

**Dr Piotr Borowski**  
Zakład Metod Chromatograficznych  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

**Załącznik 2a** do wniosku  
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

**AUTOREFERAT**  
w języku polskim

## AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: Piotr Borowski
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

**1989 – stopień naukowy: Magister Chemii.** Praca magisterska p.t. *Wyznaczanie parametrów krytycznych układów siatkowych metodą spójnych anomalii (CAM) z wykorzystaniem symulacji komputerowych Monte Carlo* pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Patrykiewicza (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin).

**1995 – stopień naukowy: Doktor Nauk Chemicznych.** Praca doktorska p.t. *Theoretical studies of radicals, biradicals and their derivatives* pod kierunkiem prof. Björna O. Roosa (Uniwersytet w Lund, Szwecja); dyplom nostryfikowano (patrz Załącznik 1).

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

**17 kwietnia 1989 – nadal:** Zakład Metod Chromatograficznych (wcześniej, Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania), Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (kwiecień-wrzesień 1989 – pracownik techniczny, październik 1989–kwiecień 1997 – asystent, maj 1997–nadal – adiunkt).

Wyjazdy zagraniczne:

- kwiecień 1990–kwiecień 1995: studia doktoranckie na Uniwersytecie w Lund, Szwecja (wyjazd w ramach urlopu bezpłatnego),
- październik 1995–wrzesień 1996: staż postdoktorski na Uniwersytecie w Pittsburghu, USA (Pennsylvania) w ramach wspólnego projektu z PNNL (Pacific Northwest National Laboratories, Richland, Washington, USA; wyjazd w ramach urlopu bezpłatnego),
- 9-17 kwietnia 2005: krótkoterminowy wyjazd do Uniwersytetu w Jaén, Hiszpania, w ramach programu Erasmus/Socrates,
- 15-27 lipca 2006: krótkoterminowy wyjazd do Uniwersytetu w Jaén, Hiszpania w ramach współpracy naukowej.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego: **Wieloparametrowe skalowanie częstości drgań harmoniczych w spektroskopii oscylacyjnej jako alternatywa dla skalowania harmoniczych pól siłowych.**

b) Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa:

Poniżej podane są prace będące podstawą przewodu habilitacyjnego. Dotyczą one rozwijanej przeze mnie metody wieloparametrowego skalowania częstości drgań harmoniczych zwanej ESFF (ang. *Effective Scaling Frequency Factor method*), jako metody alternatywnej do SQM (ang. *Scaled Quantum Mechanical force field method*). Stanowią one zamknięty monotematyczny cykl. Opublikowane zostały bądź w czasopismach z zakresu chemii fizycznej, bądź w specjalistycznych czasopismach poświęconych spektroskopii molekularnej; jedna stanowi rozdział w recenzowanym wydawnictwie zbiorowym. Mój udział w nich wynosi 80–100%.

[H1] **Piotr Borowski**, Manuel Fernández-Gómez, Maria Paz Fernández-Lienres, Tomás Peña Ruiz, *An effective scaling frequency factor method for scaling of harmonic vibrational frequencies: theory and preliminary application to toluene*, Chem. Phys. Lett. 446 (2007) 191–198 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – wieloparametrowego skalowania częstości drgań. Wykonałem całą pracę metodologiczną, programistyczną i obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 85%. IF<sub>2007</sub>=2,207).

[H2] **Piotr Borowski**, Aleksandra Drzewiecka, Manuel Fernández-Gómez, Maria Paz Fernández-Lienres, Tomás Peña Ruiz, *An effective scaling frequency factor method for harmonic vibrational frequencies: the factors' transferability problem*, Chem. Phys. Lett. 465 (2008) 290–294 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – wykorzystania kalibracyjnego zbioru molekuł Bakera w testach metody ESFF. Wykonałem całą pracę obliczeniową i dodatkową pracę programistyczną oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 80%. IF<sub>2008</sub>=2,169).

[H3] **Piotr Borowski**, Manuel Fernández-Gómez, Maria Paz Fernández-Lienres, Tomás Peña Ruiz, Manuel Quesada Rincón, *An effective scaling frequency factor method for scaling of harmonic vibrational frequencies: application to toluene, styrene and its 4-methyl derivative*, J. Mol. Struct. 924–926 (2009) 493–503 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – wykorzystania molekuł o podobnych motywach strukturalnych w celu sprawdzenia przenoszalności mnożników. Wykonałem całą pracę metodologiczną i obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 80%. IF<sub>2009</sub>=1,551).

- [H4] **Piotr Borowski**, Aleksandra Drzewiecka, Manuel Fernández-Gómez, Maria Paz Fernández-Liencre, Tomás Peña Ruiz, *A new, reduced set of scaling factors for both SQM and ESFF calculations*, Vib. Spect. 52 (2010) 16–21 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – modyfikacji typów współrzędnych wewnętrznych w celu poprawienia opisu w środkowym zakresie widmowym. Wykonałem całą pracę metodologiczną i obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 80%. IF<sub>2010</sub>=2,083).
- [H5] **Piotr Borowski**, Karol Pilorz, Monika Pitucha, *An effective scaling frequency factor method for scaling of harmonic vibrational frequencies: Application to 1,2,4-triazole derivatives*, Spectrochim. Acta, Part A 75 (2010) 1470–1475 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – wykorzystania metody ESFF do obliczeń dla nowo zsyntezowanych pochodnych 1,2,4-triazolu. Wykonałem całą pracę metodologiczną i obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 90%. IF<sub>2010</sub>=1,770).
- [H6] **Piotr Borowski**, *Metoda ESFF skalowania częstości drgań harmoniczných*, rozdział w *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, edytor: Zbigniew Hubicki; 2010, 629–641 (ISBN 978-83-227-3050-8) (Rozdział ten, podsumowujący badania nad metodą ESFF do roku 2010, w całości napisałem i zredagowałem samodzielnie. Mój udział procentowy wynosi 100%).
- [H7] **Piotr Borowski**, *An effective scaling frequency factor method for scaling of harmonic vibrational frequencies: the use of redundant primitive coordinates*, J. Mol. Spectr. 264 (2010) 66–74 (Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%. IF<sub>2010</sub>=1,497).
- [H8] **Piotr Borowski**, Tomás Peña Ruiz, Mariusz Barczak, Karol Pilorz, Sylwia Pasieczna-Patkowska, *Application of the multi-parameter SQM harmonic force field, and ESFF harmonic frequencies scaling procedures to the determination of the vibrational spectra of silicon- and sulfur(II)-containing compounds*, Spectrochim. Acta, Part A 86 (2012) 571–585 (Pomysł tematyki pracy – rozszerzenie stosowalności metod skalowania na układy zawierające krzem i siarkę – jest wynikiem mojej współpracy z dr T. P. Ruizem. Natomiast ja wykonałem całą pracę metodologiczną i większość obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 80%. IF<sub>2011</sub>=2,098<sup>a</sup>).
- [H9] **Piotr Borowski**, *An evaluation of scaling factors for multiparameter scaling procedures based on DFT force fields*, J. Phys. Chem. A 116 (1012) 3866–3880 (Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%. IF<sub>2011</sub>=2,946<sup>a</sup>).
- [H10] **Piotr Borowski**, Sylwia Pasieczna-Patkowska, Mariusz Barczak, Karol Pilorz, *Theoretical determination of the infrared spectra of amorphous polymers*, J. Phys. Chem. A 116 (2012) 7424–7435 (Byłem pomysłodawcą tematyki pracy – wykorzystania metody ESFF w aplikacjach na układach wielkocząsteczkowych oraz przewidywania widm polimerów. Wykonałem całą pracę metodologiczną i obliczeniową oraz opracowałem wyniki. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy szacuję na 90%. IF<sub>2011</sub>=2,946<sup>a</sup>).

<sup>a</sup>Najnowszy dostępny IF.

- c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

#### **4c.1. Cel pracy**

W teoretycznych badaniach strukturalnych, które często prowadzę na Wydziale Chemii UMCS, rutynowo wyznacza się częstości drgań harmonicznymolekuł. Te zaś, w połączeniu z obliczonymi intensywnościami, stanowią teoretyczne widmo oscylacyjne (np. w podczerwieni) badanego układu w przybliżeniu harmonicznym. Już wcześniej nabyłem pewnych doświadczeń w dziedzinie spektroskopii oscylacyjnej – niektóre z prac stanowiących przedmiot rozprawy doktorskiej (patrz Załącznik 3a pkt II-a) dotyczą wyznaczania częstości drgań harmonicznymolekuł i fundamentalnych małych molekuł. Intrygował mnie problem poprawy zgodności widm obliczonych w przybliżeniu harmonicznym z eksperymentalnymi, jednakże w odniesieniu do molekuł dużych. Właśnie wtedy dowiedziałem się o stosowanych obecnie, empirycznych technikach skalowania, w tym o technice SQM, jako alternatywnych do tych, bazujących na rozważaniach czysto kwantowych (metody perturbacyjne i wariacyjne). Tematyka, w której pracuję po powrocie na UMCS ze stażu postdoktorskiego w USA, dotyczy układów o znacznych rozmiarach; faktycznie, do takich obliczeń przystosowany jest też pakiet PQS, który wykorzystuję. Wybór padł więc na skalowanie – jedyną w tej chwili (i jeszcze przez długie lata) metodologię umożliwiającą prowadzenie dokładnych obliczeń dla dużych cząsteczek, co w dodatku zgodne jest z moim przekonaniem o konieczności możliwie najszybszego rozwiązywania problemów realnych (a nie tylko modelowych) o dużym znaczeniu praktycznym. Przebywając na Uniwersytecie w Jaén (Hiszpania), gdzie prowadziłem wykłady dla słuchaczy studiów doktoranckich w ramach programu Erasmus/Socrates (patrz Załącznik 3a pkt III-i), uczestniczyłem w licznych dyskusjach z członkami zespołu prof. Manuela Fernández-Gómeza, dotyczących właśnie spektroskopii oscylacyjnej. Po powrocie, zrodził się pomysł nowej metody pozyskiwania dokładnych widm oscylacyjnych układów, którą później nazwałem ESFF. Celem badań było więc opracowanie i wykorzystanie metody skalowania, tym razem wieloparametrowego skalowania częstości drgań harmonicznymolekuł. Metoda ta jest prosta i nadzwyczaj efektywna – stanowi więc alternatywę do powszechnie znanej i uznanej metody SQM skalowania pól siłowych.

#### **4c.2. Wstęp**

Podstawowym zadaniem podczas interpretacji widm w podczerwieni (lub ogólnie, widm oscylacyjnych) jest przypisanie obserwowanych pasm drganiom normalnym cząsteczki. Jak

powszechnie wiadomo, przejścia pomiędzy oscylacyjnymi poziomami energetycznymi oscylatora harmonicznego ujawniają się przy klasycznych częstościach oscylacji. Wyznaczenie tych ostatnich jest więc kluczowym zadaniem obliczeniowej chemii kwantowej w odniesieniu do spektroskopii oscylacyjnej. Harmoniczne, a więc przybliżone częstości i odpowiadające im drgania normalne dla cząsteczki  $N$  atomowej, otrzymuje się z rozwiązania układu równań postaci

$$\mathbf{F}_s \boldsymbol{\alpha}_s = \mathbf{G}_s^{-1} \boldsymbol{\alpha}_s \boldsymbol{\omega}^2, \quad (1)$$

gdzie  $\mathbf{F}_s$  jest macierzą stałych siłowych wyrażoną w liniowo niezależnych współrzędnych wewnętrznych tworzących wektor  $\mathbf{s}^T = (s_1, s_2, \dots, s_K)$  (przyjęto, że wektory są kolumnowe;  $K=3N-6$  lub  $3N-5$ ),  $\mathbf{G}_s^{-1}$  – tzw. tensorem masowym (wielowymiarowym uogólnieniem masy zredukowanej układu dwóch ciał),  $\boldsymbol{\alpha}_s$  – macierzą transformacji między współrzędnymi wewnętrznymi  $\mathbf{s}$  i normalnymi  $\mathbf{Q}^T = (Q_1, Q_2, \dots, Q_K)$ , tj.  $\mathbf{s} = \boldsymbol{\alpha}_s \mathbf{Q}$ , zaś  $\boldsymbol{\omega}^2$  – diagonalną macierzą z kwadratami częstości drgań harmonicznym na diagonalu. Układ równań (1), stanowiący podstawę metody Wilsona-Deciusa-Crossa (WDC), zwanej również metodą macierzy GF [1], jest projekcją (na bazę  $\mathbf{s}$ ) analogicznego równania

$$\mathbf{f}^{(x)} \mathbf{L} = \mathbf{M} \mathbf{L} \boldsymbol{\Lambda} \quad (2)$$

o wymiarze  $3N \times 3N$  dla kartezjańskich pól siłowych  $\mathbf{f}^{(x)}$ , rozwiązywanego przez typowe programy wykorzystywane w obliczeniowej chemii kwantowej. Relację między równaniami i znaczenie podanych tu oznaczeń można znaleźć w literaturze.

Dwa podstawowe czynniki odpowiedzialne są za niezgodności częstości obliczonych i eksperymentalnych:

- przybliżenie harmoniczne wykorzystywane w typowych zastosowaniach metody WDC i
- przybliżenia stosowane przy rozwiązywaniu równania Schrödingera (polegające na nieuwzględnieniu części efektów korelacyjnych na danym poziomie obliczeniowym, czy też niezupełność bazy funkcyjnej) w celu uzyskania macierzy  $\mathbf{F}_s$ , mające wpływ zarówno na jakość otrzymanej geometrii równowagowej cząsteczki, jak i na krzywiznę jej (przybliżonej) energii całkowitej w funkcji współrzędnych wewnętrznych.

Wspomaganie interpretacji widm oscylacyjnych metodami obliczeniowej chemii kwantowej wymaga więc korygowania częstości obliczonych. Formalna procedura teoretycznego wyznaczania widm oscylacyjnych bazuje na przybliżonym rozwiązaniu równania

Schrödingera dla ruchu jąder z potencjałem przynajmniej sześciennym. Jest więc ona czasochłonna; w chwili obecnej jej zastosowania ograniczają się do układów o stosunkowo niewielkich rozmiarach. Alternatywę stanowią metody skalowania, których początki datuje się na przełom lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku. W jednej z prac omawianych w rozdziale 4c.6, tj. [H8], podałem zwięzły przegląd najważniejszej literatury.

Bodajże najbardziej popularną w chwili obecnej jest najprostsza metoda skalowania samych częstości harmonicznycy za pomocą jednego mnożnika skalującego [2,3]. Jej ograniczeniem jest jednak niska dokładność. Jedną z metod wieloparametrowego skalowania jest metoda SQM skalowania stałych siłowych [4–7]. Bazuje ona na transformacji macierzy stałych siłowych  $\mathbf{F}$  wyrażonej we współrzędnych wewnętrznych (liniowo niezależnych, naturalnych, bądź – jak obecnie – nadmiarowych prymitywnych) według zależności  $\mathbf{F}^{(\text{skal})} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{1/2}$  przed rozwiązaniem problemu wibracyjnego.  $\mathbf{S}$  oznacza diagonalną macierz mnożników skalujących przypisanych współrzędnym wewnętrznym. Mnożniki te, optymalizowane przez minimalizację sumy kwadratów różnic częstości otrzymanych na podstawie  $\mathbf{F}^{(\text{skal})}$  i eksperymentalnych dla wybranego kalibracyjnego zbioru molekuł, wykazują nadzwyczaj dobrą „przenoszalność” (ang. *transferability*) na inne cząsteczki. Współrzędne wewnętrzne dzieli się na grupy (typy) według ich chemicznego podobieństwa; wszystkie współrzędne w danej grupie mają ten sam mnożnik. Warto dodać, iż w metodzie SQM nie zakłada się przybliżonej równości stałych siłowych między cząsteczkami. Zakłada się natomiast, że dla podobnych cząsteczek błąd przy wyznaczaniu stałych siłowych związanych z danym typem ruchu oscylacyjnego jest – na danym poziomie teorii – podobny.

