Int. J. Quant. Chem.*, 96:333–342, 2004.
- [70] W. Bartkowiak, W. Niewodniczański, T. Misiaszek, R. Zaleśny. First-order hyperpolarizability of pyridinium N-phenolate betaine dye: Ab initio study. *Chem. Phys. Lett.*, 411:8–13, 2005.
- [71] R. Zaleśny, W. Bartkowiak. Performance of the reduced-size polarized Z3PolX basis set in calculations of vibrational polarizabilities, infrared, and Raman intensities: Application to formaldehyde molecule. *Int. J. Quant. Chem.*, 104:660–666, 2005.
- [72] A. Dalgarno. Perturbation theory for atomic systems. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A251:282–290, 1959.
- [73] A. Dalgarno, J.M. McNamee. Calculation of polarizabilities and shielding factors. *J. Chem. Phys.*, 35:1517–1518, 1961.

- [74] P.W. Langhoff, M. Karplus, R.P. Hurst. Approximations to Hartree-Fock perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 44:505–514, 1966.
- [75] J.M. O’Hare, R.P. Hurst. Hyperpolarizabilities of some polar diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 46:2356–2366, 1967.
- [76] J.I. Musher. Hartree-Fock theory of atomic properties. *J. Chem. Phys.*, 46:369–372, 1967.
- [77] A.J. Sadlej. Perturbation theory of the electron correlation effects for atomic and molecular properties. *J. Chem. Phys.*, 75:320–331, 1981.
- [78] D.F.-T. Tuan, S.T. Epstein, J.O. Hirschfelder. Improvements of uncoupled Hartree-Fock expectations values for physical properties. *J. Chem. Phys.*, 44:431–433, 1966.
- [79] S.P. Liebmann, J.W. Moskowitz. Polarizabilities and hyperpolarizabilities of small polyatomic molecules in the uncoupled Hartree-Fock approximation. *J. Chem. Phys.*, 54:3622–3631, 1971.
- [80] J.F. Ward. Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 37:1–18, 1965.
- [81] B.J. Orr, J.F. Ward. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Mol. Phys.*, 20:513–526, 1971.
- [82] D. Jacquemin, B. Champagne, J.-M. André. Molecular orbital expressions for approximate uncoupled Hartree-Fock second hyperpolarizabilities. A Pariser-Parr-Pople assessment for model polyacetylene chains. *Chem. Phys.*, 197:107–127, 1995.
- [83] P. Kaatz, D. P. Shelton. Polarized hyper-Rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores. *J. Chem. Phys.*, 105:3918–3929, 1996.
- [84] D. J. Tozer, N. C. Handy. Improving virtual Kohn-Sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 109:10180–10189, 1998.
- [85] A. Willets, J.E. Rice, D.M. Burland, D.P. Shelton. Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 97:7590–7599, 1992.

- [86] H.F. Hamerka. Calculation of linear and nonlinear electric susceptibilities of conjugated hydrocarbon chains. *J. Chem. Phys.*, 67:2935–2942, 1977.
- [87] E.F. McIntyre, H.F. Hamerka. Improved calculation of nonlinear electric susceptibilities of conjugated hydrocarbon chains. *J. Chem. Phys.*, 68:3481–3484, 1978.
- [88] E.F. McIntyre, H.F. Hamerka. Calculation of nonlinear electric susceptibilities of aromatic hydrocarbon chains. *J. Chem. Phys.*, 68:5534–5537, 1978.
- [89] E.F. McIntyre, H.F. Hamerka. Extended basis set calculations of nonlinear susceptibilities of conjugated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 69:4814–4820, 1978.
- [90] O. Zamani-Khamiri, H.F. Hamerka. Polarizability calculations with the SCF method. I. Linear and dynamic polarizabilities of conjugated hydrocarbons and aromatics. *J. Chem. Phys.*, 71:1607–1610, 1979.
- [91] O. Zamani-Khamiri, E.F. McIntyre, H.F. Hamerka. Polarizability calculations with the SCF method. II. The benzene molecule. *J. Chem. Phys.*, 72:1280–1284, 1980.
- [92] O. Zamani-Khamiri, E.F. McIntyre, H.F. Hamerka. Polarizability calculations with the SCF method. III. Ethylene, butadiene, and hexatriene. *J. Chem. Phys.*, 72:5906–5908, 1980.
- [93] O. Zamani-Khamiri, H.F. Hamerka. Polarizability calculations with the SCF method. IV. Various conjugated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 73:5693–5697, 1980.
- [94] J.-M. André, C. Barbier, V. Bodart, J. Delhalle. Trends in calculations of polarizabilities and hyperpolarizabilities of long molecules. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, wolumen 2. Academic Press, New York, 1987.
- [95] G.J.M. Velders, J.-M. Gillet, P.J. Becker, D. Feil. Electron density analysis of nonlinear optical materials. An *ab initio* study of different conformations of benzene derivatives. *J. Phys. Chem.*, 95:8601–8606, 1991.
- [96] R. Bursi, M. Lankhorst, D. Feil. Uncoupled Hartree-Fock calculations of the polarizability and hyperpolarizabilities of nitrophenols. *J. Comp. Chem.*, 16:545–562, 1995.

