

Wpływ ograniczenia przestrzennego na właściwości elektryczne polarnych molekuł dwuatomowych

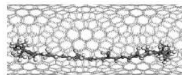
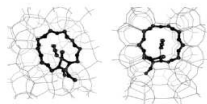
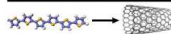
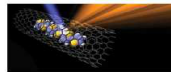
Justyna Kozłowska

Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 5 lutego 2013

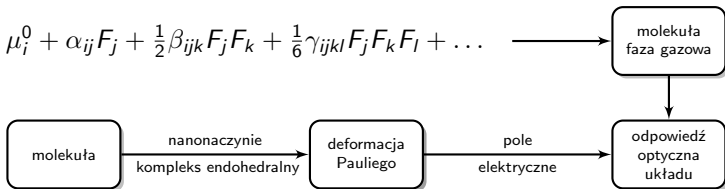
Fizykochemia ograniczonych przestrzeni

- kompleksy endohedralne
- molekuly w nanokanałach zeolitów
- związki inkluzyjne
- molekuly w inertnych matrycach (He)
- materia pod wysokim ciśnieniem



Właściwości elektryczne cząsteczek w ograniczonej przestrzeni

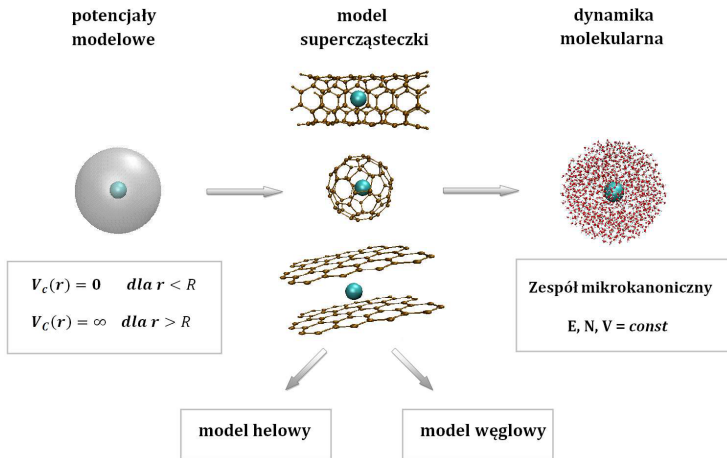
$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}F_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}F_jF_k + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}F_jF_kF_l + \dots$$



Rachunek zaburzeń : $\Delta E = E_{elst} + E_{ind} + E_{disp} + E_{exch}$

Metoda supermolekularna : $\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B)$

Modelowanie ograniczenia przestrzennego



W. Bartkowiak, K. Strasburger, J.Mol. Struct. (THEOCHEM) 960 93-97 (2010)

A. Kaczmarek, W. Bartkowiak, Physical Chemistry Chemical Physics 11 2885-2892 (2009)

M. Klobukowski i wsp., Chem. Phys. Lett. 328 132 (2006)

Metodologia badań

Pakiety obliczeniowe:

Gaussian

Molcas

Turbomole

Dalton

HF MP CC DFT
właściwości elektryczne

Techniki obliczeniowe:

Metoda skończonego pola $\Rightarrow \mu, \alpha, \beta$

Metoda supermolekularna $\Rightarrow \Delta\mu, \Delta\alpha, \Delta\beta$

M. Medved, M. Stachova, D. Jacquemin, J.-M. Andre, E. A. Perpète, THEOCHEM 847, 39 (2007)

H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, J. Comput. Chem. 11, 82 (1990)

Właściwości elektryczne cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym

Molekuły dwuatomowe: $\mu \neq 0$

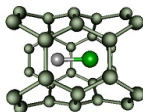


Ograniczenie przestrzenne o symetrii cylindrycznej

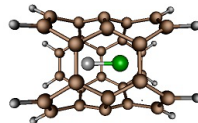
a) potencjał
harmoniczny

$$V_{conf} = \frac{1}{2} \omega^2 (x_i^2 + y_i^2)$$

b) otoczenie
helowe



c) otoczenie
węglowe



Wybór metody obliczeniowej

Dokładność funkcjonałów DFT

metoda	HCl@nano(3,3)			HCl@nano(4,4)		
	μ_x [au]	α_{xx} [au]	β_{xxx} [au]	μ_x [au]	α_{xx} [au]	β_{xxx} [au]
PBE0	-0.584	336.51	-15.9	0.031	431.55	10.8
B3LYP	-0.579	339.11	-16.2	0.021	434.80	13.0
CAM-B3LYP	-0.514	327.35	15.7	0.046	421.28	5.0
M06-2X	-0.508	328.90	6.6	0.047	422.76	6.8
MP2	-0.675	332.28	-90.9	0.024	426.31	-5.0

cc-pVDZ

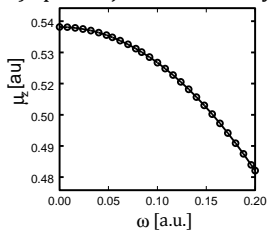
Wpływ funkcji rozmytych – HCl@nano(2,2)

MP2/cc-pVDZ			MP2/aug-cc-pVDZ		
μ_x [au]	α_{xx} [au]	β_{xxx} [au]	μ_x [au]	α_{xx} [au]	β_{xxx} [au]
-2.040	220.19	594.8	-2.068	255.93	635.4