Szybki rozwój techniki komputerowej sprawia, że obliczenia kwantowochemiczne, w tym obliczenia widm oscylacyjnych, prowadzi się rutynowo dla coraz większych układów. Tu metody wieloparametrowego skalowania jeszcze przez długi czas będą wykorzystywane, podobnie jak metody mechaniki molekularnej są wykorzystywane do wyznaczania na przykład struktury białek. Dodatkowy czas potrzebny do obliczenia skalowanych częstości drgań jest bowiem znikomy w porównaniu z czasem uzyskania kwadratowych pól siłowych. Biorąc pod uwagę wysoką dokładność tych metod możemy śmiało wnioskować o ich dalszej dominacji w najbliższym okresie, przynajmniej w odniesieniu do układów o znacznych rozmiarach. Na koniec należy zauważyć, iż – jak twierdzą sami pionierzy metod skalowania (patrz np. [4]) – nie podaje się stricte matematycznych, czy też fizycznych dowodów słuszności procedur skalowania. Są to bowiem metody empiryczne, więc o słuszności ich założeń wnioskuje się głównie na podstawie zgodności obliczeń z eksperymentem.

W badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszego cyklu można wyróżnić następujące etapy: (i) sformułowanie założeń metody ESFF i ich weryfikacja (artykuły [H1–H3]), (ii) poprawienie opisu drgań ujawniających się w środkowym obszarze widmowym (artykuły [H4,H5]), (iii) sformułowanie metody ESFF z wykorzystaniem układu nadmiarowych współrzędnych prymitywnych (rozdział [H6], artykuł [H7]) i (iv) rozszerzenie stosowalności metod skalowania na badania wykorzystujące powszechnie stosowane funkcjonały gęstości (połączone z wnikliwą dyskusją na temat zależności mnożników skalujących od szczegółów obliczeniowych), jak również nad cząsteczkami zawierającymi pierwiastki III okresu i makrocząsteczkami (artykuły [H8–H10]). Niemal na każdym etapie badań, niezależnie od tego, czy dotyczył on wyłącznie metody ESFF, czy też ogólnie – metod skalowania, wyniki uzyskiwane metodą ESFF porównuję z otrzymanymi przy wykorzystaniu metody SQM. Poszczególne etapy badań zostaną omówione w kolejnych rozdziałach. Nadmieniam, iż częściowego podsumowania tyżącego się samej metody ESFF jak i porównania jej z metodą SQM dokonałem w rozdziale [H6] opracowania zbiorowego. Niniejszy opis, nie ma na celu pełnego omówienia wszystkich aspektów podejmowanych w tych artykułach. Stanowi jedynie charakterystykę najważniejszych idei i przedstawia podstawowe wnioski. Odniosę się tu również do kilku najważniejszych pozycji z literatury światowej, które oznaczone zostały liczbami arabskimi (patrz rozdział 6).

#### 4c.3. Założenia metody ESFF i ich weryfikacja

Ostatnio opracowaną przez mnie, nową metodę wieloparametrowego skalowania częstości drgań harmonicznyc, nazwałem metodą ESFF [H1]. Polega ona na konstruowaniu tzw. mnożników efektywnyc ESF (ang. *Effective Scaling Factors*) osobno dla każdego z drgań normalnyc. Mnożniki ESF buduje się z ograniczonej liczby mnożników lokalnyc LSF (ang. *Local Scaling Factors*), jako ich sumę ważoną udziałami drgań lokalnyc w danym drganiu normalnym. Udziały można zaś określić na podstawie znormalizowanyc współczynnikó PED [8] (ang. *Potential Energy Distribution*) danymi jako

$$p_{ii,k} = N_k^{-1} F_{ii} (\alpha_{s,ik})^2, \quad \text{gdzie} \quad N_k = \sum_j (\alpha_{s,jk})^2 F_{s,jj}. \quad (3)$$

W świetle podanego wyżej opisu znaczenie symboli jest oczywiste. Podobnie jak w metodzie SQM, mnożniki lokalne przypisuje się odpowiednio wybranym na bazie chemicznej intuicji typom współrzędnych wewnętrznych. Konstruowanie mnożników efektywnyc ESF odbywa się według następującego schematu:

- na podstawie wyznaczonych po rozwiązaniu problemu wibracyjnego współczynników PED,  $p_{ii,n}$ , określających udział  $i$ -tego drgania lokalnego, tj. drgania związanego z  $i$ -tą współrzędną wewnętrzną, w  $n$ -tym drganiu normalnym, można określić udziały całych grup drgań lokalnych w danym drganiu normalnym, jako sumy  $p_{ii,n}$  dla współrzędnych (indeks  $i$ ) należących do poszczególnych grup  $I, J, \dots$ , tj.

$$P_{I,n} = \sum_{(i \in \text{grupa } I)} p_{ii,n} \quad (4)$$

(dla odróżnienia wprowadzono wielką literę  $P$ );

- mnożnik efektywny dla  $n$ -tego drgania normalnego wyznaczamy jako ważoną udziałami drgań lokalnych w danym drganiu normalnym sumę mnożników lokalnych

$$\text{ESF}_n = \sum_I P_{I,n} \text{LSF}_I; \quad (5)$$

- poprawioną częstość dla  $n$ -tego drgania normalnego znajdujemy poprzez skalowanie jego częstości harmoniczej  $\omega_n^{(\text{WDC})}$  znalezionym mnożnikiem efektywnym  $\text{ESF}_n$ .

Pozostaje jedynie określić mnożniki lokalne; te, podobnie jak we wszystkich procedurach skalowania, wyznacza się przez minimalizację wyrażenia

$$f(\text{LSF}_I) = \sum_k (\text{ESF}_k \omega_k^{(\text{WDC})} - \omega_k^{(\text{eksp})})^2, \quad I=1,2,\dots \quad (6)$$

względem mnożników  $\text{LSF}_I$ , dla danego zbioru częstości eksperymentalnych  $\omega_k^{(\text{eksp})}$ ,  $k = 1,2,\dots,M$ , gdzie  $M$  oznacza liczbę rozważanych częstości pochodzących od wybranego kalibracyjnego zbioru molekuł. W tym miejscu zauważmy, że wyrażenie (6) jest kwadratową funkcją mnożników lokalnych, a więc znalezienie jej minimum globalnego sprowadza się do rozwiązania zwykłego układu równań liniowych. Stanowi to przewagę nad metodą SQM, dla której, wskutek skalowania pól siłowych, minimalizowana jest skomplikowana funkcja mnożników przypisanych stałym siłowym. Sprawia to, że uzyskane mnożniki mogą w efekcie odpowiadać jednemu z minimów lokalnych (choć prawdopodobnie najczęściej jest to minimum globalne), a dodatkowo wymagane jest stosowanie iteracyjnych metod numerycznych w celu ich znalezienia.

Metoda ESFF została przeze mnie zaprogramowana i przystosowana do współpracy z pakietem PQS, który wykorzystuje się obecnie na naszym Wydziale. W pierwszej implementacji zdecydowałem się na prowadzenie obliczeń w bazie liniowo niezależnych, naturalnych współrzędnych wewnętrznych cząsteczki  $\mathbf{n}^T = (n_1, n_2, \dots, n_K)$  [9]. Początki rozwoju

każdej metodologii powinny bowiem bazować na najprostszych, sprawdzonych algorytmach, zaś problem liniowych zależności w bazie współrzędnych wewnętrznych jest nieco bardziej skomplikowany. Zagadnienie uogólnienia metody ESFF na układ liniowo zależnych nadmiarowych współrzędnych prymitywnych, jako nieco bardziej złożone i wymagające przeprowadzenia większej liczby testów, zostanie omówione w rozdziale 4c.5. Program obejmuje kilka etapów obliczeń wykonywanych kolejno w pętli „po cząsteczkach”, a mianowicie:

- wygenerowanie tzw. macierzy  $\mathbf{B}$  i jej odwrotności  $\mathbf{B}^{-1}$ , ściślej – tej części odpowiadającej wybranym współrzędnym naturalnym, na podstawie wczytanych współrzędnych kartezyjskich atomów i dla układu naturalnych współrzędnych wewnętrznych  $\mathbf{n}$  (zadanego w danych wejściowych), a następnie transformacja wczytanych kartezyjskich stałych siłowych  $\mathbf{f}^{(x)}$  otrzymywanych za pomocą pakietu PQS do bazy  $\mathbf{n}$  w celu uzyskania macierzy  $\mathbf{F}_n$ . Wykorzystałem tu równania zawarte w standardowym źródle [1b], w którym zlokalizowałem i poprawiłem występujące błędy;
- wygenerowanie tensora masowego (tu, macierzy  $\mathbf{G}_n^{-1}$ ) na podstawie wyznaczonej uprzednio macierzy  $\mathbf{B}^{-1}$  i mas atomów;
- rozwiązanie układu równań sekularnych (1). Wykorzystałem tu procedurę diagonalizacji Jacobiego w połączeniu z kanoniczną ortogonalizacją;
- wyznaczenie współczynników PED na podstawie diagonalnych elementów wyznaczonej macierzy  $\mathbf{F}_n$  i macierzy  $\boldsymbol{\alpha}_n$ ;
- (w zależności od opcji) wyznaczenie częstości skalowanych, gdy dostępne są mnożniki lokalne lub optymalizacja mnożników lokalnych, gdy dane są częstości eksperymentalne  $\omega_k^{(\text{eksp})}$ ,  $k = 1, 2, \dots, M$  (dane wejściowe), przy jednoczesnym braku mnożników. Zaprogramowałem również algorytm optymalizacji części mnożników lokalnych przy zadanych wartościach pozostałych.

Już pierwszy test metody ESFF przeprowadzony dla toluenu [H1], wypadł pomyślnie. Jednakże stosowalność metod skalowania jest uwarunkowana wspomnianą już przenoszalnością mnożników skalujących na inne cząsteczki. Należało więc wyznaczyć mnożniki wykorzystując kalibracyjny, mocno zróżnicowany zbiór molekuł, obejmujący szeroką gamę związków organicznych: nasyconych i nienasyconych, łańcuchowych, cyklicznych i heterocyklicznych, zawierających różnorodne grupy funkcyjne (OH, NH<sub>2</sub> itd.) oraz wiązania o różnej krotności. Zbiór trzydziestu takich cząsteczek został zaproponowany

przez Bakera i współpracowników [6]. Jego wykorzystanie było w pełni uzasadnione – poza wykonaniem stosownych testów i uzyskaniem mnożników do rutynowych aplikacji, możliwe było również porównanie nowych z uprzednio otrzymanymi wynikami. Przeprowadziłem więc stosowne obliczenia (B3LYP/6-311G\*\*) dla molekuł należących do zbioru, a wyznaczenie mnożników oparłem na 660 odnalezionych w literaturze częstościach obserwowanych w fazie gazowej. Wyzaczyłem mnożniki SQM dla nadmiarowych prymitywnych współrzędnych wewnętrznych używając standardowej implementacji tej procedury, a mnożniki ESFF dla współrzędnych naturalnych, w przybliżeniu tak samo klasyfikowanych – wykorzystując omówiony wyżej program mojego autorstwa. Warto nadmienić, że mnożniki SQM pól siłowych wyznaczonych na tym poziomie nie były wcześniej znane. W obu przypadkach typy współrzędnych wewnętrznych wybrałem zgodnie z wcześniejszymi zaleceniami [6], tj. polegałem na ich następującej klasyfikacji na 11 typów: XX, CCl, CH, NH, OH, XXX, XXH, HCH, HNH, liniowe deformacje i współrzędne torsyjne (symbole dwu- i trzyliterowe odnoszą się odpowiednio do długości wiązań i kątów walencyjnych, zaś X oznacza tu dowolny atom II okresu). Wyniki opublikowałem w artykule [H2]. Zaobserwowałem redukcję wartości RMS (ang. *Root-Mean-Square deviation*), z  $11,81 \text{ cm}^{-1}$  dla SQM do  $11,66 \text{ cm}^{-1}$  dla ESFF, pomimo wykorzystania w ESFF mniej „elastycznych” współrzędnych naturalnych. Zmalała również wartość średniego względnego błędu procentowego ARPE (ang. *Average Relative Percentage Error*). Niskie wartości RMS otrzymane dla wielce zróżnicowanego zbioru cząsteczek, niższe niż w przypadku SQM, pozwalają wnioskować o dobrej przenoszalności mnożników lokalnych, nawet nieco lepszej niż w przypadku mnożników pól siłowych. Pozostałe rozważania można znaleźć w omówionym artykule.

Równoległe do omówionych wyżej badań nad przenoszalnością mnożników między cząsteczkami o zróżnicowanych charakterze, prowadziłem badania mające na celu m.in. sprawdzenie przenoszalności mnożników skalujących między cząsteczkami o podobnych motywach strukturalnych. Wyniki opublikowałem w artykule [H3]. Rozróżnić należy dwa podstawowe aspekty przenoszalności: (i) przenoszalność „w obrębie cząsteczki” i (ii) przenoszalność „między cząsteczkami”. Pierwszy z nich należy odczytać następujący sposób: mnożniki są przenoszalne w obrębie cząsteczki jeśli po wyznaczeniu ich na podstawie drgań zlokalizowanych (grupowych) dla danej cząsteczki mogą z powodzeniem służyć skalowaniu częstości drgań zdelokalizowanych, na przykład odpowiadających pasmom z zakresu daktyloskopowego. Drugi zaś oznacza naturalnie możliwość wykorzystania mnożników

otrzymanych dla pewnych molekuł, do przewidywania widm oscylacyjnych innych. Posłużyłem się układem trzech molekuł: toluenu, styrenu i *p*-metylostyrenu, dla których pola siłowe wyznaczyłem ponownie na poziomie B3LYP/6-311G\*\*. Omówię tu wyniki dla dwóch zbiorów częstości obserwowanych. Zbiór pierwszy odpowiada 66 dobrze rozdzielonym pasmom odnalezionym na widmach IR w zakresie 3000–400 cm<sup>-1</sup> (drgania rozciągające ArH nie były rozważane), jednoznacznie przypisanych drganiom normalnym. W zbiorze drugim znalazło się 39 częstości odpowiadającym drganiom „czystym”, tj. dla których udział drgania lokalnego jest znaczny (tu, ponad 60%). Wykonałem zarówno obliczenia ESFF jak i SQM. Choć w artykule prowadzona jest dyskusja porównująca obie metody, to jednak – w związku z odmiennym wyborem typów współrzędnych wewnętrznych (choć ich liczba w obu przypadkach była taka sama), a zatem niepełnej zgodności metodologicznej obu opisów – zasadnym wydaje się podanie w tym miejscu jedynie wniosków dotyczących samej metody ESFF. W przypadku cząsteczek o podobnych motywach strukturalnych otrzymałem bardzo niską wartość RMS (3,30 cm<sup>-1</sup>), zaś rozbieżności między wartościami eksperymentalnych i obliczonych częstości były na ogół mniejsze niż 4 cm<sup>-1</sup>. Stanowi to dowód na dobrą przenoszalność mnożników lokalnych pomiędzy cząsteczkami o podobnych motywach strukturalnych. Należy jednak podkreślić, że wyraźnie lepsza jakość wyników w porównaniu z omawianymi wyżej, wynika m.in. z przyjętej procedury polegającej na specyficznym wyborze współrzędnych wewnętrznych, które zaprojektowałem specjalnie do opisu właśnie tych trzech cząsteczek. Potwierdzeniem dobrej przenoszalności mnożników lokalnych „w obrębie cząsteczki” był test, polegający na ich optymalizacji przy wykorzystaniu 39 „czystych” drgań, a następnie skalowaniu wszystkich 66 częstości przez uzyskane na ich podstawie mnożniki ESF. Zaobserwowałem tylko minimalne zmiany wartości mnożników i tylko nieznaczne pogorszenie wyników – wartość RMS wzrosła jedynie do 3,35 cm<sup>-1</sup>.

