

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie



Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych
i Technicznych

PRACA DOKTORSKA

**Własności optyczne kompozytów
zawierających wybrane związki spiro**

Ilona Radkowska

Promotor główny:

dr hab. Zygmunt Bąk, prof. UJD

Promotor pomocniczy:

dr Piotr Brągiel

Częstochowa, 2022



Spis treści

I	Informacje dodatkowe	
	<i>Ab initio</i> a DFT	7
	Bazy funkcyjne	21
	Mechanika Molekularna (MM)	24
	Modele rozpuszczalnikowe	26
	Obliczenia stanów wzbudzonych – TD-DFT	30
	Symulacja widm Ramana – Przeliczanie aktywności na intensywności	38
	Bibliografia	43
	Spis tabel	43
	Spis rysunków	45



Informacje dodatkowe

Bibliografia	43
Spis tabel	43
Spis rysunków	45

Metodyka części obliczeniowej

Ab initio a DFT

Metody *Ab initio*

Główną ideą stojącą za nazwaniem metod "*ab initio*" czy "pierwszych zasad" jest traktowanie układów wieloatomowych jako układów wielu ciał złożonych z elektronów i jąder, bazując na pierwszych zasadach mechaniki kwantowej bez wprowadzania jakichkolwiek parametrów eksperymentalnych [1].

Poza bardzo lekkimi pierwiastkami (wodorem i helem) zachowanie kwantowe jąder w większości przypadków nie jest istotne, wobec czego można je traktować jako punkty bez określonej struktury mające masę oraz ładunek, a więc jako zachowujące się w sposób klasyczny. Elektrony nie stanowią cząstek klasycznych, gdyż wówczas atomy zmniejszałyby się do rozmiarów punktowych w wyniku emisji fotonów, a tak nie jest – emitując fotony, atomy przechodzą do stanu stacjonarnego, w którym nie ulegają kurczeniu ze względu na kwantowo-mechaniczną zasadę nieoznaczoności Heisenberga. Poza pewnymi szczególnymi typami ruchów elektronów niezależnych od ruchu atomowego (np. procesy przejść elektronowych z fotoabsorbpcją lub fotoemisją) elektrony poruszają się znacznie szybciej niż jądra ze względu na znacząco mniejszą masę elektronu w stosunku do masy jądra. W przypadku, gdy zmiana stanu elektronowego zachodzi o wiele szybciej niż ruch jąder, można założyć, że elektrony cały czas są w ruchu. To przybliżenie nosi nazwę adiabaticznego przybliżenia Borna-Oppenheimera, w którym można całkowicie oddzielić obliczenia struktury elektronowej od ruchu jonowego i w ten sposób wykonać dwa rodzaje obliczeń niezależnie od siebie. Przybliżenie to stanowi podstawę wszystkich metod *ab initio* [1, str. 7-8]. Na gruncie mechaniki kwantowej ustalono, że kiedy przyjmiemy, że pozycje wszystkich jąder w układzie są ustalone, elektrony osiągają trwały stan i tworzą "chmurę elektronową" ze stałym rozkładem gęstości ładunku ustalonym kwantowo-chemicznie.

Jednakże nie jest łatwo traktować rygorystycznie stany kwantowe układów wielu elektronów, nawet przy wykorzystaniu najbardziej złożonych metod nowoczesnej fizyki i chemii, wobec czego trzeba się opierać na pewnych przybliżeniach [1, str. 8].

Równanie Schrödingera dla układu kwantowo-mechanicznego złożonego z N identycznych cząsteczek, mającego Hamiltonian \mathcal{H} , ξ -tą funkcję własną (funkcję falową) daną w postaci $\psi_\xi(1, 2, \dots, N)$ można zapisać następująco:

$$\mathcal{H}\psi_\xi(1, 2, \dots, N) = E_\xi\psi_\xi(1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

przy czym współrzędne cząsteczek $(1, 2, \dots, N)$ zawierają ogólną współrzędną powiązaną z wewnętrznym spinowym stopniem swobody (współrzędną spinową) $\{s_i\}$, jak również współrzędną przestrzenną $\{\mathbf{r}_i\}$, a E oznacza wartość własną energii stanu ξ -tego. Jako że \mathcal{H} jest operatorem hermitowskim, wszystkie wartości własne są liczbami rzeczywistymi [1, str. 9].

Jeśli się zastosuje operator permutacji P , który zamienia ze sobą kilka cząsteczek jednocześnie, funkcja falowa nie ulega zmianie niezależnie od czynnika fazowego, gdyż układ jest utworzony z identycznych cząsteczek. Zapisując czynnik fazowy jako κ_P , uzyskuje się:

$$P\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \kappa_P\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$

Warto zauważyć, że funkcja falowa wraca do pierwotnej formy po zastosowaniu tego samego operatora permutacji P dwukrotnie. A zatem $\kappa_P^2 = 1$, to znaczy $\kappa_P = \pm 1$, co wskazuje, że funkcja falowa musi być symetryczna bądź antysymetryczna po zastosowaniu operacji zamiany (jako "zamianę" należy tu rozumieć pojedynczą permutację pomiędzy dwoma cząstkami). Cząstka nazywana jest bozonem, jeśli funkcja falowa jest symetryczna, a $\kappa_P = 1$; ma ona spin będący liczbą całkowitą $(0, 1, 2, 3, \dots)$. Z kolei, gdy funkcja falowa jest antysymetryczna, a $\kappa_P = (-1)^P$ (tzn. $\kappa_P = 1$ dla parzystej liczby zamian – parzystych permutacji – i $\kappa_P = -1$ dla nieparzystych

permutacji), cząstka jest fermionem, który jest obdarzony ułamkowym spinem $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots)$ [1, str. 9].