- [97] M. Tomonari, N. Ookubo, T. Takada. Missing-orbital analysis of molecular hyperpolarizability β calculated by a simplified sum-over-states method: "multi-state" model for β_{zzx} . *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 311:221–232, 1994.
- [98] M. Tomonari, N. Ookubo, T. Takada, M.W. Feyereisen, J. Almlöf. Simplified sum-over-states calculations and missing-orbital analysis on hyperpolarizabilities of benzene derivatives. *Chem. Phys. Lett.*, 203:603–610, 1993.
- [99] M. Tomonari, N. Ookubo, T. Takada. Missing-orbital analysis of molecular hyperpolarizability β calculated by a simplified sum-over-states method. Enhancement of the off-diagonal component β_{zzx} . *Chem. Phys. Lett.*, 215:45–52, 1993.
- [100] T. Hamada. *Ab initio* estimation of quadratic hyperpolarizabilities of organic molecules: sum over states vs. coupled perturbed Hartree-Fock. *Nonlinear Optics*, 16:279–289, 1996.
- [101] W. Bartkowiak, K. Strasburger, J. Leszczynski. Studies of molecular hyperpolarizabilities (β, γ) for 4-nitroaniline (PNA). The application of quantum mechanical/Langevin dipoles/Monte Carlo (QM/LD/MC) and sum-over-orbitals (SOO) methods. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 549:159–163, 2001.
- [102] Z. Shuai, J.L. Brédas. Electronic structure and nonlinear optical properties of fullerenes C_{60} and C_{70} : A valence-effective-Hamiltonian study. *Phys. Rev. B*, 46:16135–16141, 1992.
- [103] R.-H. Xie, J. Jiang. Large third-order optical nonlinearities of C_{60} -derived nanotubes in infrared. *Chem. Phys. Lett.*, 280:66–72, 1997.
- [104] R.-H. Xie. Empirical exponent law of the second-order hyperpolarizability in small armchair and zig-zag nanotubes. *J. Chem. Phys.*, 108:3626–3629, 1998.
- [105] M. Fanti, P.W. Fowler, G. Orlandi, F. Zerbetto. *Ab initio* scaling of the second hyperpolarizability of carbon cages. *J. Chem. Phys.*, 107:5072–5075, 1997.
- [106] B. Champagne, D. Jacquemin, J.-M. André, B. Kirtman. *Ab initio* coupled Hartree-Fock investigation of the static first hyperpolarizability of model

- all-trans*-polymethineimine oligomers of increasing size. *J. Phys. Chem. A*, 101:3158–3165, 1997.
- [107] P. Otto, F.L. Gu, J. Ladik. Calculation of *ab initio* dynamic hyperpolarizabilities of polymers. *J. Chem. Phys.*, 110:2717–2726, 1999.
- [108] 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 D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [109] H. A. Kurtz, D. S. Dudis. Quantum mechanical methods for predicting nonlinear optical properties. *Reviews in Computational Chemistry*, wolumen 12, strony 241–279. Wiley-VCH, 1998.
- [110] J. Lipiński. On the consequences of the violation of the Hellmann-Feynman theorem in calculations of electric properties of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 363:313–318, 2002.
- [111] J. Olsen, P. Jørgensen. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *J. Chem. Phys.*, 82:3235–3264, 1985.
- [112] J. Olsen, P. Jørgensen. Time-dependent response theory with applications to self-consistent field and multiconfigurational self-consistent field wave functions. *Modern Electronic Structure Theory*, wolumen 2. World Scientific, Singapore, 1995.

- [113] Stanisław Styrzcz. *Zastosowanie metody RPA w badaniach struktury elektronowej układów molekularnych*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1979.
- [114] P. Sałek, O. Vahtras, T. Helgaker, H. Ågren. Density-functional theory of linear and nonlinear time-dependent molecular properties. *J. Chem. Phys.*, 117:9630–9645, 2002.
- [115] P. Sałek, O. Vahtras, J. Guo, Y. Luo, T. Helgaker, H. Ågren. Calculations of two-photon absorption cross sections by means of density-functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 374:446–452, 2003.
- [116] S. Tretiak, V. Chernyak. Resonant nonlinear polarizabilities in the time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 119:8809–8823, 2003.
- [117] A. Masunov, S. Tretiak. Prediction of two-photon absorption properties for organic chromophores using time-dependent density-functional theory. *J. Phys. Chem. B*, 108:899–907, 2004.
- [118] N. Kobko, A. Masunov, S. Tretiak. Calculations of the third-order nonlinear optical responses in push-pull chromophores with a time-dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 392:444–451, 2004.
- [119] C. Hättig, O. Christiansen, P. Jørgensen. Multiphoton transition moments and absorption cross sections in coupled cluster response theory employing variational transition moment functionals. *J. Chem. Phys.*, 108:8331–8354, 1998.
- [120] H. Sekino, R. J. Bartlett. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules. *J. Chem. Phys.*, 85:976–989, 1986.
- [121] S. P. Karna, M. Dupuis. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules: Formulation and implementation in the HONDO program. *J. Comput. Chem.*, 12:487–504, 1991.
- [122] J. E. Rice, N. C. Handy. The calculation of frequency-dependent polarizabilities as pseudo-energy derivatives. *J. Chem. Phys.*, 94:4959–4971, 1991.
- [123] S. Baldelli, C. Schnitzer, M. J. Shultz. First spectroscopic evidence for molecular HCl on a liquid surface with sum frequency generation. *J. Chem. Phys.*, 108:9817–9820, 1998.