#### 4c.4. Poprawa opisu drgań ujawniających się w środkowym obszarze widmowym

Obliczenia ESFF omówione w ostatnim artykule [H3] ujawniły, że mnożnik przypisany drganiu rozciągającemu wiązania C=C w cząsteczkach styrenu i *p*-metylostyrenu (opisywanemu jedną ze specyficznych wprowadzonych współrzędnych wewnętrznych) był znacząco niższy niż mnożnik znaleziony dla drgań rozciągających pierścienia. Otrzymane wartości wynosiły bowiem odpowiednio 0,9531 i 0,9740. Ten drugi okazał się zaś nieco wyższy od uzyskanego wcześniej dla ogólnego typu XX [H2] (0,9712), kiedy to obliczenia wykonywane były dla kalibracyjnego zbioru molekuł Bakera. Świadczyć to może np. o odmiennej anharmoniczności drgań rozciągających wiązań o różnej krotności, bądź też o ich

różnej podatności na zaniedbanie części efektów korelacyjnych przy wyznaczaniu pól siłowych. Prace prowadzone przeze mnie równoległe ([C7,C9], patrz Załącznik 3a pkt II-a) w ramach innych projektów potwierdzały tę tezę. W szczególności, drgania rozciągające ze znacznym udziałem wiązań wielokrotnych w pochodnych z pierścieniem 1,2,4-triazolowym [C7] (tu: C=N; C=O nie były brane pod uwagę wskutek zmian lokalnych pól siłowych w związku z tworzeniem przez grupy karbonylowe wiązań wodorowych) wykazywały zawyżone, a pozostałe drgania rozciągające XX – na ogół zaniżone częstości skalowane metodą SQM przy jednoczesnej optymalizacji mnożników, w tym ogólnego mnożnika XX. Ponadto, wyznaczone częstości  $\omega^{(WDC)}$  harmonicznym drgań rozciągających grupy karbonylowej dla policyklicznych imidów [C9] wskazywały na mnożnik, obliczony jako  $\omega^{(eksp)}/\omega^{(WDC)}$ , mniejszy niż 0,96; dla częstości podanych w tabeli 4 artykułu [C9] zawarty jest on w granicach 0,953–0,959. Spostrzeżenia te wyraźnie sugerowały konieczność odejścia od standardowego, 11-parametrowego skalowania [6] omówionego wyżej, przynajmniej w niektórych aplikacjach. Wspomnianych tu prac [C7] i [C9] nie traktuję jako objętych rozprawą pomimo znacznego w nich udziału zaplanowanych przeze mnie i wykonanych badań teoretycznych, gdyż nie byłem pomysłodawcą ich głównej tematyki, a ponadto w niewielkim stopniu dotyczą one metod skalowania.

Wykorzystanie 11-parametrowego zestawu mnożników prowadzić więc może do błędów w przypisaniu pasm drganiom normalnym, zwłaszcza w przypadku znacznego stłoczenia pasm w środkowym obszarze widmowym. Zaproponowałem więc nowy, 9-parametrowy zestaw mnożników [H4], w którym grupę XX rozdzieliłem na dwie podgrupy: pojedyncze i sprzężone wiązania CC (tzw. typ XX(s,c)) oraz podwójne, potrójne wiązania CC i sprzężone wiązania CN (tzw. typ XX(d,t)+CN(c); litery w nawiasach pochodzą od angielskich terminów *single*, *conjugated*, *double* i *triple*). Jednocześnie niektóre uprzednio zaprojektowane grupy zostały złączone w jedną. Na przykład wiązania CH, NH i OH tworzą w nowym zestawie wspólną grupę XH – dodatkowa „elastyczność” mnożników w tym zakresie nie wydaje się konieczna, gdyż (uproszczona) interpretacja widm powyżej 2500 cm<sup>-1</sup> nie stwarza na ogół większych problemów. Ponadto, w tym zakresie i tak obserwuje się największe błędy bezwzględne między częstościami skalowanymi i obserwowanymi, m.in. z powodu przesunięć częstości wynikających z rezonansu Fermiego. Pozostałe zmiany w nowym w stosunku do oryginalnego, 11-parametrowego zestawu mnożników mają mniejsze znaczenie. Tak jak poprzednio wykorzystany został kalibracyjny zbiór molekuł Bakera (30 molekuł, 660 częstości drgań) i poziom obliczeniowy B3LYP/6-311G\*\*.

Otrzymany, nowy zestaw mnożników tak do obliczeń ESFF, jak i SQM jest bardziej elastyczny w środkowym obszarze widmowym. Wyniki uzyskane przy jego wykorzystaniu mają porównywalną jakość z tymi, uzyskanymi w obliczeniach 11-parametrowych przynajmniej w odniesieniu do molekuł z kalibracyjnego zbioru Bakera (podobne wartości RMS, tj.  $11,77\text{ cm}^{-1}$  dla metody SQM i  $11,62\text{ cm}^{-1}$  dla ESFF), pomimo redukcji liczby mnożników o 2. Wynika to z dużej redukcji wartości RMS, z  $10,29\text{ cm}^{-1}$  do  $9,20\text{ cm}^{-1}$  (podane wartości dotyczą ESFF), dla częstości w środkowym obszarze widmowym  $1000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  przy przejściu od obliczeń 11- do 9-parametrowych, co kompensuje większe rozbieżności w obszarze wysokich częstości widm oscylacyjnych. Jednocześnie wyniki te potwierdzają słuszność założeń, na których bazuje metoda ESFF. Również tym razem mnożniki lokalne wykazały nieco lepszą przenoszalność niż mnożniki stałych siłowych w metodzie SQM pomimo, iż dotyczą one współrzędnych naturalnych. Warto zauważyć, że mnożniki wspólne dla obliczeń 11- i 9-parametrowych (tu mnożniki dla CCl, XXX, XXH, liniowych deformacji i współrzędnych torsyjnych) mają bardzo zbliżone wartości w obu zestawach.

Przedstawione wyniki nie oznaczają jednak konieczności całkowitego odejścia od wcześniej proponowanej klasyfikacji [6] współrzędnych wewnętrznych. Oczywiście zaletą prowadzenia skalowania 11-parametrowego jest bowiem to, że przy klasyfikacji współrzędnych wewnętrznych poprzedzającej obliczenia użytkownik nie musi rozróżniać między, powiedzmy, sprzężonym a podwójnym wiązaniem CC, co nie zawsze jest oczywiste – wszystkie wiązania XX tworzą bowiem jedną grupę. Tak więc w licznych prostych przypadkach ich stosowanie jest nadal zalecane.

Przedstawione do tej pory badania miały charakter modelowy – dotyczyły one bowiem układów niewielkich (największy *p*-metylostyren ma tylko 19-atomów), a obliczenia służyły weryfikacji założeń metody ESFF i porównaniu jej z metodą SQM, jak również wyznaczeniu mnożników do rutynowych aplikacji. W kolejnych badaniach postanowiłem zastosować metodę do układów dużych, kilkudziesięcioatomowych, dla których dodatkowo obserwuje się znaczne stłoczenie pasm w środkowym obszarze widmowym w związku z występowaniem w cząsteczkach różnorodnych motywów strukturalnych. Wybór padł na nowo otrzymane pochodne 1,2,4-triazolowe, z których największa ma 67 atomów, tj. 195 drgań normalnych [H5]. Ich drgania, obejmujące rozciąganie licznych wiązań podwójnych i sprzężonych często ze znacznym udziałem wahadłowych ruchów protonów przy pierścieniu, prowadzą do powstania wielu blisko położonych pasm w zakresie  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . W

artykule podana została nie tylko pełna charakterystyka spektroskopowa tych układów; zbadalem również przydatność metody ESFF do opisu drgań w układach aż tak złożonych i przy okazji w fazie skondensowanej, wykonując jednocześnie test dla zaproponowanego, 9-parametrowego skalowania. Nadmieniam, iż możliwość adekwatnego opisu drgań silnie sprzężonych metodą ESFF była przedmiotem licznych dyskusji na XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS) w Opatii (Chorwacja, 2008), gdzie przedstawiłem pierwsze wyniki na temat zaproponowanej metody.

Chcąc skorzystać z wyznaczonych wcześniej mnożników, obliczenia dla badanych pochodnych przeprowadzone zostały ponownie na poziomie B3LYP/6-311G\*\* (w tym miejscu chciałbym zaznaczyć, iż zastosowania metod skalowania w celach analitycznych powinny bazować na wykorzystaniu mnożników optymalizowanych dla kalibracyjnego zbioru molekuł; ponowna optymalizacja mnożników dla znalezionych częstości eksperymentalnych rozważanych układów może okazać się zasadna np. w przypadku niestandardowego zachowania się niektórych drgań – ma więc bardziej znaczenie fizykochemiczne). W przypadku obu zestawów mnożników: 11- i 9-parametrowego, wartości RMS okazały się być mniejsze niż  $9\text{ cm}^{-1}$  dla łącznej liczby 293 drgań normalnych pomimo faktu, iż próbie odtworzenia poddałem widma uzyskane dla związków w fazie stałej. Ponownie metoda ESFF wypadła nieco lepiej niż SQM. Wykazałem również, że nowo zaprojektowany, 9-parametrowy zestaw mnożników jest w stanie częściej zapewnić właściwą kolejność częstości skalowanych, lub też wierniej odtworzyć wzajemne odległości między pasmami. Ostatnia obserwacja dotyczy zarówno metody ESFF, jak i SQM. Jednocześnie, w omawianym artykule zaprezentowana została prosta procedura (porównywalna prostotą do skalowania jednoparametrowego [3]) „ręcznego” wykonywania obliczeń ESFF, o ile znane są udziały drgań lokalnych w danym drganiu normalnym. Te zaś wyznaczane są przez szereg powszechnie dostępnych programów.

Na koniec należy wspomnieć, że tak dobre wyniki (niskie wartości RMS) otrzymałem po dodatkowych zabiegach polegających na usunięciu ze zbioru częstości obserwowanych tych odpowiadających drganiom grup NH oraz na wprowadzeniu optymalizowanego, specyficznego mnożnika dla drgań rozciągających wodorowo związanych grup karbonylowych. Tworzenie wiązania wodorowego (tu:  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ ) związane jest z obniżeniem częstości drgań rozciągających grup  $\text{C}=\text{O}$  i  $\text{N}-\text{H}$ . Nic więc dziwnego, że do ich opisu nie nadają się mnożniki przypisane typom XX, XX(d,t)+CN(c) i XH optymalizowane na bazie częstości otrzymanych z widm eksperymentalnych uzyskanych dla układów w fazie

gazowej. W przypadku omawianych molekuł wartość wspomnianego wyżej mnożnika dla C=O, wynosi około 0,91 (ESFF) i 0,83 (SQM); jest więc wyraźnie niższa niż wartości mnożników XX i XX(d,t)+CN(c) uzyskanych na podstawie kalibracyjnego zbioru molekuł Bakera. Podkreślić należy, iż zapotrzebowanie na przenoszalne mnożniki specyficzne, np. dla biomolekuł, widoczne jest na łamach współczesnej literatury [10]. Natomiast pozostałe mnożniki są dobrze przenoszalne nawet do układów w fazie skondensowanej. Tworzenie fazy skondensowanej związane jest bowiem z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które – z wyjątkiem silnych oddziaływań wodorowych i czasami nieco słabszych oddziaływań typu dipol-dipol ( $U^{(oddz)} \sim r^{-3}$ ) – są słabe. W związku ze znacznymi odległościami cząsteczek między sobą nie wpływają więc one znacząco na ich stałe siłowe, przynajmniej te, związane z rozciąganiem większości wiązań i zmianą kątów walencyjnych. Tak więc w przypadku dochowania należytej staranności przy interpretacji uzyskanych wyników, zastosowanie mnożników otrzymanych dla kalibracyjnego zbioru Bakera jest w pełni uzasadnione.

#### 4c.5. Alternatywny formalizm metody ESFF

Implementacje wszystkich procedur obliczeniowych powinny być możliwie najbardziej przyjazne dla użytkownika. Wykorzystanie naturalnych współrzędnych wewnętrznych ma niewątpliwie zalety: odnoszą się one bowiem do lokalnej symetrii w cząsteczce [9], a poza tym, poprawnie wybrane, tworzą bazę liniowo niezależnych współrzędnych, w których pola siłowe są jednoznacznie określone. Jednakże ręczne generowanie współrzędnych naturalnych jest bardzo czasochłonne. Istnieją wprawdzie programy dokonujące automatycznego wyboru współrzędnych naturalnych, mogą one jednak zawodzić w przypadku nietypowych topologii molekuł. Natomiast współrzędne prymitywne generuje się łatwo, na podstawie koncepcji wiązania chemicznego, tj. bazując na zwykłym sąsiedztwie atomów w cząsteczce (ang. *connectivity*). Jak się również okazało stanowią one nieco bardziej elastyczną bazę do obliczeń ESFF. Problem stanowią jednak liniowe zależności – układ wszystkich możliwych współrzędnych prymitywnych  $\mathbf{r}^T = (r_1, r_2, \dots, r_L)$  jest tzw. układem nadmiarowym, gdyż ich liczba,  $L$ , jest większa niż  $K (=3N-6)$ . Tak więc, poza oczywistą osobliwością macierzy występujących w układzie równań (1), pojawia się problem niejednoznaczności w zdefiniowaniu pól siłowych (patrz np. [11d] i prace tam cytowane). Metoda ESFF opiera się na współczynnikach PED, które muszą być jednoznacznie określone. Te zaś wyrażone są nie tylko poprzez amplitudy wychyleń atomów z pozycji równowagowych, ale i stałe siłowe. Ten etap rozwoju metodologii ESFF opublikowałem w artykule [H7]; jednakże pierwszą wzmiankę nad prowadzonymi pracami można znaleźć w rozdziale [H6].

W celu zrealizowania tego zadania wymagane były istotne modyfikacje istniejącego już programu ESFF. Po pierwsze, zaprogramowałem procedurę wyznaczającą uogólnioną odwrotność macierzy Moore-Penrose'a. Konieczne jest bowiem na pewnym etapie obliczeń odwrócenie prostokątnej macierzy transformacji między współrzędnymi nadmiarowymi i współrzędnymi kartezjańskimi o wymiarze  $L \times 3N$  (tj. macierzy  $\mathbf{B}_r$  takiej, że  $\mathbf{r} = \mathbf{B}_r \boldsymbol{\rho}$ , gdzie  $\boldsymbol{\rho}$  oznacza wektor kartezjańskich wychyleń atomów z położeń równowagowych; na ogół  $L > 3N$ , nie tylko  $3N-6$ ), którą wykorzystuje się następnie w transformacji kartezjańskich pól siłowych  $\mathbf{f}^{(x)}$  do reprezentacji współrzędnych nadmiarowych i w utworzeniu tensora masowego. Po drugie, wykorzystałem tzw. kanoniczne pola siłowe [11] w celu zapewnienia jednoznaczności otrzymywanych rozwiązań. Po trzecie, zmodyfikowałem procedurę rozwiązywania układu równań (1) w związku z pojawiającą się osobliwą macierzą  $\mathbf{G}_r^{-1}$ . Tu wykorzystałem technikę projekcji równań WDC na układ wybranych, liniowo niezależnych współrzędnych  $\mathbf{s}$ . Współrzędne takie nie muszą mieć sensu fizycznego; mogą być dowolnymi kombinacjami liniowymi nadmiarowych współrzędnych prymitywnych ( $\mathbf{s} = \mathbf{A}\mathbf{r}$ ), których faktyczna postać, zdefiniowana poprzez macierz  $\mathbf{A}$  o wymiarze  $K \times L$ , zależy od przyjętej metody. Wykorzystałem  $\mathbf{A} = \mathbf{O}^T$ , gdzie  $\mathbf{O}$  zawiera wektory własne macierzy  $\mathbf{B}_r \mathbf{B}_r^T$  odpowiadające niezerowym wartościom własnym. Naturalnie, wynik rozwiązania układu równań WDC nie może zależeć od wyboru współrzędnych – uzyskane częstości muszą być takie same bez względu na dokonany wybór, zaś odpowiadające im wektory własne można przekształcić do wybranego układu współrzędnych wewnętrznych wykorzystując odpowiednie związki transformacyjne. Po czwarte, musiałem napisać krótką procedurę generującą nadmiarowy układ prymitywnych współrzędnych wewnętrznych, automatycznie klasyfikującą je względem wybranych typów.