Można pokazać, bazując na antysymetryczności funkcji falowej fermionu, że w przypadku, gdy dwa fermiony znalazłyby się w tym samym miejscu, funkcja falowa wyzeruje się. Dlatego dwa fermiony nie mogą zajmować tego samego stanu ani znajdować się blisko siebie; jest to treść zakazu Pauliego. Reguła ta nie obowiązuje dla bozonów (cząstek o całkowitym spinie), gdyż ich funkcja falowa jest symetryczna ze względu na permutacje [1, str. 9].

Elektrony są fermionami. Oddziałują one ze sobą nawzajem oraz z jądrem oddziaływaniami kulombowskimi. Zakładając, że energie kinetyczne elektronów są stosunkowo niewielkie (a zatem ignorując efekty relatywistyczne) oraz prawdziwość przybliżenia Borna-Oppenheimera, układ N elektronów jest opisywany równaniem Schrödingera mającym Hamiltonian następującej postaci:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

gdzie pierwszy człon odpowiada energii kinetycznej elektronu, drugi oddziaływaniu kulombowskiemu elektron-elektron, a trzeci określa potencjał kulombowski pochodzący od jądra [1, str. 9-10].

Każdy elektron może mieć współrzędną spinową równą $+\frac{1}{2}$ (wówczas zapisuje się, że spin jest "w górę") lub $-\frac{1}{2}$ (spin "w dół"). Jeśli funkcja falowa nie zeruje się dla współrzędnej spinowej $s_i = +\frac{1}{2}$, będzie się zerować dla $-\frac{1}{2}$. Ułożenie spinu jest wskazywane przez czynnik ξ stanu własnego całego układu. W przypadku nierelatywistycznym przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, stany własne, które różnią się jedynie stanem spinowym, są energetycznie zdegenerowane. Natomiast w przypadku sprzężenia spin-orbita (jako jednego z istotnych efektów relatywistycznych), stan spinowy każdego elektronu staje się niejasny, a energie stanów własnych dzielą się zgodnie z bardziej złożoną symetrią (np. stan singletowy lub trypletowy) [1, str. 10].

Dla najprostszego układu złożonego z N elektronów poruszających się niezależnie, dla których Hamiltonian n-tego elektronu oznaczony jest jako \mathcal{H}_i , całkowity Hamiltonian ma postać:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots + \mathcal{H}_N$$

Funkcja falowa N niezależnych cząsteczek jest ogólnie pisana jako wynik działania N jednocząsteczkowych funkcji falowych (innymi słowy, skoro \mathcal{H}_i komutują ze sobą, stan własny może być utworzony jako efekt działania stanów własnych dla pojedynczej cząsteczki) [1, str. 10].

Dla równania własnego:

$$\mathcal{H} \psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(1, 2, \dots, N) = E_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N} \psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(1, 2, \dots, N)$$

antysymetrycznym rozwiązaniem jest

$$\begin{aligned} \psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(1, 2, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \psi_{\lambda_1}(1) \psi_{\lambda_2}(2) \dots \psi_{\lambda_N}(N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\lambda_1}(1) & \psi_{\lambda_2}(1) & \dots & \psi_{\lambda_N}(1) \\ \psi_{\lambda_1}(2) & \psi_{\lambda_2}(2) & \dots & \psi_{\lambda_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\lambda_1}(N) & \psi_{\lambda_2}(N) & \dots & \psi_{\lambda_N}(N) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

oraz

$$E_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N} = \varepsilon_{\lambda_1} + \varepsilon_{\lambda_2} + \dots + \varepsilon_{\lambda_N}$$

gdzie $(-1)^P$ oznacza czynnik permutacyjny równy $+1$ lub -1 odpowiednio dla parzystej i nieparzystej liczby zamian. Ta forma funkcji falowej jest identyczna jak wyznacznik macierzy, który jest nazywany wyznacznikiem Slatera. ε_{λ_i} są wartościami własnymi dla stanów własnych λ_i jednoelektronowego równania własnego $\mathcal{H}_i \psi_{\lambda_i}(i) = \varepsilon_{\lambda_i} \psi_{\lambda_i}(i)$ [1, str. 11].

Dzięki antysymetryczności funkcji falowej niemożliwym jest, aby dwa elektrony zajęły ten sam stan kwantowy, co może być zrozumiane na podstawie właściwości wyznacznika Slatera [1, str. 11].

Elektrony zajmują poziomy energetyczne, zaczynając od najniższej dostępnej energii, zwykle jedna orientacja spinu dominuje na kilku poziomach, które są podobne do siebie ze względu na energię oraz symetrię (np. pięć poziomów 3d), dopiero po ich obsadzeniu może pojawić się przeciwny stan spinowy. Taki sposób obsadzania poziomów energetycznych jest bardziej preferowany energetycznie niż obsadzanie poziomu najpierw oboma stanami spinowymi; stanowi on treść reguły Hunda, mówiącej o tym, że najpierw obsadzane są stany o tym samym spinie. Dlatego też atomy i cząsteczki o niezapełnionych w pełni powłokach na ogół mają "spinowy moment magnetyczny" [1, str. 11-12].

Przybliżenie Hartree-Focka

Punktem startowym większości obliczeń *ab initio* uwzględniających korelację jest samouzgodnione pole Hartree-Focka (HF-SCF) lub przybliżenie średniego pola. Podstawowym przybliżeniem wykorzystywanym w modelu HF jest stosowanie pojedynczego wyznacznika Slatera do opisu funkcji falowej lub – uogólniając – kombinacji liniowych wyznaczników Slatera z ustalonymi współczynnikami nazywanych konfiguracyjnymi funkcjami stanu [2].