- [124] S. Baldelli, A. S. Eppler, E. Anderson, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. Surface enhanced sum frequency generation of carbon monoxide adsorbed on platinum nanoparticle arrays. *J. Chem. Phys.*, 113:5432–5438, 2000.
- [125] Z. Chen, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. Studies of Polymer Surfaces by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 53:437–465, 2002.
- [126] F. Fournier, W. Zheng, S. Carrez, H. Dubost, B. Bourguignon. Vibrational dynamics of adsorbed molecules under conditions of photodesorption: Pump-probe SFG spectra of CO/Pt(111). *J. Chem. Phys.*, 121:4839–4847, 2004.
- [127] J. Y. Huang, Y. R. Shen. Theory of doubly resonant infrared–visible sum-frequency and difference–frequency generation from adsorbed molecules. *Phys. Rev. A*, 49:3973–3982, 1994.
- [128] S. H. Lin, M. Hayashi, R. Islampour, J. Yu, D. Y. Yang, G. Y. C. Wu. Molecular theory of second-order sum-frequency generation. *Physica B*, 222:191–208, 1996.
- [129] M. Hayashi, S. H. Lin, M. B. Raschke, Y. R. Shen. A molecular theory for doubly resonant IR–UV–vis sum–frequency generation. *J. Phys. Chem. A*, 106:2271–2282, 2002.
- [130] K. K. Docken, J. Hinze. LiH potential curves and wavefunctions for $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $^3\Sigma^+$, and $^3\Pi^*$. *J. Chem. Phys.*, 57:4928–4936, 1972.
- [131] K. K. Docken, J. Hinze. LiH properties, rotation-vibrational analysis, and transition moments for $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $^3\Sigma^+$, and $^3\Pi^*$. *J. Chem. Phys.*, 57:4936–4952, 1972.
- [132] H. Partridge, S. R. Langhoff. Theoretical treatment of the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$ states of LiH. *J. Chem. Phys.*, 74:2361–2371, 1981.
- [133] H. Partridge, S. R. Langhoff, W. C. Stwalley, W. T. Zemke. Theoretical study of the dipole moment function of the $A^1\Sigma^+$ state of LiH. *J. Chem. Phys.*, 75:2299–2305, 1981.
- [134] B. Jönsson, B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn. MCSCF-CI calculations of the ground state potential curves of LiH, Li₂, and F₂. *J. Chem. Phys.*, 74:4566–4575, 1981.

- [135] A. Boutalib, F. X. Gadéa. *Ab initio* adiabatic and diabatic potential–energy curves of the LiH molecule. *J. Chem. Phys.*, 97:1144–1156, 1992.
- [136] X. Li, J. Paldus. An accurate determination of rovibrational spectra using the externally corrected coupled-cluster approaches: LiH ground state. *J. Chem. Phys.*, 118:2470–2481, 2003.
- [137] D. Jonsson, P. Norman, Hans Ågren. Cubic response functions in the multiconfiguration self-consistent field approximation. *J. Chem. Phys.*, 105:6401–6419, 1996.
- [138] B. O. Roos, A. J. Sadlej. Complete active space (CAS) SCF study of the dipole polarizability function for the $X^1\Sigma^+$ state of LiH. *J. Chem. Phys.*, 76:5444–5451, 1982.
- [139] J. Vrbik, D. A. Legare, S. M. Rothstein. Infinitesimal differential diffusion quantum Monte Carlo: Diatomic molecular properties. *J. Chem. Phys.*, 92:1221–1227, 1990.
- [140] R. Zaleśny, W. Bartkowiak, B. Champagne. *Ab initio* calculations of doubly resonant sum–frequency generation second–order polarizabilities of LiH. *Chem. Phys. Lett.*, 380:549–555, 2003.
- [141] P. O. Widmark, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. I. First row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 77:291–306, 1990.
- [142] K. Pierloot, B. Dumez, P. O. Widmark, B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. IV. Medium size basis sets for the atoms H–Kr. *Theor. Chim. Acta*, 90:87–114, 1995.
- [143] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 1.2.
- [144] K. Andersson *et al.*,. *MOLCAS version 5.2.*. Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, University of Lund (2000).
- [145] F. B. Orth, W. C. Stwalley. New spectroscopic analyses of the $A^1\Sigma^+–X^1\Sigma^+$ bands of $^7\text{LiH}^1$. *J. Mol. Spectr.*, 76:17–38, 1979.
- [146] B. Champagne, P. Fischer, A. D. Buckingham. *Ab initio* investigation of the sum–frequency hyperpolarizability of small chiral molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 331:83–88, 2000.

- [147] M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J. M. Luis, B. Kirtman. Basis set and electron correlation effects on initial convergence for vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 120:6346–6355, 2004.
- [148] H. J. Werner, W. Meyer. PNO-CI and PNO-CEPA studies of electron correlation effects. V. Static dipole polarizabilities of small molecules. *Mol. Phys.*, 31:855–872, 1976.
- [149] A. J. Sadlej. Molecular electric polarizabilities. Electric-field-variant (EFV) Gaussian basis set for polarizability calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 47:50–54, 1977.
- [150] E. R. Davidson, D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, 86:681–696, 1986.
- [151] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett. Molecular hyperpolarizabilities. II. A correlated study of H₂O. *Phys. Rev. A*, 23:1594–1599, 1981.
- [152] H. Sekino, R. J. Bartlett. Hyperpolarizabilities of the hydrogen fluoride molecule: A discrepancy between theory and experiment? *J. Chem. Phys.*, 84:2726–2733, 1986.
- [153] B. Roos, P. Siegbahn. Polarization functions for first and second row atoms in Gaussian type MO-SCF calculations. *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 17:199–208, 1970.
- [154] D. Michalska, W. Zierkiewicz, D. C. Bieńko, W. Wojciechowski, T. Zeegers-Huyskens. 'Troublesome' vibrations of aromatic molecules in second-order Møller-Plesset and density functional theory calculations: Infrared spectra of phenol and phenol-OD revisited. *J. Phys. Chem. A*, 105:8734–8739, 2001.
- [155] B. Champagne, E. A. Perpète, D. Jacquemin, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, B. Kirtman. Assessment of conventional density functional schemes for computing the dipole moment and (hyper)polarizabilities of push-pull π -conjugated systems. *J. Phys. Chem. A*, 104:4755–4763, 2000.
- [156] Z. Benková, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. E. J. Bell. Reduced-size polarized basis sets for calculations of molecular electric properties. III. Second-row atoms. *Theor. Chem. Acc.*, 113:238–247, 2005.