Metodę ESFF wykorzystującą nowy formalizm użyłem do wyznaczenia mnożników LSF, bazując na wspomnianym już kalibracyjnym zbiorze molekuł Bakera i na poziomie obliczeniowym, tak jak uprzednio, B3LYP/6-311G\*\*. Pozwoliło to nie tylko na wyznaczenie mnożników LSF dla współrzędnych prymitywnych, które można wykorzystać w rutynowych aplikacjach, ale i na pełne tym razem porównanie metod ESFF i SQM. W przeciwieństwie do ESFF, wcześniejsze obliczenia SQM prowadziłem wykorzystując właśnie formalizm oparty na nadmiarowych prymitywnych współrzędnych wewnętrznych, więc klasyfikacja współrzędnych, choć bardzo zbliżona, nie była w obu metodach taka sama. Współczynniki PED wyrażone we współrzędnych prymitywnych okazały się lepiej odtwarzać udziały drgań lokalnych w drganiach normalnych cząsteczki niż te, dla współrzędnych naturalnych. Wynika

to z narzuconych z góry udziałów (wag) na współrzędne prymitywne tworzące daną współrzędną naturalną [7,9], które nie zmieniają się w trakcie obliczeń. Ta dodatkowa elastyczność w obliczeniach ESFF pozwoliła w obu przypadkach (tj. skalowania 11- i 9-parametrowego) na redukcję wartości RMS dla częstości skalowanych w porównaniu z formalizmem opartym na naturalnych współrzędnych wewnętrznych. Redukcja ta jest szczególnie widoczna w środkowym obszarze widmowym (nawet o więcej niż  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  w przypadku skalowania 11-parametrowego). Nowy formalizm jest więc szczególnie przydatny w obliczeniach na układach dużych, gdzie w ramach danego drgania normalnego często obserwuje się silne mieszanie się rozmaitych drgań lokalnych i często silną delokalizację drgań normalnych. Tym razem metoda ESFF wypadła jeszcze korzystniej względem SQM: wartości zarówno RMS, jak i ARPE w obliczeniach ESFF, które tym razem ściśle odpowiadają SQM, są mniejsze o odpowiednio  $0,3\text{--}0,4 \text{ cm}^{-1}$  i prawie  $0,1\%$ .

#### 4c.6. Rozszerzenie stosowalności metod skalowania i dalsze aplikacje

Wykorzystanie metod skalowania w spektroskopii wibracyjnej (i nie tylko; skalowaniu poddaje się również poprawki na zerową energię oscylacji molekuł i wkłady oscylacyjne do funkcji termodynamicznych) jest nader częste w badaniach prezentowanych na łamach literatury światowej. Chyba najlepiej rozwinięta jest najbardziej popularna technika jednoparametrowego skalowania częstości wprowadzona przez Pople'a [2], w przypadku której obliczenia można prowadzić na licznych poziomach chemii kwantowej (patrz np. [3c]). Do roku 2011 zastosowanie technik wieloparametrowego skalowania, zarówno ESFF, jak i SQM, ograniczało się zaledwie do kilku poziomów obliczeniowych. Mnożniki zależne są bowiem od poziomu teoretycznego (zdefiniowanego jako „metoda”/„baza funkcyjna”) wykorzystanego do wyznaczenia pól siłowych cząsteczek. Dostępne one były jedynie dla nielicznych metod (głównie DFT: BLYP i B3LYP) z małymi lub średniej wielkości bazami funkcyjnymi Pople'a. Wprawdzie ostatnio stosowalność metody SQM została nieco rozszerzona [12], ciągle jednak brakowało wyczerpującego opracowania połączonego z wnikliwą, szczegółową analizą podstawowych aspektów, np. dotyczących zalecanych procedur obliczeniowych. Poza tym, jeszcze do niedawna skalowanie wieloparametrowe można było przeprowadzać dla związków organicznych złożonych z atomów II okresu i atomu chloru. Choć w artykule z 2002 roku [13] obliczeniami SQM objęto cząsteczki zawierające atomy krzemu, fosforu i siarki, to jednak ponownie wykorzystano obecnie rzadko używane w skalowaniu współrzędne naturalne, małą jak na związki zawierające atomy III okresu bazę funkcyjną 6-31G\* i (w moim odczuciu) zbyt duży, a więc zbyt arbitralny zbiór

mnożników. Zasadnym wydało się więc rozszerzenie zakresu stosowalności metod ESFF i SQM bazujących na formalizmie nadmiarowych współrzędnych prymitywnych do cząsteczek zawierających atomy III okresu oraz ich przystosowanie do obliczeń na typowych wykorzystywanych obecnie poziomach obliczeniowej chemii kwantowej. Pierwszy z projektów (realizowany częściowo w ramach grantu 2, patrz Załącznik 3c pkt II-i), opisany w artykule [H8], podejmuje tematykę obliczeń dla związków zawierających atomy krzemu i siarki(II), drugi [H9], dotyczy kwestii utworzenia obszernej bazy mnożników ESFF i SQM przydatnych w rutynowych obliczeniach i zaleceń dotyczących wyboru metodologii obliczeń. Dodatkowo, pokazuję możliwości metody ESFF w pozyskiwaniu widm w podczerwieni układów tak złożonych jak polimery [H10].

#### **4c.6.1. Związki krzemu i siarki(II) [H8]**

Przeprowadziłem badania dla ośmiu związków krzemooorganicznych: tetraetoksylanu i jego funkcjonalizowanych pochodnych, z których kilka zawiera atomy siarki(II). Związki te wykorzystuje się w syntezie funkcjonalizowanych materiałów opartych na krzemionce; prace poświęcone tej tematyce prowadzone są również na Wydziale Chemii UMCS. Wybór tych właśnie układów nie był przypadkowy – w związku z częstymi przypadkami charakterystyki zsyntezowanych materiałów metodami spektroskopii oscylacyjnej (IR i Ramana) zasadnym wydaje się opracowanie stosownych narzędzi teoretycznych pomocnych przy ustalaniu ich struktury. Cząsteczki tych związków zawierają szereg nowych motywów strukturalnych; niektóre są licznie reprezentowane w ogólnej populacji motywów. W celu rozszerzenia populacji motywów zawierających atomy siarki, powyższy zbiór został uzupełniony zbiorem tzw. molekuł pomocniczych – małych molekuł zawierających atomy siarki(II), dla których znane są widma oscylacyjne [14]. Rozważane cząsteczki różnią się charakterem od tych z kalibracyjnego zbioru Bakera [6] – większość z nich może bowiem występować w postaci licznych konformerów, które w próbie makroskopowej współistnieją w równowadze termodynamicznej. Jak wykazałem, obliczanie mnożników może bazować na konformerach odpowiadających najniższym energiom. Uwzględnienie wyżej położonych konformerów może mieć jednak znaczenie przy opisie faktycznych kształtów pasm. Ponadto, ich widma zostały otrzymane dla związków w fazie ciekłej; jak już zaznaczyłem, należy spodziewać się dobrej przenoszalności mnożników z fazy gazowej do skondensowanej, o ile dotyczą one motywów strukturalnych wykazujących słabe oddziaływania międzycząsteczkowe.

Zdecydowałem się wykorzystać nowy formalizm skalowania ESFF (patrz rozdział 4c.5). Przeprowadziłem stosowne obliczenia: DFT/B3LYP, tym razem z wykorzystaniem

szeregu baz funkcyjnych typu 6-31xxx (VDZ) i 6-311xxx (VTZ), gdzie xxx=++G\*\*, +G\*\*, +G\*, G\*\*, G\* i G. W związku z obecnością pierwiastków III okresu szczególnie zasadnym wydaje się włączenie do obliczeń funkcji dyfuzyjnych. Z otrzymanych widm IR i Ramana rozważanych związków wybrałem pasma, które starannie przypisałem drganiom normalnym posługując się wstępnie skalowanymi częstościami i wyznaczonymi intensywnościami. W przypadku molekuł pomocniczych wybrałem na podstawie danych literaturowych [14] jedynie te pasma, które odpowiadały drganiom obejmującym nowe motywy strukturalne. W efekcie otrzymałem zbiór pasm przypisanych ponad 600 drganiom normalnym. Dodatkowo wyznaczyłem mnożniki ESFF i SQM odpowiadające rozważanym uprzednio typom współrzędnych wewnętrznych dla wszystkich dwunastu baz funkcyjnych w ramach formalizmu 9-parametrowego, wykonując obliczenia dla kalibracyjnego zbioru molekuł Bakera według procedury opracowanej uprzednio [H7]. Są to mnożniki zalecane; rozszerzyłem więc stosowalność obu technik na wykorzystywane obecnie typowe bazy w połączeniu z funkcjonałem B3LYP. W obliczeniach mnożników dla nowych motywów strukturalnych, „starym” nadałem wyznaczone wcześniej wartości. Jednakże w części obliczeń przeprowadziłem pełną optymalizację mnożników w celu sprawdzenia przenoszalności tych ustalanych.

Badania przeprowadzone w ramach testowego, 20-parametrowego skalowania ESFF wskazują, iż wzrost liczby atomów III okresu biorących udział w danym wiązaniu lub w kącie walencyjnym powoduje na ogół wzrost wartości mnożnika skalującego, przynajmniej w przypadku obliczeń na poziomie B3LYP. Może to mieć związek z błędami przy wyznaczaniu na tym poziomie geometrii równowagowych dla układów zawierających atomy III okresu. Faktycznie, badania przeprowadzone w ramach omawianego dalej artykułu [H9] wyraźnie wskazują na systematyczne zawyżanie długości wiązań CCl na tym poziomie; przypomnieć jednak należy, że procedury empirycznego skalowania mają na celu m.in. korektę błędów częstości wynikających z niedokładności w geometriach równowagowych przewidywanych na danym poziomie teorii. Wstępna analiza wyników sugerowała konieczność wprowadzenia pięciu nowych mnożników odpowiadających typom HY, XY, YY, XXY i XYX+YYX (Y oznacza tu atom III okresu) zachowując, lub jedynie nieznacznie zmieniając znaczenie wprowadzonych uprzednio. Na przykład do typu XXX dołączyłem współrzędne YYY, które z reguły ujawniają się w postaci niewielkich udziałów (<10%) w drganiach zdelokalizowanych odpowiadających pasmom w obszarze niskich częstości widm oscylacyjnych. W zasadzie wyniki ESFF sugerowały konieczność separacji typów odpowiadających płaskim

deformacjom z udziałem atomów ciężkich (tj. XXY, XYX i YYX), a nie łączenia ich w jeden typ, w związku z wyraźnie różnymi wartościami mnożników, które znalazłem dla nich w obliczeniach 20-parametrowych. Jednakże napotkałem tu poważne problemy ze zbieżnością procedury iteracyjnej SQM. Jak opisałem wcześniej, metoda ESFF jest od nich wolna; ujawniło to jej wyraźną przewagę nad metodą SQM. Chcąc jednak zachować pełną zgodność typów w obu metodach zdecydowałem się na użycie typu XXY i łącznego typu XYX+YYX, w którym to przypadku problemy ze zbieżnością w metodzie SQM nie pojawiały się.

Mnożniki znanych z wcześniejszych rozważań typów (patrz rozdziały 4c.4 i 4c.5) okazały się być dobrze przenoszalne do rozważanych tu cząsteczek – odchylenia mnożników reoptymalizowanych na bazie nowego zbioru częstości eksperymentalnych od wartości uzyskanych dla molekuł Bakera były porównywalne z wartościami ich standardowych odchyleń. Wyjątek stanowi mnożnik dla typu XXX, gdyż tu ponowna jego optymalizacja bazowała jedynie na kilku (w porównaniu z kilkudziesięcioma dla zbioru Bakera) drganiach „czystych”. W tym miejscu zaznaczam, iż odwołuję się do poprawionych wartości odchyleń, opublikowanych w artykule późniejszym [H9]; wskutek błędu przy ich wyznaczaniu w badaniach prowadzonych uprzednio [H4], obliczenia należało powtórzyć (nie zmieniło to jednak zasadniczo wniosków zamieszczonych w pracy [H4]). Ostatecznie, dla typów XX, XY i YY obserwuje się wyraźny wzrost wartości mnożników ESFF i SQM w podanej tu kolejności. W przypadku płaskich deformacji mnożniki ESFF dla typów XXX i XXY mają zbliżone wartości; typ obejmujący łącznie XYX i YYX ma mnożnik wyraźnie większy. Mniej systematyczne zachowanie obserwuje się w przypadku metody SQM.

Omówione powyżej wyniki dotyczyły obliczeń w największej bazie 6-311++G\*\*. Wydaje się, iż powinna ona dać w efekcie częstości najdokładniejsze spośród wszystkich rozważanych. Nieco lepiej wypada jednak mniejsza baza 6-311+G\*\*, dla której otrzymana wartość RMS jest poniżej  $9 \text{ cm}^{-1}$ . Jak można się spodziewać, wyniki ulegają pogorszeniu wraz z obniżaniem jakości bazy funkcyjnej, a w przypadku najmniejszej z nich, tj. bazy 6-311G pozbawionej zarówno funkcji polaryzacyjnych, jak i dyfuzyjnych, RMS przekroczył wartość  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Ewidentnie w przypadku baz typu VTZ kluczowe znaczenie mają funkcje polaryzacyjne przypisane atomom wodoru: przy przejściu od 6-311+G\* do 6-311G\*\* obserwuje się wyraźnie obniżenie wartości RMS. Nieco odmiennie zachowanie widoczne jest w przypadku baz typu VDZ (które są wyraźnie gorsze niż odpowiadające im bazy VTZ) – tu dyfuzyjne funkcje przypisane atomom cięższym są bardziej istotne niż funkcje polaryzacyjne dla wodoru, a wyniki uzyskane dla baz 6-31++G\*\* i 6-31+G\*\* są niemal identyczne.