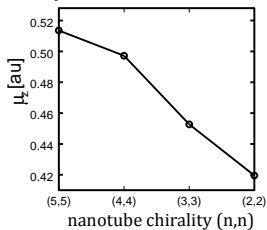
Właściwości elektryczne cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym – HCl

moment dipolowy (μ_z)

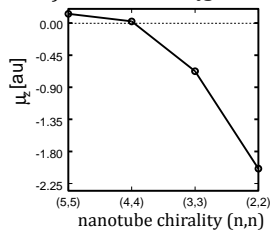
a) potencjał harmoniczny



b) otoczenie helowe



c) otoczenie węglowe

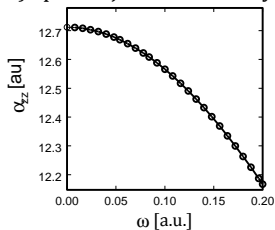


MP2/cc-pVDZ

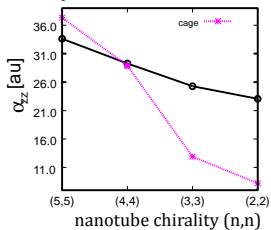
Właściwości elektryczne cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym – HCl

polaryzowalność (α_{zz})

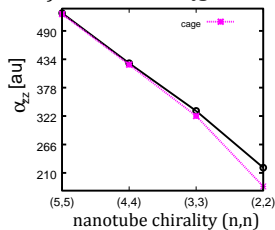
a) potencjał harmoniczny



b) otoczenie helowe



c) otoczenie węglowe

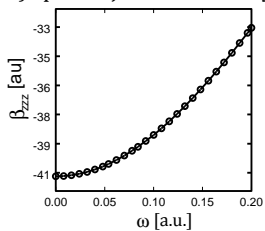


MP2/cc-pVDZ

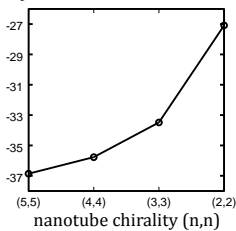
Właściwości elektryczne cząsteczek w ograniczeniu przestrzennym – HCl

hiperpolaryzowalność (β_{zzz})

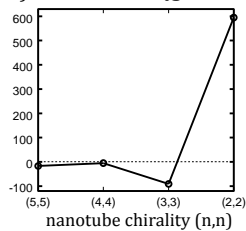
a) potencjał harmoniczny



b) otoczenie helowe



c) otoczenie węglowe



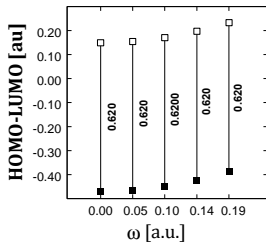
MP2/cc-pVDZ

Energie HOMO-LUMO w ograniczeniu przestrzennym – HCl

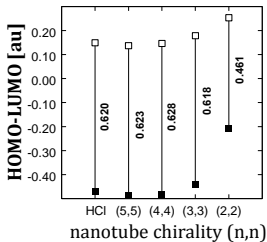
Model dwustanowy

$$\beta_{TSM} = 6 \frac{TDM^2 \Delta\mu}{\Delta E_{ex}^2}$$

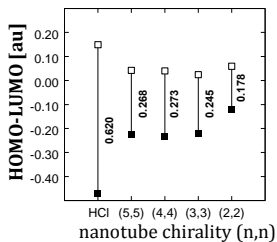
a) potencjał harmoniczny



b) otoczenie helowe

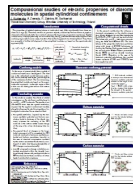


c) otoczenie węglowe



- kompresja orbitalna \Rightarrow najbardziej spektakularny wpływ w przypadku β_{zzz}
- potencjał harmoniczny vs. otoczenie helowe \Rightarrow podobne tendencje
- molekularne klatki węglowe \Rightarrow najbardziej skomplikowany obraz zmian (*dekompozycja energii oddziaływania*)

Electronic Structure Theory for Strongly Correlated Systems



Modeling and Design of Molecular Materials 2012

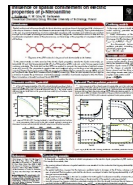
Electric dipole (hyper)polarizabilities of spatially confined LiH molecule

Robert W. Góra, Robert Zalesny, Justyna Kozłowska, Paulina Naciązek, Agnieszka Róztoczyńska, Krzysztof Strasburger,^{a)} and Wojciech Bartkowiak^{b)}
Theoretical Chemistry Group, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

(Received 8 June 2012; accepted 13 August 2012; published online 6 September 2012)

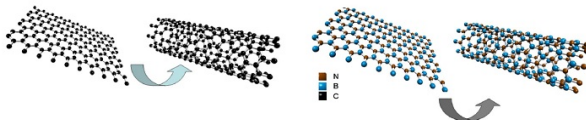
ACKNOWLEDGMENTS

The work was financed by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry of Wrocław University of Technology and a computational grant from the Wrocław Center for Networking and Supercomputing (WCSS). The allotment of computing time is hereby gratefully acknowledged. One of the authors (R.Z.) is beneficiary of the KOLUMB fellowship funded by the Foundation for Polish Science (FNP).

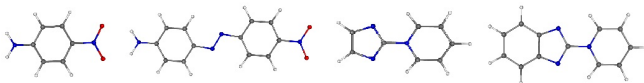


Plany badawcze

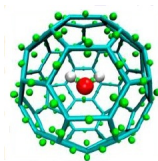
- nanoruki boronowo–nitrowe



- układy typu *charge-transfer*



- H_2O w ograniczeniu o symetrii sferycznej



KONIEC

Dziękuję za uwagę