- [157] Z. Benková, I. Černušák, P. Zahradník. Basis set and electron correlation effects on static electric properties of 1,3-thiazoles and 1,3-benzothiazoles as potential fragments in push-pull NLO chromophores. *Mol. Phys.*, 104:2011–2026, 2006.
- [158] Z. Benkova, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. J. Bell. Reduced-size polarized basis sets for calculations of molecular electric properties. I. The basis set generation. *J. Comput. Chem.*, 26:145–153, 2005.
- [159] R. E. Oakes, S. J. Bell, Z. Benkova, A. J. Sadlej. Reduced-size polarized basis sets for calculations of molecular electric properties. II. Simulation of the Raman spectra. *J. Comput. Chem.*, 26:154–159, 2005.
- [160] P. J. Bruna, M. R. J. Hachey, F. Grein. Benchmark ab initio calculations of formaldehyde, H₂CO. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 400:177–221, 1997.
- [161] Y. Yamaguchi, M. Frisch, J. Gaw, H. F. Schaefer III, J. S. Binkley. Analytic evaluation and basis set dependence of intensities of infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 84:2262–2278, 1986.
- [162] J. Leszczynski, L. Goodman, J. S. Kwiatkowski. Density functional theory and post-Hartree-Fock studies on molecular structure and harmonic vibrational spectrum of formaldehyde. *Theor. Chem. Acc.*, 97:195–202, 1997.
- [163] B. Galabov, Y. Yamaguchi, R. B. Remington, H. F. Schaefer III. High level ab initio quantum mechanical predictions of infrared intensities. *J. Phys. Chem. A*, 106:819–832, 2002.
- [164] T. Nakanaga, S. Kondo, S. Saěki. Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d₂. *J. Chem. Phys.*, 76:3860–3865, 1982.
- [165] A. Komornicki, R. L. Jaffe. An *ab initio* investigation of the structure, vibrational frequencies, and intensities of HO₂ and HOCl. *J. Chem. Phys.*, 71:2150–2155, 1979.
- [166] D. Michalska, R. Wysokiński. The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 403:211–217, 2005.
- [167] J. L. Duncan, P. D. Mallison. The general harmonic force field of formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.*, 23:597–599, 1973.

- [168] W. Wiegeler, P. Bleckmann. Calculation of relative Raman intensities. II Calculations using and extended Hückel valence basis set. *J. Mol. Struct.*, 66:273–280, 1980.
- [169] D. P. Shelton, J. E. Rice. Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and small molecules in the gas phase. *Chem. Rev.*, 94:3–29, 1994.
- [170] C. M. Isborn, A. Leclercq, F. D. Vila, L. R. Dalton, J. L. Brédas, B. E. Eichinger, B. H. Robinson. Comparison of static first hyperpolarizabilities calculated with various quantum mechanical methods. *J. Phys. Chem. A*, 111:1319–1327, 2007.
- [171] K. Woliński, A. J. Sadlej. On the reliability of the MINDO/3 dipole moment derivatives. *J. Mol. Struct.*, 53:287–295, 1979.
- [172] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, 1961.
- [173] D. P. Shelton, V. Mizrahi. Frequency dependence of the hyperpolarizability measured for SF₆. *Chem. Phys. Lett.*, 120:318–320, 1985.
- [174] D. P. Shelton, L. Ulivi. Vibrational hyperpolarizability of SF₆. *J. Chem. Phys.*, 89:149–155, 1988.
- [175] H.-S. Kim, M. Cho, S.-J. Jeon. Vibrational contributions to the molecular first and second hyperpolarizabilities of a push-pull polyene. *J. Chem. Phys.*, 107:1936–1940, 1997.
- [176] D. M. Bishop, B. Kirtman. Comment on *Molecular first hyperpolarizability of push-pull polyenes: Relationship between electronic and vibrational contribution by a two-state model*. *Phys. Rev. B*, 56:2273–2274, 1997.
- [177] D. M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman. Relationship between static vibrational and electronic hyperpolarizabilities of π -conjugated pushpull molecules within the two-state valence-bond charge-transfer model. *J. Chem. Phys.*, 109:9987–9994, 1998.
- [178] A. Painelli. Vibronic contribution to static NLO properties: exact results for the DA dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 285:352–358, 1998.
- [179] R.S. Mulliken. Molecular compounds and their spectra. II. *J. Am. Chem. Soc.*, 74:811–824, 1952.