W powyższym omówieniu dla baz VTZ opierałem się na wynikach uzyskanych metodą ESFF. Wyników SQM nie podałem w związku z wykrytą, drugą już ułomnością metody. Otóż, w miarę pogarszania się jakości baz typu VTZ zaobserwowałem sukcesywny wzrost wartości mnożnika przypisanego drganiu rozciągającemu YY, który w bazie 6-311G\* przyjął wartość powyżej 1,6, na rzecz innego, który był wyraźnie mniejszy niż 0; nawet dla bazy 6-311++G\*\* jest on większy niż 1,3, pomimo rozsądnych wartości częstości skalowanych (choć gorszych od ESFF). Wyraźnie większe od jedności wartości mnożników dla pól siłowych cząsteczek złożonych m.in. z atomów III okresu znaleziono uprzednio [13]. Jednakże podstawową ideą metod skalowania jest wykorzystywanie mnożników stosunkowo bliskich jedności; takie zaś są mnożniki ESFF niezależnie od bazy. Tak więc, wnioski na temat efektywnych (skalowanych) pól siłowych w metodzie SQM, dla których jeden lub więcej mnożników wyraźnie odbiega od jedności, mogą być błędne. Zaznaczam, że optymalizacja mnożników SQM bazowała na tym samym zbiorze częstości eksperymentalnych i na identycznej klasyfikacji współrzędnych wewnętrznych co ESFF. Możliwe przyczyny takiego zachowania omówiłem w artykule [H8]. Bez względu jednak na przyczynę wydaje się, iż metoda ESFF jest bardziej stabilna niż SQM, zwłaszcza w obliczeniach dla układów gdzie obserwuje się silne sprzężenie drgań lokalnych.

#### **4c.6.2. Baza mnożników, zależności i zalecenia [H9]**

Artykuł [H9] jest wielowątkowy i, prawdę powiedziawszy, nie zawiera odpowiedzi na wszystkie pytania, które można by zadać analizując przedstawione w nim wyniki. Utworzyłem bowiem obszerną bazę mnożników do skalowania wieloparametrowego (ESFF i SQM), która udostępniona jest w plikach dołączonych do artykułu (*Supporting Information*), a następnie wnikliwej analizie poddałem wybrane, w moim odczuciu najważniejsze zagadnienia. Tak więc, wyznaczyłem mnożniki dla 26 typowych funkcjonałów gęstości w 14 typowych bazach funkcyjnych. W szczególności, poza bazami Pople'a (jak wyżej, z wyjątkiem baz najmniejszych, tj. 6-311G i 6-31G), wykorzystałem bazy Dunninga: cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ. Daje to, razem z przeprowadzonymi dodatkowo obliczeniami MP2 we wszystkich rozważanych bazach Dunninga oraz największych Pople'a (6-311++G\*\* i 6-31++G\*\*; wymagania MP2, czy też innych skorelowanych metod *ab initio* względem bazy funkcyjnej są wyższe niż DFT w związku z koniecznością właściwego opisu orbitali korelujących, a nie tylko samej gęstości elektronowej), łączną liczbę 370 typowych poziomów obliczeniowych i 1480 zestawów mnożników, tj. mnożników ESFF i SQM dla skalowania 11- i 9-parametrowego. Obliczenia prowadziłem dla kalibracyjnego zbioru

molekuł Bakera, który jest niejako standardowym dla cząsteczek zbudowanych z atomów II okresu i atomów chloru. Takie postępowanie miało na celu pozostanie w możliwie najlepszej zgodności z wynikami dostępnymi już na łamach literatury. Jednocześnie nadmieniam, iż uzyskane przeze mnie mnożniki są zgodne z wyznaczonymi wcześniej [12] dla niektórych funkcjonałów. Autorzy zaprezentowali tam obliczenia SQM na ośmiu poziomach obliczeniowych (dla czterech funkcjonałów gęstości, spośród których ja rozważyłem trzy, w dwóch bazach również przeze mnie użytych), wykorzystując jednak inny kalibracyjny zbiór molekuł. Większość mnożników wspólnych w obliczeniach moich [H9] i wcześniejszych [12] różni się tylko nieznacznie: typowy błąd względny jest wyraźnie niższy niż 1% (często na poziomie 0,1–0,2%). Jedyne dla mnożników odpowiadających typom mniej licznie reprezentowanym w zbiorze częstości eksperymentalnych, lub tym odpowiadającym typom łączonym, tu: XCl+XS [12] vs. CCl [H9], zaobserwowałem nieco większe rozbieżności.

Ręczne operowanie tak wielką liczbą danych jest praktycznie niemożliwe. Wymagane więc było zarówno odpowiednie zautomatyzowanie samych obliczeń i późniejszego wnioskowania na temat poprawności ich przebiegu i wyników końcowych, jak i napisanie odpowiednich procedur usprawniających opracowanie wyników (np. przeszukiwanie plików wynikowych, automatyczne generowanie plików wejściowych do programów ESFF i SQM itd.). Spośród projektów przeze mnie realizowanych ten wymagał największego nakładu pracy. Najważniejsze wnioski płynące z obliczeń są następujące.

1. Wykazałem, iż kalibracyjny zbiór molekuł Bakera jest kompatybilny z tym, używanym przy wyznaczaniu pojedynczego mnożnika skalującego harmoniczne częstości drgań [3c]. Program ESFF mojego autorstwa umożliwia prowadzenie takich obliczeń poprzez zadanie tylko jednego typu współrzędnych wewnętrznych. Wartości uzyskanych w ten sposób, pojedynczych mnożników częstości dla kilku wybranych poziomów obliczeniowych nieznacznie tylko różniły się od tych, uzyskanych uprzednio.
2. Dokonałem klasyfikacji funkcjonałów gęstości względem ich przydatności w obliczeniach zorientowanych na wyznaczanie widm oscylacyjnych metodami wieloparametrowego skalowania. Szczególnie zalecane są: B3LYP (bezdyskusyjny lider w ogólnym rankingu), B3PW91 (wicelider), B97-2 (trzecie miejsce) i dalej: B97, B97-1 oraz O3LYP (w sumie 6 funkcjonałów). Wykorzystanie ich w obliczeniach przy użyciu baz wysokiej lub średniej jakości prowadzi najczęściej do wartości RMS dla wszystkich 660 częstości poniżej  $12\text{ cm}^{-1}$ , a często (wyraźnie) poniżej  $11\text{ cm}^{-1}$ . Istnieje szeroka gama funkcjonałów, które mogą okazać się przydatne w interpretacji widm oscylacyjnych – mając do dyspozycji

poła siłowe uzyskane przy okazji prowadzenia innych badań (np. nad mechanizmami i efektami energetycznymi reakcji) można śmiało pokusić się o przypisanie pasm na widmach eksperymentalnych. Tu jednak wykorzystanie małych baz funkcyjnych nie jest zalecane. Nie powinno się natomiast wyciągać daleko idących wniosków wykorzystując funkcjonały nie zawierające członu korelacyjnego (HFB, HFS i OPTX).

3. Porównałem metody ESFF i SQM. Statystycznie, metoda ESFF wypada wyraźnie korzystniej niż SQM – w większości przypadków ( $524 \div 207$ ) wartości RMS dla ESFF są niższe niż dla SQM. Metoda SQM przewiduje nieco lepiej częstości drgań rozciągających XH (być może nawet przypadkowo, w związku ze wspomnianymi już w rozdziale 4c.4 komplikacjami wynikającymi z rezonansu Fermiego). W obszarze wysokich częstości, nawet niewielki wzrost błędu względnego w metodzie ESFF przekłada się na wyraźne podwyższanie wartości RMS, co kompensowane jest jednak poprzez lepszy opis drgań w środkowym obszarze widmowym. Widać to wyraźnie porównując wartości ARPE, w którym to teście ESFF wypada jeszcze korzystniej ( $602 \div 92$ ). Podobne statystyki obserwuje się dla sześciu zalecanych funkcjonałów.
4. Porównałem wyniki obliczeń 11- i 9-parametrowych w środkowym obszarze widmowym ( $500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ), tj. tam, gdzie skalowanie 9-parametrowe powinno zapewnić bardziej adekwatny opis. Biorąc pod uwagę wszystkie poziomy obliczeniowe zaznacza się tylko nieznaczna przewaga skalowania 9-parametrowego (w  $380 \div 347$  przypadkach). Jednakże dla omówionych wyżej, sześciu zalecanych funkcjonałów, statystycznie zaznacza się wyraźna poprawa jakości skalowanych częstości w rozważanym zakresie: w 128 przypadkach skalowanie 9-parametrowe wykazuje mniejszą wartość RMS, zaś 11-parametrowe – jedynie w 40, z czego aż w  $47 \div 1$  przypadkach RMS jest niższe o nie mniej niż  $0,5\text{ cm}^{-1}$  na korzyść techniki 9-parametrowej. Jest to zgodne z moimi wcześniejszymi przewidywaniami. Mniej systematyczne błędy w polach siłowych wyznaczonych dla mniej dokładnych poziomów obliczeniowych przekładają się na przypadkowe błędy skalowanych częstości; tu, rodzaj skalowania jest mniej istotny. Jednocześnie należy zauważyć, że skalowanie 9-parametrowe odpowiada na ogół wyższym wartościom RMS wyznaczonym w całym zakresie częstości. Nie powinno to dziwić; im mniej parametrów (zwłaszcza tych, opisujących obszar wysokich częstości), tym gorsze dopasowanie częstości można uzyskać.
5. Podałem krytycznej ocenie przydatność stosowanych baz funkcyjnych w obliczeniach częstości skalowanych. Analizę oparłem na wynikach uzyskanych dla trzech

funkcjonałów: B3LYP, BLYP i HFB, dla których obserwuje się pogarszanie jakości wyników w podanej tu kolejności. Są one reprezentatywne; tendencje otrzymane dla pozostałych są na ogół analogiczne. Ze wszystkich rozważanych baz Pople'a najlepsze wyniki uzyskuje się dla 6-311+G\*\* i 6-31+G\*\*, prawdopodobnie wskutek kompensacji błędów wynikających z jednej strony z ograniczenia bazy funkcyjnej, a z drugiej – z systematycznego nieuwzględniania części efektów korelacji elektronowej. Zbadałem również wpływ funkcji odpowiadających wyższym wartościom momentu pędu (tj. funkcji  $d$  na atomach wodoru oraz  $f$  na atomach II okresu i atomie chloru) dla baz Pople'a, wykonując obliczenia B3LYP w bazie 6-311++G(3df,3dp). Okazały się one prowadzić do znacząco gorszych pól siłowych (przy jednoczesnym, ponad pięciokrotnym wydłużeniu czasu obliczeń). Spostrzeżenie to dotyczy zarówno skalowania ESFF, jak i SQM w obu formalizmach. Takie zachowanie jest inne niż to obserwowane dla jednoparametrowego skalowania częstości. Tam mnożnik i wartość RMS wykazywały zbieżność do pewnych stałych wartości wraz z rozszerzaniem bazy funkcyjnej [3c].

Najlepsze wyniki uzyskuje się najczęściej w bazie Dunninga aug-cc-pVTZ. Tu ewidentnie wpływ funkcji  $f$  jest znaczący; częstości skalowane odpowiadają niższym wartościom RMS niż te uzyskane w bazie aug-cc-pVDZ. Jednakże zysk względem najlepszych baz Pople'a wynikający z obniżenia wartości RMS związany jest ze znaczącym, nawet dwudziestokrotnym wydłużeniem czasu obliczeń. Baza cc-pVTZ nie zawierająca funkcji dyfuzyjnych, choć wyraźnie „tańsza” niż jej „powiększony” (ang. *augmented*) odpowiednik, nadal wymaga około trzykrotnie dłuższego czasu obliczeń w porównaniu z bazą 6-311+G\*\*, dając jednocześnie wyraźnie wyższe wartości RMS w zdecydowanej większości przypadków. Moim zaleceniem jest więc wykorzystywanie w obliczeniach zorientowanych na wyznaczenie widm oscylacyjnych baz Pople'a włączających funkcje polaryzacyjne i powiększonych o funkcje dyfuzyjne. Dają one możliwie optymalny stosunek nakładu pracy numerycznej do jakości uzyskanych wyników. Dla układów o większych rozmiarach można nieco zredukować wymiar bazy, należy się jednak liczyć ze stopniowym pogarszaniem jakości wyników.

6. Przeprowadziłem wnikliwą analizę zależności między jakością obliczanych pól siłowych cząsteczek, a jakością geometrii równowagowych przewidywanych na danym poziomie teoretycznym. Jak wiadomo, efekt geometryczny jest bardzo istotny; na przykład wiązania wyznaczone metodą HF są zbyt krótkie i, w konsekwencji, zbyt silne, co prowadzi do wyraźnie zawyżonych częstości drgań (nawet częstości drgań harmoniczných, jeśli są

dostępne na drodze eksperymentu). Jednocześnie znane są przypadki metod (np. MP2), które niewłaściwie oddają krzywiznę hiperpowierzchni energii potencjalnej (a więc i pole siłowe cząsteczki) pomimo dokładnej lokalizacji samego minimum. W świetle zróżnicowania wartości RMS dla różnych funkcjonałów gęstości, zasadnym wydało się zbadanie czynników wpływających na tę różnorodność.

Wyznażyłem więc diagram korelacyjny między błędem (w sensie statystycznym) dla skalowanych częstości, a błędem dla obliczonych parametrów geometrycznych rozważanych cząsteczek. Wartość RMS jest właściwym estymatorem błędu dla częstości. Dla parametrów geometrycznych, obejmujących długości wiązań i wartości kątów, bardziej zasadnym wydaje się wykorzystanie ARPE. Problem stanowi jednak właściwy wybór punktu odniesienia. Eksperymentalne geometrie równowagowe uzyskane na drodze ekstrapolacji dostępne są dla najmniejszych cząsteczek. Dla większości cząsteczek ze zbioru Bakera znane są jedynie geometrie określane jako  $r_s$  lub  $r_g$ ; z oczywistych powodów mogą one odbiegać od wartości równowagowych. Wykorzystałem je więc we wstępnej analizie, jednakże ostateczne wnioski płyną z diagramu otrzymanego przy użyciu ARPE dla długości wiązań, kątów walencyjnych i torsyjnych (większych od  $30^\circ$ ) obliczonego względem parametrów teoretycznych otrzymanych na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ. Te bowiem, wyznaczyłem spójnie dla wszystkich molekuł kalibracyjnego zbioru Bakera. Jak wykazano na przykładzie szeregu małych molekuł [15] geometrie równowagowe, które przewiduje metoda MP2 z odpowiednio dużą bazą funkcyjną są dokładne; niewiele odbiegają one od nadzwyczaj dokładnych geometrii CCSD(T). Błąd względem CCSD(T), wyznaczony przeze mnie dla parametrów geometrycznych tych samych cząsteczek co w artykule [15] przy użyciu funkcjonału B3LYP, był wyraźnie większy niż dla MP2. Uzasadnionym więc było wykorzystanie tych najdokładniejszych jako punktu odniesienia. Zaobserwowałem wzrost wartości RMS wraz ze wzrostem ARPE. Sześć zalecanych funkcjonałów (patrz punkt 2) przewiduje dokładne geometrie i częstości. Dla pozostałych, trend jest wyraźnie liniowy, choć rozrzut wartości RMS wokół linii trendu dochodzi miejscami do  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  przy niektórych wartościach ARPE. Na przykład dla funkcjonałów WAH, PW91, OVWN5, OLYP, OP86 i OPW91 błąd dla wyznaczonej geometrii jest zbliżony, jednakże obserwuje się wzrost wartości RMS o ponad  $2,3 \text{ cm}^{-1}$  w podanej wyżej kolejności. Dowodzi to, że znacznemu pogorszeniu ulega opis krzywizny przybliżonej energii cząsteczki względem parametrów geometrycznych, przy porównywalnym (i w miarę poprawnym) odtwarzaniu lokalizacji

samego minimum. Podany opis dotyczył bazy 6-311++G\*\*, jednakże podobną analizę przeprowadziłem dla najmniejszej z rozważanych baz, a mianowicie 6-31G\*. Przebieg diagramu był podobny. Zasadniczo punkty zostały przesunięte w kierunku większych (o  $1,5\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ ) wartości RMS. Pokazuje to znaczny wpływ bazy na pola siłowe wyznaczone na poziomie DFT. Jednocześnie wpływ na lokalizację samego minimum jest mniejszy.