Zgodnie z mechaniką kwantową można wyznaczyć stan podstawowy Hamiltonianu \mathcal{H} za pomocą "zasady wariacyjnej" dla znormalizowanej funkcji falowej $\psi(1, 2, \dots, N)$:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \int \psi^*(1, 2, \dots, N) \mathcal{H} \psi(1, 2, \dots, N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \text{minimum} = E_0 \end{aligned}$$

Zgodnie z zasadą wariacyjną można próbować znaleźć przybliżoną funkcję falową $\psi(1, 2, \dots, N)$, która będzie minimalizować oczekiwaną wartość $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$, skoro wiadomo, że oczekiwana wartość jest zawsze większa niż rzeczywista energia stanu podstawowego E_0 [1, str. 13].

Dokładna funkcja falowa układu N ciał zostaje opisana przy użyciu wyznacznika Slatera N spinorbitali, następnie, wykorzystując zasadę wariacyjną, można uzyskać zbiór N-sprzężonych równań dla N spinorbitali, których rozwiązanie daje funkcję falową Hartree-Focka i energię badanego układu będącymi przybliżeniami do ścisłych rozwiązań [3][1, str. 13]:

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sum_{\lambda=1}^N \langle \psi_{\lambda} | \mathcal{H}_0 | \psi_{\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu} \langle \psi_{\lambda} \psi_{\nu} | U | \psi_{\lambda} \psi_{\nu} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu} \langle \psi_{\lambda} \psi_{\nu} | U | \psi_{\nu} \psi_{\lambda} \rangle$$

W wyrażeniu tym Hamiltonian został podzielony na część jednoelektronową \mathcal{H}_0 (złożoną z energii kinetycznej i potencjału kulombowskiego jądra $v(\mathbf{r}_i)$, w którym Z_j to ładunek jądra j -tego atomu) oraz oddziaływanie kulombowskie elektron-elektron U :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \mathcal{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(i, j) \\ \mathcal{H}_0(i) &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \quad v(\mathbf{r}_i) = -\sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad U(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned}$$

Stosując mnożnik Lagrange'a (ϵ_{λ} , gdzie $\lambda = 1, 2, \dots, N$), aby zapewnić warunek normalizacji (funkcje jednoelektronowe zależą od współrzędnej przestrzennej \mathbf{r}_i oraz kierunku spinu s_i i tworzą zbiór ortonormalny $\langle \psi_{\lambda} | \psi_{\nu} \rangle = \sum_{s_i} \int \psi_{\lambda}^*(i) \psi_{\nu}(i) d\mathbf{r}_i = \delta_{\lambda \nu}$) można rozwiązać problem wariacyjny i w efekcie otrzymać:

$$\sum_{\lambda=1}^N \langle \delta \psi_{\lambda} | \mathcal{H}_0 | \psi_{\lambda} \rangle + \sum_{\lambda, \nu} \langle \delta \psi_{\lambda} \psi_{\nu} | U | \psi_{\lambda} \psi_{\nu} \rangle - \sum_{\lambda, \nu} \langle \delta \psi_{\lambda} \psi_{\nu} | U | \psi_{\nu} \psi_{\lambda} \rangle - \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \langle \delta \psi_{\lambda} | \psi_{\lambda} \rangle = 0$$

Aby spełnić ten warunek dla arbitralnej wariacji $\langle \delta \psi_\lambda |$, funkcja jednoelektronowa ψ_λ musi spełnić:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 \psi_\lambda(i) + \left[\sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \psi_v^*(j) U(i, j) \psi_v(j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_\lambda(i) \\ - \left[\sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \psi_v^*(j) U(i, j) \psi_\lambda(j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_v(i) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(i) \end{aligned}$$

To równanie wraz z przybliżeniem użytym do wyprowadzenia go (to znaczy wykorzystaniem pojedynczego wyznacznika Slatera do opisu funkcji falowej wielu elektronów) są nazywane odpowiednio, "równaniem Hartree-Focka" oraz "przybliżeniem Hartree-Focka" [1, str. 13-14].

W równaniu HF są dwa udziały oddziaływań kulombowskich elektron-elektron $U(i, j)$. Jednym z nich jest "wyrażenie Coulomba" (lub "wyrażenie bezpośrednie" albo "wyrażenie Hartree'go") niezależne od symetrii funkcji falowej; jest to drugi człon równania HF [1, str. 15].

$$I(i) \psi_\lambda(i) = \sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_v^*(j) \psi_v(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \psi_\lambda(i)$$

Operator $I(i)$ jest nazywany operatorem Hartree'go. Drugie oddziaływanie kulombowskie pochodzi od "wyrażenia wymiennego" (lub "wyrażenia Fock'a"), który jest trzecim członem równania HF [1, str. 15].

$$J(i) \psi_\lambda(i) = - \sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_v^*(j) \psi_\lambda(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \psi_v(i)$$

Operator $J(i)$ jest nazywany operatorem Fock'a. Wyrażenie wymienne wywodzi się z antysymetrii funkcji falowej w odniesieniu do permutacji dwóch cząsteczek (wymiany) ze względu na zakaz Pauliego. Wykorzystując powyższe zapisy oraz stosując operator Hartree-Fock'a:

$$\mathcal{H}_{HF}(i) = \mathcal{H}_0(i) + I(i) + J(i)$$

można zapisać równanie Hartree-Fock'a w poniższej formie [1, str. 15]:

$$\mathcal{H}_{HF}(i) \psi_\lambda(i) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(i)$$