- [180] A. Warshel, R.M. Weiss. An empirical valence bond approach for comparing reactions in solutions and in enzymes. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:6218–6226, 1980.
- [181] D. Lu, G. Chen, J.W. Perry, W.A. Goddard III. Valence-bond charge-transfer model for nonlinear optical properties of charge-transfer organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:10679–10685, 1994.
- [182] G. Chen, D. Lu, W.A. Goddard III. Valence-bond charge-transfer solvation model for nonlinear optical properties of organic molecules in polar solvents. *J. Chem. Phys.*, 101:5860–5864, 1994.
- [183] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce. A two-state description of (hyper)polarizabilities of push-pull molecules based on a two-form model. *Chem. Phys. Lett.*, 257:531–537, 1996.
- [184] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas. Two-form two-state analysis of polarizabilities of push-pull molecules. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15:302–307, 1998.
- [185] W. H. Thompson, M. Blanchard-Desce, J. T. Hynes. Two valence bond state model for molecular nonlinear optical properties. Nonequilibrium solvation formulation. *J. Phys. Chem. A*, 102:7712–7722, 1998.
- [186] W. H. Thompson, M. Blanchard-Desce, V. Alain, J. Muller, A. Fort, M. Barzoukas, J. T. Hynes. Two valence bond state model for molecular nonlinear optical properties. Comparison with push-pull polyene solution measurements. *J. Phys. Chem. A*, 103:3766–3771, 1999.
- [187] S.R. Marder, D.N. Beratan, L.-T. Cheng. Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science*, 252:103–106, 1991.
- [188] S.R. Marder, J.W. Perry, G. Bourhill, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, K. Mansour. Relation between bond-length alternation and second electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science*, 261:186–189, 1993.
- [189] S.R. Marder, C.B. Gorman, F. Meyers, J.W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B.M. Pierce. A unified description of linear and nonlinear polarization in organic polymethine dyes. *Science*, 265:632–635, 1994.
- [190] S.R. Marder, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, L.-T. Cheng. Stronger acceptors can diminish nonlinear optical response in simple donor-acceptor polyenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:3006–3007, 1993.

- [191] S.R. Marder, J.W. Perry, B.G. Tiemann, C.B. Gorman, S. Gilmour, S.L. Biddle, G. Bourhill. Direct observation of reduced bond length alternation in donor/acceptor polyenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:2524–2526, 1993.
- [192] G. Bourhill, J.L. Brédas, L.-T. Cheng, S.R. Marder, F. Meyers, J.W. Perry, B.G. Tiemann. Experimental demonstration of the dependence of the first hyperpolarizability of donor-acceptor-substituted polyenes on the ground-state polarization and bond length alternation. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:2619–2620, 1994.
- [193] C. Dehu, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, S.R. Marder, J.L. Brédas. Solvent effects on the second-order nonlinear optical response of π -conjugated molecules: A combined evaluation through self-consistent reaction field calculations and hyper-Rayleigh scattering measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:10127–10128, 1995.
- [194] F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.L. Brédas. Electric field modulated nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: Sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (α , β and γ) and bond length alternation. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:10703–10714, 1994.
- [195] F. Meyers, J.L. Brédas, B.M. Pierce, S.R. Marder. Nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: Frequency-dependent calculations of the relationship among molecular polarizabilities, α , β , and γ , and bond-length alternation. *Nonlinear Optics*, 14:61–71, 1995.
- [196] S.R. Marder, L.-T. Cheng, B.G. Tiemann, A.C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J.W. Perry, J. Skindhøj. Large first hyperpolarizability in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. *Science*, 263:511–514, 1994.
- [197] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [198] D. Jacquemin, A. Femenias, H. Chermette, J.-M. André, E. A. Perpète. Second-Order Møller-Plesset Evaluation of the Bond Length Alternation of Several Series of Linear Oligomers. *J. Phys. Chem. A*, 109:5734–5741, 2005.

- [199] D. Jacquemin, A. Femenias, H. Chermette, I. Ciofini, C. Adamo, J.-M. André, E. A. Perpète. Assessment of Several Hybrid DFT Functionals for the Evaluation of Bond Length Alternation of Increasingly Long Oligomers. *J. Phys. Chem. A*, 110:5952–5959, 2006.
- [200] Y. Luo, H. Ågren, O. Vahtras. The hyperpolarizability dispersion of para-nitroaniline. *Chem. Phys. Lett.*, 207:190–194, 1993.
- [201] F. Sim, S. Chin, M. Dupuis, J.E. Rice. Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of *p*-nitroaniline. *J. Phys. Chem.*, 97:1158–1163, 1993.
- [202] E. Fischer, Y. Hirshberg. Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation. *J. Chem. Soc.*, strony 4522–4524, 1952.
- [203] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent Jr. Color and constitution. X. Absorption of the merocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 78:5332–5350, 1951.
- [204] P. Jacques. On the relative contributions of nonspecific and specific interactions to the unusual solvatochromism of a typical merocyanine dye. *J. Phys. Chem.*, 90:5535–5539, 1986.
- [205] J. O. Morley, R. M. Morleyand, A. L. Fitton. Spectroscopic studies on Brooker’s merocyanine. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:11479–11488, 1998.
- [206] B. F. Levine, C. G. Bethea, E. Wasserman, L. Leenders. Solvent dependent hyperpolarizability of a merocyanine dye. *J. Chem. Phys.*, 68:5042–5045, 1978.
- [207] A. Dulcic, C. Flytzanis. A new class of conjugated molecules with large second order polarizability. *Opt. Commun.*, 25:402–406, 1978.
- [208] A. Dulcic. Some aspects of optical nonlinearity in a new class of conjugated molecules. *Chem. Phys.*, 37:57–61, 1979.
- [209] B. Champagne, T. Legrand, E. A. Perpète, O. Quinet, J. M. André. *Ab initio* Hartree-Fock investigation of π -conjugated compounds presenting large β^v/β^e ratio: Merocyanines. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 63:1295–1308, 1998.

