

Nieliniowe właściwości elektryczne modelowych kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym

Agnieszka Zawada

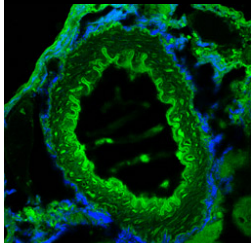
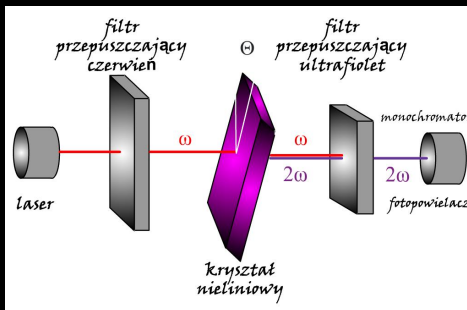
Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej,
Politechnika Wrocławska

Wrocław 20.01.2012

Liniowe zjawiska optyczne



Nieliniowe zjawiska optyczne



Właściwości elektryczne izolowanej molekuly

$F(t) = \text{const.}$

$$E = E(0) - \frac{1}{2} \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{6} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{24} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \dots$$

$$\mu_i = \mu_i(0) + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \dots$$

Odpowiedź elektryczna układu

cząsteczka

$\alpha, \beta, \gamma \dots$

oddziaływania międzycząsteczkowe

materiał

$\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)} \dots$

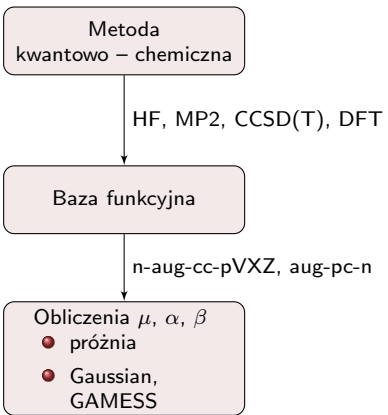
$$\Delta P = P_{12\dots n} - \sum_{i=1}^n P_i$$

$$\Delta P = \sum_{i < j} \Delta_{ij} P + \sum_{i < j < k} \Delta_{ijk} P + \dots + \Delta_{12\dots n} P$$

Cele badawcze:

- rola oddziaływań wielociałowych w nieliniowej odpowiedzi elektrycznej modelowych kompleksów molekularnych
- weryfikacja poprawności technik obliczeniowych opartych na teorii funkcjonałów gęstości (potencjały korelacyjno-wymienne) w obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych

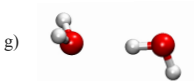
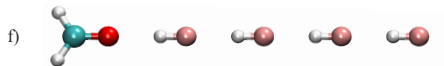
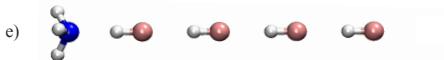
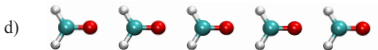
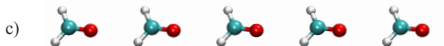
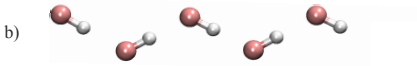
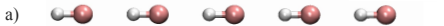
Metodologia badań



$$\text{FF: } \beta_{ijk} = - \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0}$$

Metoda supermolekularna $\rightarrow \Delta P = P_{12..n} - \sum_{i=1}^n P_i$, gdzie $P = \mu, \alpha, \beta$

Rozważane układy:



Wkłady wielociałowe

A – model addytywny, B – A + oddziaływania dwuciałowe,
 T – całkowita odpowiedź elektryczna układu

$$A = \sum_{i=1}^n P_i$$

$$B = \sum_{i=1}^n P_i + \sum_{i < j} \Delta_{ij} P$$

$$T = \sum_{i=1}^n P_i + \sum_{i < j} \Delta_{ij} P + \sum_{i < j < k} \Delta_{ijk} P + \dots + \Delta_{12\dots n} P$$

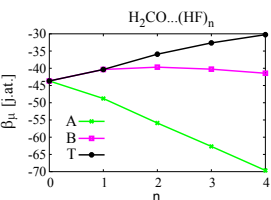
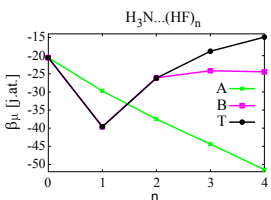
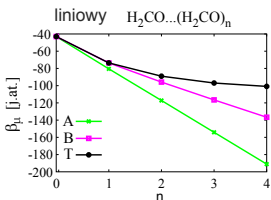
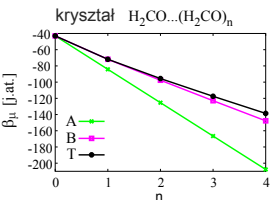
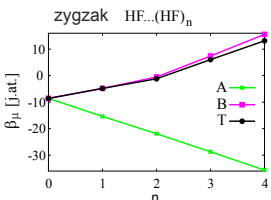
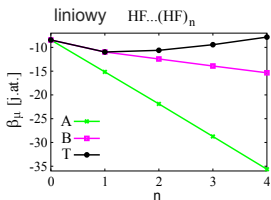
$$T - A = \Delta_{total} P$$

$$B - A = \Delta_{2-body} P$$

$$T - B = \Delta_{many-body} P$$

- Błąd superpozycji bazy skorygowany został zgodnie z procedurą SSCF

Efekty wielociałowe a nieliniowa odpowiedź elektryczna

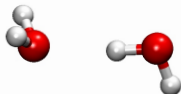


$$\beta_{\mu} = \sum_i \frac{\beta_i \mu_i}{|\vec{\mu}|}, \text{ gdzie } \beta_i = \frac{3}{5} \sum_{j=x,y,z} \beta_{ij}$$