Wprowadzając funkcję spinową $\theta_\lambda(s_i)$ i dokonując pewnych przekształceń (ich dokładniejszy opis można znaleźć w [1, str. 15-16]), można otrzymać wzór na energię potencjalną $\langle \hat{V} \rangle$ i całkowitą energię kinetyczną $\langle \hat{T} \rangle$ w przybliżeniu HF [1, str. 16]:

$$\langle \hat{V} \rangle = \sum_{\lambda} \left[\frac{1}{2} (I_\lambda + J_\lambda) + \int \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad \langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Na poziomie obliczeń SCF-HF funkcje jednocząsteczkowe (orbitale) są optymalizowane poprzez minimalizowanie całkowitej energii elektronowej HF [2]. Wadą takiego rozwiązania jest traktowanie elektronów jako niezależnych od siebie, co w praktyce oznacza, że metoda HF pomija korelacje elektronów [3].

Dlatego też metoda HF jest aktualnie stosowana przeważnie jako punkt startowy do bardziej złożonych obliczeń *ab initio* nazywanych "post-HF", takich jak metody sprzężonych klasterów czy oddziaływań konfiguracji, których zadaniem jest odzyskiwanie (różnymi sposobami) korelacji utraconej w metodzie HF i przybliżanie wyników do ścisłych funkcji falowych dla badanego układu [3].

W obliczeniach *ab initio* uwzględniających korelację elektronów funkcja falowa jest tworzona jako liniowa kombinacja wyznaczników Slatera lub konfiguracyjnych funkcji stanu, które mogą być konstruowane poprzez przedstawianie liczb obsadzeń orbitali HF. Funkcje falowe korelowane w *ab initio* można zapisać jako:

$$\psi = \sum_I C_I \psi_I,$$

gdzie C_I stanowią współczynniki rozwinięcia wyznaczników Slatera lub konfiguracyjnych funkcji stanu (ψ_I). Różnicę pomiędzy różnymi metodami korelacyjnymi *ab initio* stanowi sposób konstruowania współczynniki rozwinięcia i wielkości zbioru wyznaczników Slatera rozważanych w obliczeniach. Wyznaczniki Slatera mające brać udział w rozwijaniu funkcji falowej są uzyskiwane w wyniku zamiany orbitali zajętych w funkcji falowej metody HF z orbitalami wolnymi. Generalnie, proces ten przebiega systematycznie przez zamianę jednego (wzbudzenie singletowe), dwóch (doublet), trzech (tryplet) itd. elektronów z zajętych orbitali HF do przestrzeni wirtualnej. Gdy wszystkie wyznaczniki Slatera zostaną już uwzględnione, uzyskuje się model pełnej konfiguracji oddziaływań (z ang. *configuration interaction* (CI)) odpowiadający ścisłym funkcjom falowym Schrödingera dla danej bazy funkcyjnej [2].

Główną zaletą metod korelacyjnych *ab initio* jest dokładność i wiarygodność obliczeń, które mogą być systematycznie poprawiane poprzez uwzględnianie efektów korelacyjnych wyższych rzędów. Jednakże wybór tych metod wiąże się z ogromnymi kosztami obliczeń, co sprawia, że w wielu przypadkach (zwłaszcza dla dużych układów badawczych) obliczenia nie są efektywne. Ponadto na dokładność wyników istotny wpływ ma wybór bazy funkcyjnej (więcej o bazach funkcyjnych w sekcji Bazy funkcyjne), a mała baza funkcyjna znacząco obniża jakość przeprowadzonych obliczeń [2].

Metody DFT

Teoria funkcjonału gęstości (z ang. *Density Functional Theory* (DFT)) stara się zniwelować niedokładność metody HF i duże wymagania obliczeniowe metod post-HF poprzez zamianę wielkości poszukiwanej z funkcji falowej układu wielu ciał na rozkład gęstości elektronowej. Podczas gdy funkcja falowa układu N elektronów jest zależna od $3N$ zmiennych (trzy zmienne przestrzenne dla każdego z N elektronów), gęstość elektronowa jest funkcją tylko trzech zmiennych i jest łatwiejsza do obliczeń, zarówno koncepcyjnie jak i praktycznie, a dodatkowo korelacja elektronowa jest uwzględniona automatycznie w sposób pośredni [3, 4].

Nowoczesne DFT bazuje na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna. Pierwsze z nich podaje, iż gęstość elektronowa stanu podstawowego jest wystarczająca do wyznaczenia elektronowej funkcji falowej, a w konsekwencji także wszystkich właściwości tego stanu dla badanego układu elektronowego. Drugie twierdzenie wskazuje, że energia rozkładu elektronów może być opisana jako funkcjonał gęstości elektronowej, który stanowi minimum gęstości elektronowej dla stanu podstawowego, a zatem problem rozwiązywania równania Schrödingera dla układu wielu ciał jest omijany, stawiając za cel obliczeń minimalizowanie funkcjonału gęstości [3].

Hohenberg i Kohn udowodnili, że istnieje uniwersalny (to znaczy niezależny od zewnętrznego potencjału $v(\mathbf{r})$) funkcjonał $F[\rho(\mathbf{r})]$ rozkładu gęstości ładunku elektronowego $\rho(\mathbf{r})$, który definiuje całkowitą energię układu elektronowego:

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3)$$

Energia całkowita E osiąga minimum, gdy gęstość ładunku $\rho(\mathbf{r})$ odpowiada prawdziwemu rozkładowi gęstości ładunku w zewnętrznym potencjale $v(\mathbf{r})$. Wówczas teoria funkcjonału gęstości jest ścisła, pod warunkiem, że stan podstawowy nie jest zdegenerowany [1, str. 22].