- [210] M. S. Wong, F. Pan, M. Bösch, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter, V. Gramlich. Novel electro-optic molecular cocrystal with ideal chromophoric orientation and large second-order optical nonlinearities. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15:426–431, 1998.
- [211] A. Komornicki, J. W. McIver Jr. An efficient *ab initio* method for computing infrared and Raman intensities: Application to ethylene. *J. Chem. Phys.*, 70:2014–2016, 1979.
- [212] F. Sim, S. Chin, M. Dupuis, J.E. Rice. Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of *p*-nitroaniline. *J. Phys. Chem.*, 97:1158–1163, 1993.
- [213] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM *ab initio* level. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464:211–226, 1999.
- [214] D. Li, T. J. Marks, M. A. Ratner. Nonlinear optical phenomena in conjugated organic chromophores. Theoretical investigations via a π -electron formalism. *J. Phys. Chem.*, 96:4325–4336, 1992.
- [215] N. Ji. *Sum-frequency generation from chiral media and interfaces*. Praca doktorska, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006.

Spis tablic

2.1	Składowe diagonalne β oraz γ dla molekuly PNA. ϵ oznacza energie orbitalne. Wszystkie wartości podano w j.at. w konwencji T [85]	17
3.1	Obliczone oraz doświadczalne [145] wartości różnic energii pobudzeń pomiędzy najniższymi poziomami oscylacyjnymi ($\Delta G_\nu = G_{\nu+1} - G_\nu$). Wszystkie wartości podano w cm^{-1}	26
3.2	Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości promieniowania podczerwonego. W obliczeniach przyjęto wartość $\omega_{vis}=0,110$ j.at. Wartości w nawiasach podano w cm^{-1} . Pozostałe wartości podano w j.at.	30
3.3	Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości promieniowania z zakresu widzialnego. W obliczeniach przyjęto $\omega_{ir} = 0,001$ j.at. Wszystkie wartości podano w j.at.	31
3.4	Wkłady diagonalne (kk) i pozadiagonalne (kl) do β_{zzz}^{ir-vis} β_{zzz}^{vis-ir} dla $\omega_{vis}=0,110$ j.at. oraz $\omega_{ir}=0,005$ j.at. Wszystkie wartości podano w j.at.	31
4.1	Harmoniczne częstości drgań dla cząsteczki formaldehydu obliczone metodą MP2. \dagger oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia. W nawiasach podano wartości bezwzględne odchylenia pomiędzy obliczonymi oraz doświadczalnymi wartościami częstości drgań	43
4.2	Teoretyczne wartości intensywności pasm oscylacyjnych dla molekuly H_2CO . Wszystkie wartości podano w [km/mol]. Wartości w nawiasach oznaczają oszacowany błąd doświadczalnych intensywności pasm oscylacyjnych. \dagger oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia	44

4.3	Teoretyczne wartości współczynników aktywności ramanowskich drgań dla cząsteczki formaldehydu obliczone metodą MP2. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia	45
4.4	Porównanie teoretycznych i doświadczalnych względnych wartości intensywności ramanowskich dla cząsteczki formaldehydu. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia	46
4.5	Wyniki obliczeń poprawek wibracyjnych dla molekuly formaldehydu. Wszystkie wartości podano w j.at. † oznacza wartości obliczone z pominięciem korelacji elektronów rdzenia	47
5.1	Moment dipolowy (μ), polaryzowalność wibracyjna (α^v) oraz elektronowa (α^e) dla molekuł I oraz II . Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.	58
5.2	Hiperpolaryzowalność wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) dla molekuł I oraz II . Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.	58
5.3	Wartości parametru R_{X^v} danego równaniem (5.40) dla cząsteczek I oraz II	59
5.4	Moment dipolowy (μ), polaryzowalność wibracyjna (α^v) oraz elektronowa (α^e) dla molekuł III–VII . Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at.	59
5.5	Hiperpolaryzowalność wibracyjna (β^v) oraz elektronowa (β^e) dla molekuł III–VII . Wszystkie wartości odnoszą się do osi długiej cząsteczki i są podane w j.at. W nawiasach podano wartości RHF/6-31G [177]	59
6.1	Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly M1	65
6.2	Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly M2	65
6.3	Poprawki wibracyjne do polaryzowalności molekuly M3	65
6.4	Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M1 . $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$	67
6.5	Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M2 . $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$	67
6.6	Poprawki wibracyjne do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M3 . $\beta_{vec}^v = \frac{5}{3}\bar{\beta}^v$	67
6.7	Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M1	68