MP2/aug-cc-pVDZ

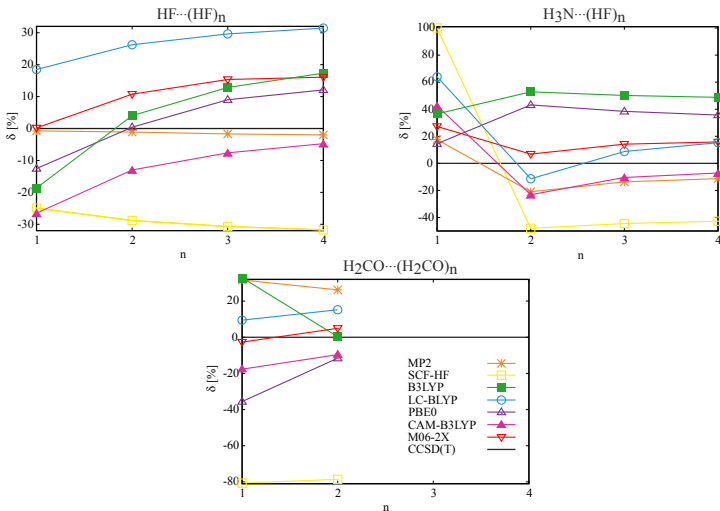
- A. Zawada, W. Bartkowiak, *Many-body interactions and the electric response of hydrogen-bonded molecular chains*, Comput. Theoret. Chem., 967 (2011) 120–128

Ocena przydatności teorii funkcjonałów gęstości w obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych



Metoda	aug-pc-1	aug-pc-2	aug-pc-3	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ
				$\Delta\beta_\mu$		
HF	14,80	18,94	19,19	17,99	19,33	19,09
B3LYP	25,34	31,66	32,13	26,55	29,92	30,75
PBE0	23,35	30,30	30,67	25,46	28,95	29,67
M06-2X	19,54	26,56	25,68	23,77	23,86	25,55
LC-BLYP	22,55	27,51	27,73	23,03	26,27	26,87
CAM-B3LYP	22,67	27,83	28,12	23,76	26,85	27,36
MP2	21,44	27,36	27,93	24,43	27,37	27,52
CCSD(T)	22,93	28,39	—	26,10	28,30	28,32

- A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera, W. Bartkowiak, *Assessment of DFT functionals for the calculation of interaction-induced electric properties of molecular complexes*, Chem. Phys. Lett., 503 (2011) 39–44



- A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera, W. Bartkowiak, *On the potential application of DFT methods in predicting the interaction-induced electric properties of molecular complexes. Molecular H-bonded chains as a case of study*, J. Mol. Model., DOI: 10.1007/s00894-011-1312-0

Podsumowanie:

- A. Zawada, W. Bartkowiak, *Many-body interactions and the electric response of hydrogen-bonded molecular chains*. **Comput. Theoret. Chem.**, 967 (2011) 120–128.
- A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera, W. Bartkowiak, *Assessment of DFT functionals for the calculation of interaction-induced electric properties of molecular complexes*. **Chem. Phys. Lett.**, 503 (2011) 39–44.
- A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera, W. Bartkowiak, *On the potential application of DFT methods in predicting the interaction-induced electric properties of molecular complexes. Molecular H-bonded chains as a case of study*. **J. Mol. Model.**, DOI: 10.1007/s00894-011-1312-0
- R. W. Góra, R. Zaleśny, A. Zawada, W. Bartkowiak, B. Skwara, M. Papadopoulos, D. L. Silva, *Large changes of static electric properties induced by hydrogen bonding: An ab initio study of linear HCN oligomers*. **J. Phys. Chem. A**, 115 (2011) 4691–4700.
- A. Zawada, *Nieliniowe właściwości elektryczne modelowych kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2011.
- B. Skwara, R. W. Góra, R. Zaleśny, P. Lipkowski, W. Bartkowiak, H. Reis, M. Papadopoulos, J. M. Luis, B. Kirtman, *On the Electronic Structure, Bonding, Spectra, and Linear and Nonlinear Electric Properties of Ti@C₂₈*. **J. Phys. Chem. A**, 115 (2011) 10370–10381.
- H. Reis, O. Loboda, A. Avramopoulos, M. Papadopoulos, B. Kirtman, J. M. Luis, R. Zaleśny, *Electronic and vibrational linear and non-linear polarizabilities of Li@C₆₀ and [Li@C₆₀]⁺*. **J. Comput. Chem.** 32 (2011) 908–914.