Aby udowodnić to twierdzenie, należy zapisać zależność pomiędzy rozkładem gęstości ładunku elektronowego $\rho(\mathbf{r})$ a prawdziwą funkcją falową N -ciał $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ jako

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Wówczas oczekiwana wartość potencjału dla pojedynczego ciała $v(\mathbf{r})$ jest dana jako poniższe równanie [1, str. 22]:

$$\sum_{i=1}^N \langle \psi | v(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Łatwo jest pojąć na podstawie struktury równania Schrödingera (równanie 1) oraz równania 2, że prawdziwa funkcja falowa ψ oraz rozkład gęstości ładunku $\rho(\mathbf{r})$ są, na ogół, jednoznacznymi funkcjami potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$ (weryfikacja, że $v(\mathbf{r})$ jest jednoznacznym funkcjonałem $\rho(\mathbf{r})$ znajduje się w [1, str. 22-23]). Skoro $v(\mathbf{r})$ wyznacza formę Hamiltonianu w sposób jednoznaczny, funkcja falowa ψ w stanie podstawowym jest sama z siebie jednoznacznym funkcjonałem $\rho(\mathbf{r})$. Jeśli zapisze się Hamiltonian przy braku zewnętrznego pola (tzn. Hamiltonian gazu elektronowego),

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \mathcal{H}_0 | \psi \rangle$$

wówczas jego wartość okaże się być jednoznacznym funkcjonałem $\rho(\mathbf{r})$ [1, str. 23]. Udowodnienie, że energia dana przez równanie 3 stanowi minimum, gdy $\rho(\mathbf{r})$ odpowiada prawdziwej gęstości ładunku w stanie podstawowym bazuje na wiedzy na temat zasady wariacyjnej, tzn. że energia dana tym równaniem stanowi minimum, jeśli ψ odpowiada prawdziwej funkcji falowej stanu podstawowego. Jak już zostało pokazane wcześniej, ψ stanowi jednoznaczny funkcjonał $\rho(\mathbf{r})$, a stąd można wywnioskować, że kiedy $\rho(\mathbf{r})$ odpowiada gęstości ładunku dla stanu podstawowego, energia z równania 3 stanowi minimum. Można tutaj zauważyć, że funkcjonał całkowitej energii z równania 3 jest transformacją Legendre'a uniwersalnej funkcji $F[\rho]$, co stanowi kolejny powód, dla którego podczas pracy z ustalonym zewnętrznym potencjałem $v(\mathbf{r})$ należy minimalizować $E[\rho]$, aby otrzymać stan podstawowy [1, str. 23].

W praktyce obliczeniowej realizacja metod DFT opiera się na podejściu Kohna-Shama. Metoda Kohna-Shama jest wariantem metody HF, bazując również na zbudowaniu układu nieoddziałującego dającego ostatecznie taką samą gęstość, jaka była pierwotnie. Układ taki jest najłatwiejszy do rozwiązania, gdyż funkcja falowa może zostać wyrażona poprzez wyznacznik Slatera dla orbitali, w tym podejściu nazwanym wyznacznikiem Kohna-Shama. Forma funkcjonału energii kinetycznej jest znana dokładnie, jedyną niewiadomą stanowi funkcjonał wymiennie-korelacyjny i to on jest głównym problemem wszystkich metod DFT – dokładny funkcjonał wymiennie-korelacyjny znany jest jedynie dla gazu swobodnych elektronów. Stąd wynikła potrzeba tworzenia przybliżeń pozwalających na obliczenia o różnym poziomie dokładności (wynikającym z jakości zastosowanego funkcjonału wymiennie-korelacyjnego) [3, 5].

Przybliżenie LDA

Najbardziej fundamentalnym, a zarazem najprostszym przybliżeniem, jest przybliżenie lokalnej gęstości (z ang. *Local-Density Approximation* (LDA)) [a także jego rozszerzenie: przybliżenie lokalnej gęstości spinowej (LSDA – *Local Spin Density Approximation*) [6, str. 26]] zaproponowane przez Kohna i Shama [1, str. 26], w którym energia zależy tylko od gęstości [gęstości spinowej dla LSDA] w wybranych punktach, w których funkcjonał jest rozwijany [3, 2, 5]. Istotą LDA [i LSDA] jest założenie, że gęstość badanego układu odpowiada gęstości homogenicznego gazu elektronów, co już jest istotnym ulepszeniem metody HF [3, 4].

Wyprowadzenie LDA należy zacząć od wielkiego układu kanonicznego. Jeśli zapisze się energię kinetyczną elektronu jako $T[\rho(\mathbf{r})]$, wówczas

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

gdzie $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ jest funkcjonałem wymiennie-korelacyjnym energii. Przybliżenie Kohna-Shama bazuje na wykorzystaniu energii wymiennie-korelacyjnej homogenicznego gazu elektronów oszacowanej na podstawie gęstości ładunku w punkcie \mathbf{r} poddanemu rozważaniom. Dlatego też najpierw można zapisać, że $\rho = \rho(\mathbf{r})$, następnie zastąpić energię wymiennie-korelacyjną w \mathbf{r} odpowiadającą jej wartością dla układu gazu elektronowego, który wszędzie ma homogeniczną gęstość ładunku. To przybliżenie jest ważne zawsze, gdy niehomogeniczność rozkładu gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ w

wyniku istnienia zewnętrznego potencjału $v(\mathbf{r})$ jest niewielka. Kluczowym przybliżeniem LDA jest utrzymywanie tego podstawienia energii wymiennie-korelacyjnej, nawet gdy niehomogeniczność jest duża [1, str. 26].