6.8	Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M2	68
6.9	Składowe momentu dipolowego oraz wkłady elektronowe do polaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M3	68
6.10	Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M1 . $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$	70
6.11	Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M2 . $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$	70
6.12	Wkłady elektronowe do hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu dla molekuly M3 . $\beta_{vec}^e = \frac{5}{3}\bar{\beta}^e$	71
6.13	Elektronowe, diagonalne właściwości elektryczne dla molekuly M1 . † oznacza analitycznie obliczone wartości μ_x oraz α_{xx} , natomiast składowa tensora β wyznaczona została jako numeryczna pochodna analitycznie obliczonej wartości α_{xx} . W obliczeniach użyto geometrii zoptymalizowanej metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d). Wszystkie wartości podano w j.at.	71
6.14	Wartości składowych momentu dipolowego oraz hiperpolaryzowalności elektronowej dla molekuly M1 w funkcji stałej dielektrycznej. Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31+G(d)	75

Spis rysunków

1.1	Uproszczony diagram przedstawiający proces tzw. racjonalnego projektowania materiału [14]	5
2.1	Zależność składowej diagonalnej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu cząsteczki 4-nitroaniliny (PNA) od liczby stanów elektronowych w równaniu (2.16). Obliczenia wykonano półempiryczną metodą GRINDOL [38]. Elektronowe stany wzbudzone oraz parametry spektroskopowe wyznaczono metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi (CIS)	11
2.2	Zależność składowej diagonalnej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu cząsteczki 4-nitroaniliny (PNA) od liczby stanów elektronowych w równaniu (2.18). Obliczenia wykonano półempiryczną metodą GRINDOL [38]. Elektronowe stany wzbudzone oraz parametry spektroskopowe wyznaczono metodą superpozycji konfiguracji z pobudzeniami pojedynczymi (CIS)	11
2.3	Zależność momentu dipolowego oraz polaryzowalności od natężenia pola elektrycznego dla molekuly 4-nitroaniliny (PNA). Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31G z dwukrotną osią symetrii cząsteczki PNA równoległą do kartezjańskiej osi z	20
2.4	Zależność hiperpolaryzowalności pierwszego oraz drugiego rzędu od natężenia pola elektrycznego dla molekuly 4-nitroaniliny (PNA). Obliczenia wykonano metodą MP2 z bazą funkcyjną 6-31G z dwukrotną osią symetrii cząsteczki PNA równoległą do kartezjańskiej osi z	21
3.1	Schematyczna reprezentacja dwóch możliwych wariantów podwójnie rezonansowej generacji częstości sumarycznej	24

3.2	Krzywe energii potencjalnej dla elektronowych stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Sigma^+$	27
3.3	Zależność hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu od liczby uwzględnionych stanów wibronowych. Krzywą (■) wykreślono dla przypadku, w którym liczba stanów wibracyjnych uwzględnionych w sumowaniu była identyczna dla obydwu stanów elektronowych. Krzywa (▲) prezentuje przypadek, gdy liczba stanów wibracyjnych dla elektronowego stanu $A^1\Sigma^+$ wynosiła 25. $\omega_{vis}=0,110$ oraz $\omega_{ir}=0,005$ j.at.	28
3.4	Zależność β_{zzz}^{ir-vis} oraz β_{zzz}^{vis-ir} od częstości ω_{ir} dla różnych wartości ω_{vis}	32
4.1	Schematyczna reprezentacja drgań normalnych dla molekuly formaldehydu	38
5.1	Zależność elektronowych wkładów do polaryzowalności pierwszego (α^e), drugiego (β^e) oraz trzeciego rzędu (γ^e) od parametru mieszania form (θ)	55
5.2	Struktura cząsteczek użytych do ilustracji poprawności przewidywań modelu VB-CT	55
6.1	Przykład reakcji fotoizomeryzacji spiropiranu	61
6.2	Wzory strukturalne cząsteczek barwników merocyjaninowych rozważanych w niniejszym rozdziale	62
6.3	Schematyczne przedstawienie granicznych form rezonansowych barwnika merocyjaninowego	63
6.4	Wzajemna orientacja wektorów μ , β^e oraz β^v dla cząsteczki M1 . Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v	72
6.5	Wzajemna orientacja wektorów μ , β^e oraz β^v dla cząsteczki M2 . Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v	72
6.6	Wzajemna orientacja wektorów μ , β^e oraz β^v dla cząsteczki M3 . Wektory wykreślono z zachowaniem proporcji pomiędzy β^e oraz β^v	73
6.7	Diagram przedstawiający cząsteczki chromoforowe o dodatniej (górze) oraz ujemnej (dół) hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β). Dane eksperymentalne zaczerpnięte z pracy Levine i wsp. [206] oraz Li i wsp. [214]. Wartości momentów dipolowych wyznaczono teoretycznie metodą ZINDO [6]	75

Spis prac własnych

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. R. Zaleśny, W. Bartkowiak, S. Styrz, J. Leszczynski, *Solvent effects on conformationally induced enhancement of the two-photon absorption cross-section of a pyridinium-*N*-phenolate betaine dye. A quantum chemical study*. **The Journal of Physical Chemistry A**, 106 (2002) 4032.
3. W. Bartkowiak, R. Zaleśny, M. Kowal, J. Leszczynski, *The influence of the solute/solvent interactions on the first-order hyperpolarizability in urea molecule. A quantum chemical study*. **Chemical Physics Letters**, 362 (2002) 224.
4. W. Bartkowiak, R. Zaleśny, J. Leszczynski, *Relation between bond-length alternation and two-photon absorption of push-pull conjugated molecules: A quantum chemical study*. **Chemical Physics**, 287 (2003) 103.
5. R. Zaleśny, W. Bartkowiak, J. Leszczynski, *Theoretical study of the two-photon absorption in photochromic fulgides*. **Journal of Luminescence**, 105 (2003) 114.
6. R. Zaleśny, W. Bartkowiak, B. Champagne, *Ab initio calculations of doubly resonant sum-frequency generation second-order polarizabilities of LiH*. **Chemical Physics Letters**, 380 (2003) 549.
7. R. Zaleśny, A.J. Sadlej, J. Leszczynski, *Size-nonextensive contributions in singles-only CI*. **Structural Chemistry**, 15 (2004) 383.
8. W. Bartkowiak, B. Skwara, R. Zaleśny, *The influence of solvent on the two-photon absorption cross-section of molecules exhibiting large solvatochromic shifts*. **Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters**, Ed. G. Maroulis, IOS Press, Amsterdam 2004, (ISBN 1586034952). Strona 551.