7. Wykazałem, iż nieco nietypowe zachowanie się mnożnika przypisanego do typu CCl w obliczeniach B3LYP (wartość większa od 1), jest właśnie konsekwencją omawianego wyżej efektu geometrycznego. Jako parametru diagnostycznego użyłem średniej długości wiązań CCl w czterech cząsteczkach z kalibracyjnego zbioru Bakera, w związku z niewielkim zróżnicowaniem indywidualnych długości dla poszczególnych molekuł. Takie parametry wyznaczyłem zarówno dla wszystkich funkcjonałów, jak i dla metody MP2 we wszystkich bazach funkcyjnych. Ostatnie z wymienionych są wyraźnie niższe niż te, otrzymane dla funkcjonału B3LYP (o  $0,01\text{--}0,02\text{ \AA}$ , w zależności od bazy). Dodatkowo, wartości mnożników ESFF i SQM przyjęły wartości mniejsze od jedności. Następnie skorelowałem wyznaczone mnożniki ze średnimi długościami wiązań CCl dla różnych funkcjonałów w wybranych bazach funkcyjnych. Zależności dla ESFF i SQM okazały się prawie liniowe. Ponadto, przecinają się przy długości wiązania około  $1,73\text{ \AA}$ , gdzie oba mnożniki są bliskie jedności. Ostatni efekt nie powinien dziwić w przypadku drgań zlokalizowanych (a do takich zalicza się drgania rozciągające CCl, przynajmniej w rozważanych molekułach) w związku z obowiązującą zależnością  $\nu_0 \sim (f/\mu)^{1/2}$ .
8. Poddałem analizie wyniki uzyskiwane na poziomie MP2. Metodę tę stosuje się coraz częściej do układów o średniej wielkości. Znana jest z tego, iż poprawnie opisuje geometrie równowagowe cząsteczek, jak również efekty energetyczne (zwłaszcza oddziaływania natury dyspersyjnej, których nie można poprawnie odtworzyć za pomocą większości funkcjonałów gęstości). Jednakże pola siłowe wyznaczone na poziomie MP2 nie są imponujące; częstości skalowane z wykorzystaniem pojedynczego mnożnika wykazują RMS porównywalny z tym, uzyskanym dla najprostszej metody *ab initio*, jaką jest HF [3c]. Zrodziło się więc pytanie, czy wykorzystanie wieloparametrowych metod skalowania przyniesie znaczącą poprawę jakości częstości MP2, które można wyznaczyć przy okazji prowadzenia badań innej natury (np. nad efektami energetycznymi). Niestety, tu odpowiedź okazała się negatywna. Uzyskiwane wartości RMS okazywały się być wyższe niż w przypadku najmniej dokładnych funkcjonałów, zwłaszcza w bazach Pople'a. Wprawdzie dla baz Dunninga uzyskałem poprawę wyników (co zgodne jest ze

wspomnianym już spostrzeżeniem dotyczącym się wysokich wymagań metody MP2 (odnośnie jakości bazy), ciągle jednak wartości RMS są około dwukrotnie wyższe niż w przypadku np. zalecanego poziomu B3LYP/6-311+G\*\*.

9. Na koniec wyznaczyłem statystyczne niepewności (odchylenia standardowe, SD) dla mnożników ESFF i ich zależności od jakości otrzymywanych pól siłowych. Przy okazji, obliczenia te ujawniły pewien błąd w pracy poprzedniej [H4], który poprawiłem. Na wartość niepewności statystycznej wpływa nie tylko jakość pól siłowych, ale i liczebność próby (której miarą jest, ogólnie rzecz biorąc, liczba drgań normalnych, na podstawie których optymalizowana jest wartość danego mnożnika). Wynika stąd wielce zróżnicowany charakter wartości SD. Te, dla mnożników opisujących drgania najliczniej reprezentowane w zbiorze częstości eksperymentalnych (np. XX, CH, XXH itd.) i dla najwyższej jakości pól siłowych, są rzędu  $10^{-3}$ , czyli o rząd wielkości mniejsze niż w przypadku jednoparametrowego skalowania częstości [16]. Zaobserwowałem również zwiększanie się wartości SD dla mnożników wraz z pogarszaniem się jakości pól siłowych, co prawdopodobnie wynika ze zwiększania się rozrzutu odstępstw częstości harmoniczych od obserwowanych dla drgań danego typu. Jednocześnie podałem prostą zależność pozwalającą oszacować wartości SD dla danego mnożnika przy przejściu od jednego do drugiego poziomu obliczeniowego.

#### ***4c.6.3. Widma w podczerwieni polimerów [H10]***

Ostatni artykuł monotematycznego cyklu habilitacyjnego [H10] poświęcony jest wykorzystaniu metody ESFF w pozyskiwaniu widm w podczerwieni układów tak złożonych jak polimery. W związku z nieustającym postępem w dziedzinie techniki komputerowej i opracowywaniu nowych, bardziej efektywnych algorytmów, coraz więcej uwagi poświęca się wykonywaniu dokładnych obliczeń dla układów dużych, powiedzmy kilkuset atomowych. Ciągle jednak wąskim gardłem przy wyznaczaniu widm oscylacyjnych pozostaje obliczenie dokładnych pól siłowych, z których można racjonalnie wnioskować o częstościach drgań normalnych cząsteczki. Zaznaczam, iż w tym miejscu mowa jest o polach harmoniczych; wyznaczenie wyższych niż drugie pochodnych energii całkowitej cząsteczki względem wychyleń atomów, które można wykorzystać w ramach np. rachunku zaburzeń do wyznaczenia częstości anharmonicznych jest, póki co, ograniczone do układów o stosunkowo niewielkich rozmiarach.

Wiele miejsca na łamach literatury światowej poświęcono adaptacji metody WDC do obliczeń na układach o znacznych rozmiarach. W ostatnim czasie popularną stała się metoda

CTTM (ang. *Cartesian Tensor Transfer Method*) [17], mająca zastosowanie do układów, w których pewne motywy strukturalne regularnie powtarzają się wzdłuż łańcucha (tak jak w polimerach; jednak do tej pory zastosowania metody CTTM ograniczały się jedynie do biomolekuł). Polega ona na wyznaczeniu kartezyjskich tensorów (w tym kartezyjskich stałych siłowych) dla pewnego małego fragmentu makrocząsteczki, a następnie wykorzystaniu związków transformacyjnych obowiązujących przy obrocie układu współrzędnych w celu przeniesienia ich na inne atomy. W ten sposób „powiela się” pola siłowe, symulując makroukład. Znane są również metody pozwalające przewidywać dokładne częstości harmoniczne dla wybranych drgań bez konieczności wyznaczenia macierzy stałych siłowych, a więc mające zastosowanie do układów naprawdę dużych (tzw. *Mode-Tracking* [18] i *Intensity-Tracking* [19]). Zalety i wady wyżej wymienionych metod krótko opisałem w omawianym tu artykule [H10], w którym zaproponowałem znacznie prostszą, alternatywną metodę przydatną przy interpretacji widm polimerów (a nawet ogólnie – związków wielkocząsteczkowych).

Metoda ta polega na wykonaniu obliczeń częstości drgań harmonicznym dla średniej wielkości fragmentów – oligomerów złożonych z kilku do kilkunastu merów, w połączeniu ze skalowaniem oraz odpowiednią symulacją kształtów pasm. W przypadku uzyskania wysokiej zgodności widma obliczonego i eksperymentalnego, rozważane fragmenty nazwane są reprezentatywnymi, a ich drgania stanowią dobre przybliżenie tych faktycznie występujących w molekuale. Przypisanie pasm na widmie konkretnym drganiom normalnym nie stwarza na ogół problemów. Wykorzystanie zaproponowanej procedury nie wymaga stosowania dodatkowego oprogramowania (do już posiadanego, standardowego oprogramowania do obliczeń kwantowochemicznych). Widma symulowane uzyskuje się stosunkowo szybko [20] biorąc pod uwagę współczesne możliwości sprzętowe typowych jednostek badawczych, w szerokim przedziale częstości (w przeciwieństwie do metodologii typu „tracking”) i – co bardzo ważne – również dla układów wysoce nieregularnych (w przeciwieństwie do CTTM; stosowny przykład również został pokazany w artykule). Ponadto istnieje możliwość wykorzystania istniejących już technik skalowania bez dodatkowych adaptacji gdyż, jak wykazałem, istniejące mnożniki są dobrze przenoszalne nawet do polimerów. Techniki skalowania można próbować wykorzystać w połączeniu z metodą CTTM; wydaje się jednak, iż najpierw wskazane jest wnikliwe sprawdzenie przenoszalności mnożników (tak ESFF, jak i SQM) do układów opisywanych przybliżonymi polami siłowymi.

Artykuł [H10] podejmuje istotne aspekty metodologiczne prowadzenia takich obliczeń. W szczególności koncentruję się nad problemem wyboru fragmentów, które potencjalnie mogą być reprezentatywnymi dla danego polimeru. Dotyczy to m. in. sposobu „przerywania” makrocząsteczki w celu stworzenia oligomeru oraz zaleceń względem samej optymalizacji ich geometrii (co uzasadniam w krótkich rozważaniach termodynamicznych). Podaję również wytyczne dla symulacji widm w podczerwieni, które z dobrym przybliżeniem pozwalają odtworzyć obecność ogromnej liczby analogicznych, lecz nie w pełni równoważnych spektroskopowo fragmentów w makromolekule (nie uwzględnionych w obliczeniach na fragmentach o ograniczonych rozmiarach). Właściwość ta, jak również fakt sprzężenia (prawie) zdegenerowanych drgań lokalnych, niejednokrotnie prowadzi do wzrostu szerokości połówkowych pasm w porównaniu z analogicznymi dla monomerów.

Procedurę wykorzystałem do symulacji widm w podczerwieni trzech polimerów: polimetakrylanu metylu (PMMA), polioctanu winylu (PVAc) i polioctanu izopropylenu (PIPAc). Najszerzej traktuję PMMA – polimer najczęściej do tej pory badany (patrz [21] i prace tam cytowane). Pomimo obszernej literatury na jego temat (nawet ostatnio ukazały się kolejne badania [21a,21b]) istnieją liczne wątpliwości na temat przypisania pasm na jego widmie w podczerwieni drganiom normalnym. Szczególnie kontrowersyjny jest obszar 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$ , w którym ujawniają się intensywne pasma o niewyjaśnionym do końca pochodzeniu. W badaniach posłużyłem się trzema fragmentami złożonymi z siedmiu merów, z czego dwa łącznie (typu „głowa do ogona”) okazały się być reprezentatywne. Trzeci (tym razem typu „głowa do głowy”) wykazywał symulowane widmo zupełnie odmienne od eksperymentalnego – udział tego typu struktur w materiale końcowym jest więc prawdopodobnie marginalny, pomimo nieznacznie tylko wyższej energii całkowitej wyznaczonej dla tego fragmentu. Pozostałe szczegóły dotyczące wyboru fragmentów i symulacji widm opisuję w omawianym tu artykule. Podstawowe wnioski płynące z przedstawionych w pracy obliczeń są następujące.

1. Uzyskałem dobrą zgodność widm symulowanych i eksperymentalnych. Wszystkie główne i większość mniej istotnych cech widocznych na widmie eksperymentalnym została dobrze odtworzona. Dotyczy to tak położenia maksimów pasm, jak i ich względnych intensywności. Pewne niezgodności w kształtach pasm (np. zbyt duża odległość między maksimami) mają charakter jakościowy i wynikają z przybliżeń stosowanych w procedurze obliczeniowej.

2. Potwierdziłem, tym razem na drodze obliczeń, iż pasma na widmie w podczerwieni odpowiadają drganiom silnie zdelokalizowanym, co jest zgodne z najnowszymi wnioskami/spekulacjami płynącymi z analizy widm eksperymentalnych, w tym widm polimerów częściowo lub całkowicie deuterowanych [21b]. Przy okazji podważyłem wcześniejsze ustalenia, np. dotyczące się przypisania niektórych pasm konfiguracjom *cis* lub *trans* grup estrowych [21d].
3. Przypisałem poszczególne pasma na widmie drganiom normalnym. Jednakże przy silnej delokalizacji drgań, wkłady (współczynniki PED) pochodzące od drgań związanych z pojedynczym merem najczęściej przyjmują niewielkie wartości. Natomiast ich sumy po wszystkich współrzędnych należących do danego typu są stosunkowo duże. Właśnie taki opis drgań w makrocząsteczce został podany.
4. Wyznaczyłem teoretyczne widma częściowo i całkowicie deuterowanego PMMA oraz przypisałem poszczególne pasma drganiom normalnym. Ponadto wyjaśniłem przyczyny zaniku rozszczepienia niektórych pasm. Wyniki te są zgodne z eksperymentalną obserwacją (z małym wyjątkiem, sugerującym nieumyślny błąd w pracy wcześniejszej [21b]).

Symulowane widma pozostałych dwóch polimerów wykazują również bardzo dobrą zgodność z eksperymentalnymi. Ponadto wykazałem, iż w przypadkach prostych, takich jak PVAc, techniki jednoparametrowego skalowania mogą okazać się przydatne dla wnioskowania na temat widm IR polimerów. Należy się jednak liczyć z wyraźnym (tu, min. dwukrotnym) wzrostem wartości RMS dla pasm w porównaniu z technikami wieloparametrowymi, co może mieć znaczenie przy wnioskowaniu na temat pewnych subtelnych efektów.

Na zakończenie wykonałem obliczenia dla układu wysoce nieregularnego, jakim jest krzemionka funkcjonalizowana grupami winylowymi. O obecności grup funkcyjnych w nowo syntezowanych materiałach często wnioskuje się właśnie na podstawie ich widm w podczerwieni. Problem zaczyna się wówczas, gdy słabe pasma odpowiadające szukanym drganiom grupowym znajdują się w zakresach odpowiadających silnej absorpcji związanej np. z drganiami szkieletu makromolekuły (tu, drganiami rozciągającymi szkieletu Si–O–Si). Wstępna interpretacja, którą prowadziłem uprzednio ([C6], patrz Załącznik 3a pkt II-a), miała mocno intuicyjny charakter. Obecne symulacje w pełni potwierdziły ich słuszność.

#### 4c.7. Uwagi końcowe

Metoda ESFF wieloparametrowego skalowania częstości drgań harmoniczych [H1,H7], którą zaproponowałem i zwięźle opisałem, ma szereg zalet w porównaniu z istniejącymi już, znanymi i uznanymi metodami.