LDA niestety nie oferuje możliwości badania właściwości elektronowych w obecności struktury uporządkowanej magnetycznie. Aby uwzględnić uporządkowanie magnetyczne, należy osobno zająć się stanami spinowymi skierowanymi w górę i w dół. W tym celu sformułowano przybliżenie lokalnej gęstości elektronowej (LSDA) [1, str. 26].

Zgodnie z zasadą wariacyjną dla DFT, należy zastosować wariację równania 3 w odniesieniu do lokalnej gęstości, aby otrzymać

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\rho](\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (4)$$

$\mu_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ jest lokalnym potencjałem wymiennie-korelacyjnym ($\mu_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}$). Podczas uwzględniania wariacji należy narzucić ograniczenie całkowitej liczby elektronów

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

Bez straty na ogólności można zapisać gęstość ładunku jako

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2$$

z $\psi_{\lambda}(\mathbf{r})$ spełniającym ortonormalność, jako że poszukuje się teorii jednoelektronowej. Pojawi się tutaj czynnik 2 podczas sumowania powyższego równania, aby uwzględnić multipletowość spinową. Następnie można zapisać energię kinetyczną elektronu jako

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^N \int \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Ostatecznie, można znaleźć rozwiązanie równania 4 spełniające wymienione powyżej warunki liczby elektronów oraz gęstości ładunku z zachowaniem ortonormalności poprzez rozwiązanie efektywnego jednoelektronowego równania Schrödingera dla ψ_{λ} :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

w którym ε_{λ} jest mnożnikiem Lagrange'a wprowadzonym w celu zapewnienia normalizacji $\int \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$. Na tej podstawie można następnie obliczyć gęstość ładunku oraz energię kinetyczną. Sumowanie powinno się odbywać od niższych poziomów energetycznych. Równanie 5 jest nazywane równaniem Kohna-Shama, a efektywny Hamiltonian jednoelektronowy powiązany z nim jest nazywany Hamiltonianem Kohna-Shama. Ze względu na to, że Hamiltonian ten jest operatorem hermitowskim, jego wartości własne (mnożniki Lagrange'a) ε_{λ} są liczbami rzeczywistymi.

Tutaj wartość własna ε_{λ} najwyższego zajętego poziomu jest identyczna z energią jonizacji układu N elektronów, gdyż

$$\frac{\Delta E}{\Delta N} = \int \frac{\Delta\rho}{\Delta N} \frac{\delta E}{\delta\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int \psi_{\lambda}^* \mathcal{H} \psi_{\lambda} d\mathbf{r} = \varepsilon_{\lambda}$$

co jest powszechnie znane jako twierdzenie Koopmans'a. Równanie Kohna-Shama mogłoby być rozważane jako przybliżenie jednoelektronowe (lub teoria średniego pola), uwzględniając efektywnie oddziaływania wielu cząsteczek, skoro równanie to opisuje pojedynczy elektron istniejący w efektywnym potencjale utworzonym przez gęstość ładunku wszystkich elektronów układu. [1, str. 27-28]

Wszystkie powyższe równania powinny być rozwiązane w sposób samouzgodniony, wtedy prawdą jest, że funkcja falowa ψ_λ jest powiązana z gęstością ładunku elektronowego oraz gęstością energii kinetycznej elektronu poprzez powyżej wskazane relacje. Niemniej jednak nie ma żadnych podstaw teoretycznych, aby traktować wyznacznik Slatera utworzony z ψ_λ jako prawdziwą funkcję falową wielu elektronów, tzn. ψ_λ nie jest jednoelektronową funkcją falową w takim sensie jak w przybliżeniu HF, ale stanowi obiekt (funkcję falową lub amplitudę prawdopodobieństwa), który jest bardziej bezpośrednio związany z prawdziwym rozkładem ładunku elektronowego. Dlatego też ψ_λ nazywana jest efektywną funkcją falową jednoelektronową lub funkcją falową Kohna-Shama [1, str. 28].

LDA najlepiej się sprawdza dla metali, skoro zostało wyprowadzone z jednorodnego gazu elektronów [1, str. 30]. Jednakże funkcjonal ten jest zbyt uproszczony i niedokładny dla badań jakościowych (zwłaszcza w opisie wiązań i barier aktywacji [5, 4]), dlatego też wykorzystuje się go jako korektę "pierwszego stopnia" w innych funkcjonalach [2].

Przybliżenie GGA

Kiedy gęstość elektronowa staje się niejednorodna, energia wymiennie-korelacyjna różni się od wyników dla jednorodnego gazu elektronów. To odchylenie może być wyrażone w postaci gradientu oraz pochodnych wyższych rzędów całkowitej gęstości ładunku [1, str. 32-33]. Jednym z rozwiązań umożliwiających bardziej dokładny jej opis okazały się funkcjonały przybliżenia uogólnionego gradientu (z ang. *Generalised Gradient Approximation* – GGA), w których istnieje zależność nie tylko od gęstości elektronowej (a zatem od zmiany gęstości elektronowej w konkretnych punktach [2]), ale także od jej gradientu, umożliwiając lepszy opis niehomogenicznej natury gęstości cząsteczkowych [3]. Przykładami funkcjonału GGA są BP86, PW91 i PBE [3, 4].