9. 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.
10. R. Zaleśny, W. Bartkowiak, *Performance of the reduced-size polarized Z3PolX basis set in calculations of vibrational polarizabilities, infrared, and Raman intensities: Application to formaldehyde molecule*. **International Journal of Quantum Chemistry**, 104 (2005) 660.
11. P. Toman, W. Bartkowiak, S. Nespurek, J. Sworakowski, R. Zaleśny, *Quantum-chemical insight into the design of molecular optoelectrical switch*. **Chemical Physics**, 316 (2005) 267.
12. W. Bartkowiak, P. Toman, J. Sworakowski, S. Nespurek, R. Zaleśny, *Dipolowe pułapki nosników ładunku w polimerach. Badania kwantowo-chemiczne*. **Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Seria: Fizyka**, z. VI–VII (2005) 221.
13. W. Bartkowiak, R. Zaleśny, *SOS methods in calculations of electronic NLO properties*. W: **Non-linear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases**, Ed. M.G. Papadopoulos, Kluwer Academic Publishers, Norwell (USA) 2006.
14. R. Zaleśny, K. Matczyszyn, A. Kaczmarek, W. Bartkowiak, P. Cysewski, *Experimental and theoretical investigations of spectroscopic properties of azobenzene derivatives in solution*. **Journal of Molecular Modeling**, praca przyjęta do druku.
15. R. Zaleśny, W. Bartkowiak, P. Toman, J. Leszczynski, *Computational insight into relations between electronic and vibrational polarizabilities within the two-state valence-bond charge-transfer model*. **Chemical Physics**, praca wysłana.

Cytowania prac własnych

1. M.Y. Antipin *et al.*, **J. Mol. Struct.**, 13 (2003) 1.
2. K. Mandal *et al.*, **Chem. Phys. Lett.**, 376 (2003) 116.
3. P. Hrobarik *et al.*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 6 (2004) 495
4. L. Jensen *et al.*, **J. Chem. Phys.**, 123 (2005) 074307.
5. A. Soldera *et al.*, **Liq. Cryst.**, 32 (2005) 1223.
6. M. Y. Balakina *et al.*, **Int. J. Quant. Chem.**, 106 (2006) 2245.
7. J. O. Morley *et al.*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 2 (2002) 1698.
8. A. M. Masunov *et al.*, **J. Phys. Chem. B**, 108 (2004) 899.
9. E. Zojer *et al.*, **Chem. Eur. J.**, 10 (2004) 2668.
10. E. Zojer *et al.*, **J. Phys. Chem. B**, 108 (2004) 8641.
11. E. Zojer *et al.*, **ChemPhysChem**, 5 (2004) 982.
12. J. M. Hales *et al.*, **J. Chem. Phys.**, 121 (2004) 3152.
13. G. J. Simpson, **ChemPhysChem**, 5 (2004) 1301.
14. C. Reichardt, **Pure Appl. Chem.**, 76 (2004) 1903.
15. H. Y. Woo *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 820.
16. H. Y. Woo *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 14721.
17. L. Wojtas *et al.*, **J. Mol. Struct.**, 785 (2006) 14.
18. L. C. T. Shoute *et al.*, **J. Chem. Phys.**, 125 (2006) 054506.
19. K. Y. Suponitsky *et al.*, **Uspekhi Khimii**, 75 (2006) 515.
20. P. C. Ray *et al.*, **J. Phys. Chem. A**, 110 (2006) 12342.
21. J. Kongsted *et al.*, **J. Chem. Phys.**, 119 (2003) 10519.
22. W. W. Fu *et al.*, **Chin. J. Chem.**, 22 (2004) 333.
23. W. W. Fu *et al.*, **Chin. J. Struct. Chem.**, 23 (2004) 480.
24. R. Kumaran *et al.*, **J. Phys. Chem. B**, 110 (2006) 23783.
25. Z. X. Zhu *et al.*, **Macromolecules**, 36 (2003) 9585.
26. R. Kannan *et al.*, **Chem. Mater.**, 16 (2004) 185.
27. D. Wu *et al.*, **J. Mol. Struct. (Theochem)**, 682 (2004) 83.
28. G. J. Simpson, **ChemPhysChem**, 5 (2004) 1301.
29. D. Jacquemin *et al.*, **J. Phys. Chem. A**, 109 (2005) 5734.
30. D. Jacquemin *et al.*, **J. Phys. Chem. A**, 110 (2006) 5952.
31. X. B. Zhang *et al.*, **J. Mol. Struct.**, (Theochem) 767 (2006) 165.
32. X. B. Zhang *et al.*, **J. Phys. Chem. A**, 110 (2006) 12222.
33. O. Christiansen *et al.*, **J. Chem. Phys.**, 125 (2006) 214309.