1. Jest efektywna (co zostało potwierdzone w każdym z omawianych artykułów); w sensie statystycznym przewyższa nawet metodę SQM w odniesieniu do uzyskiwanych częstości drgań [H9]. Mnożniki dla drgań lokalnych (LSF) wykazują dobrą przenoszalność między cząsteczkami, nawet nieco lepszą niż w przypadku SQM.
2. Jest prosta w użyciu [H5]; niektóre aplikacje można wykonywać „ręcznie”, tj. bez konieczności zakupu dodatkowego oprogramowania. Wystarczy jedynie znać rozkład energii cząsteczki na wkłady pochodzące od drgań lokalnych i wyznaczone uprzednio mnożniki LSF. Te ostatnie dostępne są w chwili obecnej w szerokim asortymencie [H9]. Ponadto optymalizację mnożników również można przeprowadzić wykorzystując typowe programy statystyczne (np. Excel), choć stosowne, komercyjne oprogramowanie z pewnością usprawniłoby procedurę obliczeniową.
3. Jest numerycznie stabilna przy optymalizacji mnożników [H8] w przeciwieństwie do metody SQM, która czasami zawodzi. Ponadto nie wymaga stosowania iteracyjnych procedur poszukiwania rozwiązań. Problemy te wydają się szczególnie istotne w potencjalnych zastosowaniach obejmujących cząsteczki, w skład których wchodzi atomy okresu trzeciego (i wyższych).
4. Metoda ESFF zdecydowanie bardziej niż SQM nadaje się do opisu układów wielkocząsteczkowych. Nie mam tu jednak na myśli badań przedstawionych w artykule [H10]; wykorzystując zaprezentowaną tam metodologię prowadzenia obliczeń można z powodzeniem stosować skalowanie pól siłowych obliczonych dla reprezentatywnych fragmentów metodą SQM. Jednakże przy próbach dokładnego opisu układów naprawdę wielkich w ograniczonym zakresie widmowym na poziomach procedur mode-tracking [18] i/lub intensity-tracking [19], wykorzystanie SQM jest niemożliwe, z uwagi na wyznaczenie samych częstości i drgań normalnych (wektorów własnych), a nie pól siłowych. Skalowanie ESFF jest tu natomiast możliwe. Wprawdzie w definicji mnożników PED występują stałe siłowe [8], to jednak problem ten można wyeliminować wykorzystując tzw. procedurę ESFF2 [H7], w której udziały drgań lokalnych w danym drganiu normalnym wyznacza się na podstawie samych amplitud wychyleń atomów z

pozycji równowagowych. Procedura ta okazała się być równie efektywna co oryginalna. Badania nad połączeniem metod „tracking” i ESFF zostaną wkrótce przeprowadzone.

Podstawowym zarzutem w odniesieniu do metody ESFF, podobnie jak do każdej metody skalowania częstości (skalowanie jednoparametrowe Pople’a [2,3], czy też metoda WLS, ang. *Wavenumber Linear Scaling* [22]) jest brak spójności pomiędzy częstościami a polem siłowym cząsteczki. Spójność ta występuje w metodzie SQM, gdyż częstości uzyskuje się ze skalowanych (efektywnych) pól siłowych. Ma to przewagę wówczas, gdy – poza uzyskaniem częstości drgań – wymagana jest dalsza analiza samych pól siłowych. Brak spójności w przypadku skalowania częstości w moim odczuciu nie wydaje się jednak nadzwyczaj istotnym mankamentem. Oczywiście, transformacja  $\omega \rightarrow \mathbf{F}, \alpha$  nie jest zdefiniowana (patrz odwrotne zagadnienie spektroskopowe) w przeciwieństwie do odwrotnej, tj.  $\mathbf{F} \rightarrow \omega, \alpha$ ; nie można więc jednoznacznie określić pól siłowych odpowiadających częstościom skalowanym. Wydaje się jednak, iż problem ten można ominąć w następujący sposób. Otóż, po znalezieniu częstości skalowanych metodą ESFF,  $\omega^{(\text{skal})}$ , po uprzednim rozwiązaniu układu równań WDC  $\mathbf{F}\alpha = \mathbf{G}^{-1}\alpha\omega^2$ , można wyznaczyć odpowiadające im, efektywne pola siłowe według równania

$$\mathbf{F}^{(\text{ef})} = \mathbf{G}^{-1}\alpha(\omega^{(\text{skal})})^2\alpha^{-1} \quad (7)$$

wykorzystując uzyskane wektory własne  $\alpha$ , a następnie poddać je wymaganej analizie.

Przeprowadziłem wstępny test opisanej tu procedury na przykładzie formaldehydu w układzie liniowo niezależnych naturalnych współrzędnych wewnętrznych. Wykorzystałem obliczenia B3LYP/6-31G\*; mnożniki SQM dla obliczeń we współrzędnych naturalnych dostępne są w literaturze właśnie dla tego poziomu (tabela 1, artykuł [6]), mnożniki LSF wyznaczyłem natomiast według standardowej procedury [H7,H9]. Porównałem następnie efektywne stałe siłowe uzyskane na poziomach ESFF, równanie (7) i SQM wyznaczając względne rozbieżności jako  $|F^{(\text{ef})\text{SQM}} - F^{(\text{ef})\text{ESFF}}|/F^{(\text{ef})\text{SQM}}$ . Największą rozbieżność dla diagonalnych efektywnych stałych siłowych zaobserwowałem dla  $F_{\text{C=O}}$ ; wyniosła ona mniej niż 0,6%. Nieco większe rozbieżności, najczęściej jednak nie przekraczające 1%, zaobserwowałem dla stałych pozadiagonalnych. Tak dobra zgodność z SQM pozwala wstępnie wnioskować o porównywalnych możliwościach metody ESFF w tym względzie. W chwili obecnej badania te są na etapie prowadzenia dalszych testów. Jednakże macierz  $\mathbf{F}^{(\text{ef})}$  wyznaczona wg równania (7) z założenia odpowiada tym samym drganiom normalnym

(macierz  $\alpha$ ) jak w przypadku częstości harmonicznych. Skalowanie pól siłowych według procedury SQM prowadzi do nowych, potencjalnie dokładniejszych wektorów własnych, których wykorzystanie może w efekcie prowadzić do poprawy opisu intensywności pasm. Tu jednak moje dotychczasowe doświadczenia ujawniają, iż zysk prowadzenia obliczeń SQM w odniesieniu do intensywności jest minimalny (o ile w ogóle istnieje). Intensywności, które i tak trudniej jest dokładnie odtworzyć na drodze obliczeniowej niż częstości, wyznaczone na podstawie pól siłowych skalowanych metodą SQM, najczęściej zmieniają się nieznacznie w porównaniu z tymi, uzyskanymi dla pól harmonicznych. W absolutnie zdecydowanej większości przypadków różnice nie przekraczają kilku procent (w ponad połowie przypadków dla molekuł Bakera – jednego procenta), a moje dotychczasowe obserwacje nie potwierdzają zauważalnej przewagi poprawionych wektorów własnych nad „harmonicznymi”.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

### 5.1. **Badania prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora**

W niniejszym rozdziale zwięźle omówię moją działalność naukową w okresie 1987–1995, tj. w okresie studiów magisterskich (UMCS) i doktoranckich (Uniwersytet w Lund, Szwecja). Omawiane tu artykuły mojego współautorstwa, oznaczane jako A i B, zostały zebrane w Załączniku 3a pkt II-a.

#### 5.1.1. *Praca magisterska*

Działalność naukową rozpocząłem na czwartym roku studiów, w roku akademickim 1987/88. W tym czasie moje zainteresowania, ukierunkowywane przez prof. dr hab. Andrzeja Patrykiewicza, zorientowane były na metody termodynamiki statystycznej, w szczególności z wykorzystaniem technik symulacji komputerowych Monte Carlo. Efektem prowadzonych przeze mnie badań są cztery artykuły w czasopiśmie o światowym obiegu [A1–A4]. Jeden z nich [A3] powstał na podstawie badań do pracy magisterskiej pt. *Wyznaczanie parametrów krytycznych układów siatkowych metodą spójnych anomalii (CAM) z wykorzystaniem symulacji komputerowych Monte Carlo*, które w dużej mierze prowadziłem samodzielnie w związku z wyjazdem Promotora na staż zagraniczny.

#### 5.1.2. *Studia doktoranckie*

Po ukończeniu studiów na Wydziale Chemii UMCS rozpocząłem pracę w kierowanym przez prof. dr hab. Zdzisława Suprynowicza *Zakładzie Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania* w kwietniu 1989 roku (początkowo na etacie technicznym; z początkiem

roku akademickiego zostałem przeniesiony na etat naukowo-dydaktyczny). W okresie tym kontynuowałem badania z zakresu termodynamiki statystycznej. Otworzyła się wtedy przede mną możliwość rozpoczęcia studiów doktoranckich na Uniwersytecie w Lund (Szwecja), pod kierunkiem prof. Björna O. Roosa, jednego z najbardziej znanych na świecie uczonych z dziedziny chemii kwantowej. W kwietniu 1990 roku, korzystając z przyznanego mi urlopu bezpłatnego, wyjechałem do wspomnianego ośrodka. Studia ukończyłem w marcu 1995 roku broniąc pracę doktorską p.t. *Theoretical studies of radicals, biradicals and their derivatives*. Recenzentem pracy opartej na siedmiu artykułach w czasopismach o światowym obiegu [B1–B7] była prof. Sigrid Peyerimhoff (Uniwersytet w Bonn, Niemcy).

W tamtym czasie moje badania skupiały się głównie na dokładnym opisie struktur elektronowych małych cząsteczek, których specyficzne właściwości wynikają z obecności niesparowanego elektronu (elektronów), tj. rodników i dwurodników. Prowadziłem je wykorzystując wysoko-skorelowane metody *ab initio* (MP2, MP4, MCSCF, CI itd., jak również rozwijaną intensywnie w zespole prof. O. Roosa metodę CASPT2). Dotyczyły one wyznaczania geometrii równowagowych, częstości drgań harmoniczných i – jak to miało miejsce w przypadku  $O_3^-$  – fundamentalnych oraz różnych właściwości fizykochemicznych dla podstawowych i wzbudzonych stanów elektronowych. Znaleziona energetyka pozwoliła m.in. na wierne odtworzenie widm elektronowych połączone z przypisaniem pasm konkretnym przejściom spektralnym, zaś wyznaczone parametry geometryczne i spektroskopowe – m.in. na weryfikację wiarygodności stosowanych metod. Znaczna część badań dotyczyła ozonu – układu, dla którego pewne właściwości fizykochemiczne, a zwłaszcza te, których wyznaczenie wymaga złamania symetrii  $C_{2v}$  cząsteczki, są niezwykle trudne do uzyskania metodami obliczeniowej chemii kwantowej. Ponadto obejmowały one wspomniany już anion ozonowy, karbeny, tj. związki z diwalencyjnym atomem węgla, jak również rodnik formyloowo-oksylowy. Projekt na temat karbenów prowadziłem sprawując opiekę nad magistrantem Mattsem H. M. Olssonem, którą zlecił mi Promotor.

Jednocześnie prof. Roos, zachęcony moim zainteresowaniem programowaniem, z którym miałem do czynienia już wcześniej (w trakcie realizacji projektów przed wyjazdem na studia doktoranckie), włączył mnie pod koniec 1993 roku w projekt związany z rozwojem znanego w tamtym czasie pakietu obliczeniowego MOLCAS. Program SCF dostępny w tym pakiecie współpracował z kodem całkowym, który całki jedno- i dwu-elektronowe składał na dysku. Odczytywane one były następnie w każdym cyklu procedury iteracyjnej SCF. Jednakże już wtedy programy pracujące w trybie „direct” stawały się standardem. Konieczne

więc było zaprogramowanie metody SCF, tym razem „direct SCF”, na bazie istniejącego już pakietu MOLCAS-3. Zadanie to, polegające na zaprogramowaniu procedury iteracyjnej z wykorzystaniem nowych, zalecanych algorytmów, takich jak (i) efektywnej eliminacji całek dwuelektronowych z wykorzystaniem różnic macierzy gęstości, a nawet jej minimalizacji przez liniową kombinację macierzy z poprzednich iteracji, (ii) metody DIIS przyspieszania zbieżności procedury iteracyjnej, (iii) otrzymywania nowych wektorów startowych na zasadzie „projekcji” orbitali uzyskanych w mniejszej bazie do bazy docelowej i kilku innych, wykonałem we współpracy z dr Rolandem Lindhem, członkiem zespołu prof. Roosa. Program mojego (współ)autorstwa był następnie włączony do nowej wersji pakietu MOLCAS i wykorzystywany w różnych ośrodkach na całym świecie (w tym na Uniwersytecie w Pittsburgu, gdzie odbyłem roczny staż postdoktorski). Za jego pomocą wykonałem obliczenia dla dużych (jak na tamte czasy) układów, tj. policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH). Gęstości elektronowe otrzymane z wyznacznikowej funkcji falowej pozwoliły na odtworzenie elektrostatycznego wkładu do energii oddziaływań między cząsteczkami różnych PAHów, a kolumną chromatograficzną, której modelem był ośrodek dielektryczny, co – po oszacowaniu pozostałych członów – umożliwiło wyznaczenie indeksów retencji. Wyniki zostały opublikowane w artykule [B8], w którym opisane zostały również najważniejsze modyfikacje programu SCF.

## **5.2. Badania prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nieobjęte rozprawą**

W niniejszym rozdziale zwięźle przedstawiony zostanie mój dorobek po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, który powstał zarówno z mojej inicjatywy, jak i we współpracy z innymi zespołami badawczymi. Jak uprzednio odniosę się do prac mojego współautorstwa (artykuły C i D i E, patrz Załącznik 3a pkt II-a i II-d); podobnie jak w rozdziale 4 odniosę się do kilku najważniejszych pozycji z literatury światowej, które są szczególnie istotne dla danego zagadnienia (prace oznaczane liczbami arabskimi, patrz rozdział 6).

### **5.2.1. Staż postdoktorski**

Doświadczenia nabyte w obliczeniowej chemii kwantowej i programowaniu otworzyły przede mną możliwość wyjazdu do USA na staż postdoktorski. Stypendium ufundowane zostało przez Rządowe Laboratoria PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA) w ramach wspólnego projektu z Uniwersytetem w Pittsburgu. Część czasu spędziłem w Richland współpracując z dr Jeffreyem Nicholsem i Jego zespołem prowadząc prace metodologiczne i programistyczne w ramach pakietu NWChem. Pakiet ten jest jednym z

najbardziej znanych w modelowaniu struktury i właściwości molekuł, wykorzystujących tzw. masywne obliczenia równoległe. Większość tych prac wykonywałem na Uniwersytecie w Pittsburghu pracując w zespole prof. Kennetha D. Jordana.

Projekt dotyczył głównie intensywnie rozwijającej się metody DFT, a ściślej, możliwości wykorzystania jej do obliczeń dla elektronowych stanów wzbudzonych cząsteczek. Polegał on na opracowaniu oraz zaprogramowaniu dwukonfiguracyjnej metody DFT (TCDFE). Wcześniejsze, uproszczone próby, nie należące nawet do gatunku *self-consistent*, były całkiem udane [23]; zasadna więc była kontynuacja badań w tym zakresie. Koniecznym okazało się tu wyprowadzenie stosownych równań, ich implementacja numeryczna, jak również implementacja algorytmów pomocniczych (np. przyspieszanie zbieżności procedury iteracyjnej w oparciu o odpowiednio zmodyfikowaną metodę DIIS) i wykonanie obliczeń ilustrujących możliwości metody. Wszystkie te badania wykonałem samodzielnie. Praca na ten temat, obejmująca część metodologiczną i aplikacyjną (cząsteczki  $B_2$  i  $C_2H_4$ ), została opublikowana [C1]. Badania zaprezentowane zostały również na konferencji ACTC w 1996 roku. Ponadto zaprogramowałem i włączyłem do pakietu NWChem wyznaczanie gęstości elektronowych (w tym gęstości spinowych) dla potrzeb wizualizacji badanych problemów. Równoległe prowadziłem badania aplikacyjne – wykorzystanie metod skorelowanych do obliczeń dla stanów wzbudzonych diacetyleny. Prace te, prowadzone w zespole prof. Kennetha D. Jordana, zostały na jakiś czas zawieszono w związku z moim powrotem do Polski, gdzie nie miałem możliwości kontynuowania obliczeń; po pewnym czasie zostały uzupełnione przez doktoranta Profesora i doczekały się publikacji [C2]. Chciałbym dodać, iż praca nad tym projektem miała dla mnie szczególne znaczenie gdyż wykorzystywałem zakupiony przez Uniwersytet w Pittsburghu pakiet MOLCAS, w którym program SCF był właśnie mojego (współ)autorstwa.