Jedną z form energii wymiennie-korelacyjnej i potencjału GGA jest dana wprost i często jest nazywana Perdew-Wang'86. Dla tej formy należy wprowadzić pojęcie gęstości odcięcia ρ_c , poniżej której udział GGA powinien być odrzucony. Ta gęstość odcięcia musi być tak wyznaczona, aby spełnić zasadę sumowania dla tzw. dziur wymiennych i korelacyjnych. By przezwyciężyć tę trudność, zaproponowano nową formę, którą nazwano Perdew-Wang'91 lub w skrócie PW91. Później stworzono tzw. funkcjonal PBE, który w większym stopniu korzysta z danych empirycznych, ale jest prostszy w obliczeniach w porównaniu do PW91. Dla przykładu, część wymienna funkcjonału jest dana jako

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_s \int \rho_s^{\frac{4}{3}} K_s[s] d\mathbf{r}$$

gdzie

$$s = \frac{|\nabla\rho_s|}{2k_F\rho_s} = \frac{|\nabla\rho_s|}{2\sqrt[3]{6\pi^2\rho_s\rho_s}} = \frac{x_s}{7.7956} \quad x_s = \frac{|\nabla\rho_s|}{\rho_s^{\frac{4}{3}}}$$

natomiast

$$K_s^{LDA} = 3\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$$

$$K_s^{PW91} = K_s^{LDA} \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1} x_s + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2}) s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1} x_s + 0.004s^4}$$

$$K_s^{PBE} = K_s^{LDA} \left(1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \right)$$

gdzie K_s^{LDA} jest wyrażeniem Slatera na energię wymienną w LDA, K_s^{PW91} i K_s^{PBE} są wykorzystywane w funkcjonalach PW91 i PBE; $\kappa = 0.804$, $\mu = 0.21951$. Z drugiej strony, część korelacyjna funkcjonału PBE wygląda następująco:

$$E_c^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) [e_c^{LDA}(\mathbf{r}_s, \xi) + H(\mathbf{r}_s, \xi, t)] d\mathbf{r}$$

gdzie $\xi = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho}$ oraz $t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi(\xi)k_s\rho}$, w którym

$$\phi(\xi) = \frac{\sqrt[3]{(1+\xi)^2} + \sqrt[3]{(1-\xi)^2}}{2} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_B}} = \sqrt{\frac{4\sqrt[3]{(3\pi^2\rho)}}{\pi a_B}}$$

Funkcja $H(r_s, \xi, t)$ jest z kolei dana przez

$$H = \frac{e^2}{a_B} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon_c^{LDA} a_B}{\gamma \phi^3 e^2} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

w którym $\beta = 0.066725$, a $\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} = 0.031091$ [1, str. 33-34].

Funkcjonały te są lepsze do obliczeń termochemicznych niż L(S)DA, ale wciąż nie nadają się do kalkulacji wysokości barier [5].

Funkcjonały hybrydowe

Kolejnym krokiem w rozwoju metod DFT było dodanie zmiennych spinowych gęstości energii kinetycznej do funkcjonału GGA, tworząc tzw. funkcjonały meta-GGA [4, 5]. Jednakże wszystkie dotychczas tworzone funkcjonały były funkcjonalami lokalnymi, gdyż gęstość energii elektronowej w konkretnym punkcie przestrzeni zależała tylko i wyłącznie od zachowania gęstości elektronowej i energii kinetycznej tego punktu oraz jego otoczenia [5].

Wcześniejsze przybliżenia nie pozwoliły ustalić dokładnej formy funkcjonału gęstości; znaleziono duże wkłady korelacji elektronowej w LDA lub GGA. To, czego brakowało, musiało być obecne w funkcjonale wymiennym Focka, który jednakże nie da się zapisać jedynie jako funkcja gęstości. Stąd też pierwszym krokiem mającym zbliżyć DFT do dokładnego funkcjonału gęstości było dołączenie czynnika wymiennego Focka do funkcjonału gęstości, co okazało się być nieskutecznym rozwiązaniem (zwłaszcza w przypadku obliczeń właściwości termochemicznych). Porażka była spowodowana faktem, że funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych LDA i GGA nie da się tak po prostu rozdzielić na części wymienne oraz korelacyjne; z kolei czynnik wymienny Focka nie sprawdza się jako funkcjonal wymiennie-korelacyjny [1, str. 39].

Dlatego też założono, że dokładny potencjał wymiennie-korelacyjny DFT jest znany. Wówczas układ elektronów nieoddziałujących w jądrowym potencjale przyciągania kulombowskiego oraz dokładny potencjał wymiennie-korelacyjny ma rzeczywistą gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r})$, tzn. tą, która pochodzi od w pełni oddziałującego układu elektronów znajdującego się jedynie w jądrowym potencjale przyciągania kulombowskiego. Jeśli siła oddziaływania kulombowskiego odpychania elektron-elektron, tzn. stała sprzężenia, jest kontrolowana pewnym czynnikiem g jako $\frac{g}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, wówczas $g = 0$ oraz $g = 1$ odpowiadają odpowiednio nieoddziałującemu układowi Kohna-Shama oraz w pełni oddziałującemu układowi rzeczywistemu. Możliwa byłaby interpolacja tych dwóch ekstremów, tzn. założenie częściowo oddziałującego układu z częściową wartością stałej sprzężenia g , ale tylko posiadając poprawną wartość gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. W takim układzie należy wprowadzić efektywny potencjał pojedynczego ciała $v_{eff}^g(\mathbf{r})$ niezależnie od zewnętrznego potencjału $v_{ext}(\mathbf{r})$ jako funkcję g , aby zachować gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r})$. Oczywiście jest, że $v_{eff}^0(\mathbf{r})$ powinien być równy "dokładnemu" potencjałowi Kohna-Shama dla $g = 0$ oraz $v_{eff}^1(\mathbf{r}) = 0$ dla $g = 1$. Wówczas Hamiltonian oraz całkowita energia tego układu mogą być zapisane jako