### **5.2.2. Działalność naukowa na Wydziale Chemii UMCS**

W październiku 1996 roku wróciłem na stałe do pracy na UMCS. Wtedy mój profil naukowy po raz kolejny uległ wyraźnej modyfikacji. Zainteresowałem się bowiem szerzej problematyką spektroskopii molekularnej, a w szczególności spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. W tym czasie byłem głównym wykonawcą grantu *Równoległe obliczenia magnetycznych stałych ekranowania jąder w dużych molekułach* (patrz Załącznik 3a pkt II-i). Jego realizacja (oceniona bardzo dobrze) zaowocowała kolejną publikacją [C3] dotyczącą wpływu wiązań wodorowych na ekranowanie protonów hydroksylowych w klasterach alkoholu etylowego; praca ta ukierunkowała moje dalsze badania.

W szczególności zainteresował mnie temat równowag klasterowych w układach z wiązaniem wodorowym. Wykonałem szereg obliczeń geometrii równowagowych [D1] i właściwości magnetycznych [D2] wodorowo związanych klasterów wody i metanolu, będąc przy okazji promotorem jednej pracy magisterskiej i opiekunem innej (faktycznie będąc jej nieformalnym promotorem pod nieobecność prof. dr hab. Krzysztofa Wolińskiego, patrz Załącznik 3a pkt III-j). W międzyczasie zaprogramowałem i wykorzystałem w obliczeniach metodę QCE (ang. *Quantum Cluster Equilibrium theory of liquids*) zaproponowaną przez Weinholda [24]. Pozwala ona na podstawie obliczeń kwantowochemicznych wyznaczyć przybliżone populacje klasterów kwantowych w cieczach z wiązaniem wodorowym w funkcji temperatury [25]. O poprawności uzyskanych wyników wnioskowałem na podstawie dwóch niezależnych algorytmów poszukiwania rozwiązań układu równań nieliniowych wynikającego z teorii QCE, które zaprogramowałem (tj. algorytmu zaproponowanego oryginalnie [24], i mojego, bazującego na metodzie Newtona-Raphsona). Test taki należało wykonać w związku z możliwością wystąpienia błędów wynikających ze skończonej precyzji obliczeń numerycznych. Przy okazji znalazłem istotny błąd w pionierskiej pracy aplikacyjnej [25a], o którym poinformowałem prof. Weinholda w prywatnej korespondencji. Zaproponowałem również wprowadzenie empirycznej poprawki w obliczeniach, dzięki której uzyskałem lepszą zgodność wyników QCE z eksperymentalnymi. Wyniki, w oparciu o znacznie dokładniejsze niż oryginalne obliczenia kwantowochemiczne, zostały opublikowane: dla wody, metanolu i etanolu w [C4] oraz dla kwasu octowego w [D3]. Metoda QCE jest z powodzeniem wykorzystywana do dnia dzisiejszego (patrz np. [26]). Pozwolę sobie zaznaczyć, iż z projektem opisanym w niniejszym paragrafie jestem szczególnie związany, choć nie stanowi on zasadniczego nurtu moich badań – łączy on bowiem metody chemii kwantowej, którą zacząłem zajmować się wraz z początkiem studiów doktoranckich, z metodami termodynamiki statystycznej, od których rozpoczynałem swoją działalność naukową.

Przedstawione do tej pory zagadnienia realizowałem w okresie od 1997 do 2003 roku. Równolegle, pod koniec lat 90. prowadziłem intensywne prace nad podręcznikiem *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej* (patrz Załącznik 3a pkt III-i). Natomiast na przełomie lat 2002 i 2003 dodatkowo wykonywałem prace programistyczne w ramach pakietu PQS. Zaprogramowałem obliczanie analitycznych pochodnych momentu dipolowego cząsteczek, wielkości wykorzystywanych przy wyznaczaniu intensywności drgań normalnych ujawniających się na widmach w podczerwieni. Ten fragment kodu został włączony do

komercyjnej wersji pakietu PQS. Od roku 2007 zacząłem ściśle współpracować tak z pracownikami naszego Wydziału, jak i pracownikami innych Uczelni. Efektem tej współpracy jest kilka artykułów [C5,C7,C9,C10,C12]. Badania dotyczyły wyznaczania struktur i efektów energetycznych, jak również interpretacji obserwacji spektroskopowych. Mój wkład polegał na wykonywaniu stosownych, zaproponowanych i zaplanowanych przeze mnie obliczeń kwantowochemicznych na odpowiednio wysokim, adekwatnym do problemu poziomie obliczeniowym i interpretacji uzyskanych wyników.

W artykule [C5] przeprowadziłem m.in. obliczenia parametrów geometrycznych i energii wiązania w kryształach olanzapiny. Jest to układ zbudowany z centrosymetrycznych dimerów stabilizowanych wiązaniami  $\text{CH}\cdots\pi$ , co oznacza, że molekuły oddziałują słabo, ze znacznym udziałem sił dyspersyjnych. Tych zaś nie można dokładnie odtworzyć szybkimi metodami DFT wykorzystującymi typowe funkcjonały gęstości. Pełne obliczenia MP2 dające poprawny opis nie były wówczas możliwe. Wykorzystałem więc trik, polegający na wyznaczeniu geometrii pojedynczej cząsteczki, która powinna być niemal identyczna z tą w dimerze, na poziomie DFT (w tym przypadku poziom obliczeniowy jest adekwatny) i MP2 (te obliczenia można wówczas było wykonać w rozsądnym czasie), a następnie optymalizacji położenia środka symetrii w dimerze metodą „punktową” (ang. *pointwise method*) na poziomie MP2 przy zachowaniu geometrii monomerów. W efekcie otrzymałem geometrie podstawowych jednostek, z których zbudowany jest kryształ, jak również ich energie, a po uwzględnieniu odpowiednich poprawek (ZPE, BSSE) – energię wiązania w dimerze.

W artykułach [C7,C9] ponownie wykonałem całość zaprojektowanych przeze mnie badań teoretycznych. Tak więc w [C7] wyznaczyłem struktury nowo zsyntezowanych związków z układem 1,2,4-triazolu, efekty energetyczne reakcji, a także podałem pełną interpretację widm IR jednego z produktów. Obliczenia te zasugerowały dodatkowo potrzebę odejścia w niektórych przypadkach od tradycyjnej metody skalowania; problem ten omówiłem w rozdziale 4c.4. W artykule [C9] wyjaśniłem m.in. pochodzenie dubletowej, a nawet tripletowej struktury pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grup karbonylowych w kryształach policyklicznych imidów, poddając analizie częstości drgań harmonicznym (ściślej, ich różnice) i odpowiadające im intensywności uzyskane dla podstawowych jednostek, z których zbudowane są kryształy. Obliczenia te potwierdziły również powyższe spostrzeżenie dotyczące się skalowania (patrz rozdział 4c.4). W artykule [C10] wyznaczyłem struktury i energie przedmiotowych związków na żądanie jednego ze współautorów.

W artykule [C12] (który, podobnie jak wszystkie prace dotyczące się wodorowo związanych klastrów i ich równowag, bazuje głównie na moich pomysłach i obliczeniach przeze mnie prowadzonych) dotyczy wyznaczania nie tylko samych struktur i parametrów termodynamicznych reakcji, ale również ich mechanizmów (identyfikacja stanów przejściowych) i parametrów kinetycznych (bariery energetyczne). W szczególności, udowodniłem, iż niemożliwe było uzyskanie kwasu di( $\alpha$ -pirydylo)octowego według opisywanej wcześniej procedury [27], gdyż ten nadzwyczaj łatwo ulega procesowi dekarboksylacji zachodzącej już w temperaturze pokojowej. Badania nad mechanizmami reakcji budzą moje coraz szersze zainteresowania; mam nadzieję, iż w przyszłości znaczna część mojej działalności zostanie im poświęcona.

W międzyczasie prowadziłem dalsze badania w kierunku teoretycznego opisu zjawisk występujących w spektroskopii NMR. Dotyczyły one m.in. spektroskopii jąder innych niż protony, jak również metodologii prowadzenia obliczeń dla układów „elastycznych” [C8,C14]. Napisałem ogólny program do wyznaczania przesunięć chemicznych jąder w oscylujących cząsteczkach [C8]. Nie korzystałem tu z metodologii bazującej na wyznaczeniu tzw. geometrii efektywnej cząsteczki, tylko na wyznaczaniu poprawek wibracyjnych, odpowiednio rzędu pierwszego i drugiego, do magnetycznych stałych ekranowania. Zagadnienie sprowadza się do rozwiązania problemu wibracyjnego w przybliżeniu harmonicznym w pełnej przestrzeni liniowo niezależnych współrzędnych wewnętrznych, po którym następuje transformacja uprzednio wyznaczonych (tu: numerycznie) pierwszych i drugich pochodnych stałych ekranowania po współrzędnych wewnętrznych i sześciennych stałych siłowych do reprezentacji współrzędnych normalnych, a następnie wyznaczenia samych poprawek według określonych równań [28]. Wspomniane pochodne można wyznaczyć w przestrzeni wszystkich współrzędnych wewnętrznych. Jednakże – jak wykazałem – można ze względu na oszczędność czasu, ograniczyć się do odpowiednio wybranej podprzestrzeni. Ma to szczególne znaczenie w przypadku obliczeń dla dużych molekuł. Praca [C14] podejmuje istotny temat metodologii prowadzenia obliczeń widm magnetycznego rezonansu protonowego dla układów, w których diastereotopowe protony metylenowe ułożone przy pojedynczych wiązaniach (a więc wiązaniach o potencjalnie swobodnej rotacji, przynajmniej w odniesieniu do skali czasowej NMR), mają różne przesunięcia chemiczne. Wykazuję m.in., iż średnie rotacyjne takich protonów mogą znacząco różnić się tak między sobą, jak i od tych, znalezionych dla konformerów o najniższej energii. Dodatkowo wykazuję, iż w praktyce obliczenia można uprościć

wyznaczając nie średnie rotacyjne (co jest czasochłonne), tylko średnie Boltzmann. W artykule tym również wykorzystałem program do obliczania poprawek wibracyjnych dla przesunięć chemicznych.

Ostatnio, w ramach nawiązanej współpracy z Optical Sensors Laboratory (Dublin City University, Ireland) zajmującym się syntezą materiałów na bazie krzemu, przeprowadziłem m.in. obliczenia widm wibracyjnych (IR i Ramana) oraz  $^{13}\text{C}$  NMR stosowanych substratów i reprezentatywnych fragmentów produktów. Na tej podstawie zinterpretowałem w sposób jednoznaczny eksperymentalne dane dotyczące tak samej syntezy, jak i odnoszące się do charakterystyki spektroskopowej końcowych materiałów wykorzystywanych jako optyczne czujniki pH [C15]. Dodatkowo w moim dorobku nie będącym przedmiotem rozprawy znajduje się kilka artykułów [C6,C11,C13], w których mój udział jest mniej istotny. Udzielałem się w nich jako ekspert w dziedzinie spektroskopii oscylacyjnej (IR i Ramana) i NMR, prowadząc interpretację widm nowo syntezowanych materiałów.

## 6. Literatura uzupełniająca

Dla zwięzłości, tylko najważniejsze pozycje, do których odnosi się mój autoreferat, zostały włączone do niniejszego spisu. Pozostałe, dotyczące baz funkcyjnych, funkcyjnałów gęstości itd., znaleźć można w pracach w Załączniku 3a podanych jako mój dorobek naukowy.

- [1] (a) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, Inc., New York, 1955; (b) S. Califano, *Vibrational States*, John Wiley & Sons, Ltd., London, 1976.
- [2] J. A. Pople, H. B. Schlegel, R. Krishnan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. A. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981) 269–278.
- [3] (a) A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502–16513; (b) P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler, A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 9213–9217; (c) J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11683–11700.
- [4] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7037–7047.
- [5] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093–3100.
- [6] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1412–1424.
- [7] G. Fogarasi, P. Pulay, *Ab initio calculations of force fields and vibrational spectra*, w *Vibrational Spectra and Structure*, edytor: J. R. Durig; Elsevier, Amsterdam, 1985, Vol. 14, str. 125–219.
- [8] Y. Morino, K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1809–1810.
- [9] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2550–2560.
- [10] Y. Bouteiller, J.-C. Gillet, G. Grégoire, J. P. Schermann, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11656–11660.

- [11] (a) K. Kuczera, R. Czermiński, *J. Mol. Struct.* 105 (1983) 269-280; (b) K. Kuczera, *J. Mol. Struct.* 160 (1987) 159-177; (c) E. Martínez-Torres, J. J. López-González, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 3302-3308; (d) E. Martínez-Torres, J. J. López-González, J. Vázquez Quesada, *J. Mol. Struct.* 705 (2004) 141-145; (e) E. Martínez-Torres, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 309-311.
- [12] C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Magyarfalvi, G. Tarczay, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011), 4640-4649.
- [13] F. Kalincsák, G. Pongor, *Spect. Acta Part A* 58 (2002) 999-1011.
- [14] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH Publisher, New York, 1989.
- [15] T. Helgaker, T. A. Ruden, P. Jørgensen, J. Olsen, W. Klopper, *J. Phys. Org. Chem.* 17 (2004) 913-933.
- [16] K. K. Irikura, R. D. Johnson III, R. N. Kacker, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8430-8437.
- [17] (a) P. Bouř, J. Sopková, L. Bednářová, P. Maloň, T. A. Keiderling, *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 646-659; (b) N. S. Bieler, M. P. Haag, C. R. Jacob, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1867-1881; (c) S. Yamamoto, X. Li, K. Ruud, P. Bouř, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012), 977-985.
- [18] (a) M. Reiher, J. Neugebauer, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 1634-1641; (b) C. Herrmann, J. Neugebauer, M. Reiher, *New J. Chem.* 31 (2007) 818-831.
- [19] (a) S. Lubner, J. Neugebauer, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 064105; (b) K. Kiewisch, S. Lubner, J. Neugebauer, M. Reiher, *Chimia* 63 (2009) 270-274.
- [20] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 895-910.
- [21] (a) P. Painter, H. Zhao, Y. Park, *Vib. Spect.* 55 (2011) 224-234; (b) P. Painter, H. Huang, *Macromolecules* 41 (2008) 2494-2501; (c) O. N. Tretinnikov, *Macromolecules* 36 (2003) 2179-2182; (d) O. N. Tretinnikov, K. Ohta, *Macromolecules* 35 (2002) 7343-7353.
- [22] (a) H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 477-483; (b) H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3580-3586; (c) K. V. Berezin, V. V. Nechaev, T. V. Krivokhizhina, *Opt. Spectrosc.* 94 (2003) 357-360.
- [23] N. O. J. Malcolm, J. J. W. McDouall, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10131-10134.
- [24] F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 367-372.
- [25] (a) F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 373-384; (b) R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *Mol. Phys.* 97 (1999) 465-477; (c) R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *Mol. Phys.* 97 (1999) 479-486.
- [26] (a) M. Brüssel, E. Perlt, S. B. C. Lehmann, M. von Domaros, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 194113; (b) G. Matisz, A.-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 3936-3941; (c) C. Spickermann, E. Perlt, M. von Domaros, M. Roatsch, J. Friedrich, B. Kirchner, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 868-875 i inne wcześniejsze.
- [27] B. Eistert, W. Schade, *Chem. Ber.* 91 (1958) 1411-1415.
- [28] T. A. Ruden, K. Ruud, *Ro-Vibrational Corrections to NMR Parameters*, w *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*, edytorzy: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin; Wiley, Weinheim, 2004, str. 153-173.

Lublin, 15.07.2012  
Paweł Proch