$$\mathcal{H}^g = -\frac{1}{2} \sum_i^N [v_{ext}(\mathbf{r}_i) + v_{eff}^g(\mathbf{r}_i)] + \frac{g}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$E^g = \langle \psi_g | \mathcal{H}^g | \psi_g \rangle = T_s[\rho] + E_{int}^g + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{eff}^g(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

przy czym energia oddziaływania jest zdefiniowana jako

$$E_{int}^g = \frac{g}{2} \langle \psi_g | \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_g \rangle$$

Skoro gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ nie zależy od g , można zróżniczkować wyrażenie na E^g , aby uzyskać

$$\frac{dE^g}{dg} = \frac{E_{int}^g}{g} + \int \frac{dv_{eff}^g(\mathbf{r})}{dg} \rho^g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Następnie całkując to równanie względem g od zera do jedności, można otrzymać

$$E^1 - E^0 = \int_0^1 \frac{dg}{g} E_{int}^g - \int v_{eff}^0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Z drugiej strony, z wyrażenia na E^g dla $g = 0$ można obliczyć E^0 dla nieoddziałującego układu

$$E^0 = T_s[\rho] + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{eff}^0(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Można teraz połączyć ze sobą oba te równania

$$E^1 = T_s[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_0^1 \frac{dg}{g} E_{int}^g$$

a jeśli dokładny funkcjonal wymiennie-korelacyjny $E_{xc}[\rho]$ jest znany, E^1 można zapisać jako

$$E^1 = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Na tej podstawie można uzyskać wyrażenie na funkcjonal wymiennie-korelacyjny

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \frac{dg}{g} E_{xc}^g \quad (6)$$

w którym

$$E_{xc}^g = E_{int}^g - \frac{g}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Równanie 6 łączy ze sobą w sposób adiabatyczny układ nieoddziałujący ($g = 0$) z pełni oddziałującym ($g = 1$) dzięki zastosowaniu ciągłości częściowo oddziałujących układów ($1 \geq g \geq 0$). A chociaż odnosi się wprost jedynie do energii potencjalnej, całkowanie po g pozwala także uzyskać energię kinetyczną energii wymiennie-korelacyjnej. Równanie to stanowi zatem podstawę do tworzenia przybliżonych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych [1, str. 39-41].

Dopiero połączenie funkcjonału lokalnego z nielokalnym funkcjonałem wymiennym HF pozwoliło uzyskać funkcjonały hybrydowe, cechujące się większą dokładnością niż funkcjonały lokalne; wśród nich prym wiodzie funkcjonal B3LYP [3, 5, 4].

(Ciekawy opis metod DFT znajduje się w [7, str. 2719-2722].)

Funkcjonał B3LYP

Funkcjonał hybrydowy B3LYP stworzony z myślą o badaniach dichroizmu kołowego i absorpcji drgań ostatecznie okazał się być dobrym kompromisem pomiędzy kosztami obliczeń i dokładnością wyników. Stał się podstawową metodą stosowaną do badań dla fazy gazowej [8].

Funkcjonał będący hybrydą dokładnego funkcjonału wymiennego Hartree-Focka, czynników wymiennych oraz korelacyjnych lokalnych i z korektą gradientową został zasugerowany po raz pierwszy przez Becke'go w poniższej formie:

$$E_x = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c\Delta E_c^{PW91}$$

E_x^{B88} jest korektą gradientową do funkcjonału wymiennego, a E_c^{PW91} jest korektą gradientową Perdew-Wanga do funkcjonału korelacyjnego. Współczynniki a_0 , a_x i a_c zostały wyliczone przez

Becke'go na podstawie ciepła tworzenia niewielkich cząsteczek jako odpowiednio 0.2, 0.72 i 0.81 i właśnie w takiej formie zaimplementowano je do funkcjonału.

B3LYP wykorzystuje LYP jako funkcjonał korelacyjny, jednak ze względu na to, iż LYP nie ma łatwo oddzielanego czynnika lokalnego, dodano także wyrażenie VWN na lokalną korektę. W ten sposób uzyskano wyrażenie na B3LYP [9]:

$$E_x^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)\Delta E_c^{VWN}$$

Natomiast w pełnej formie prezentuje się on następująco:

$$E_{rmxc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_{rmx}^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

gdzie E_x^{GGA} oraz E_c^{GGA} oznaczają funkcjonały GGA odpowiednio wymienny Becke'go oraz korelacyjny Lee-Yang-Parr'a, natomiast E_x^{LDA} oraz E_c^{LDA} stanowią funkcjonały LDA odpowiednio zwykły oraz korelacyjny Vosko-Wilk-Nusair'a [1, str. 42].

B3LYP okazał się być funkcjonałem uniwersalnym do różnych zastosowań. Wykorzystywany jest szeroko w obliczeniach struktur, energii związków nieorganicznych i organicznych (pomimo tego, że został zaprojektowany głównie z myślą o obliczeniach związków organicznych [1, str. 42]) oraz reakcji chemicznych [10], zwłaszcza ze względu na niski koszt obliczeń związanych z liczbą funkcji bazowych (N) – dla B3LYP wynosi N^4 podczas gdy dla MP2 skaluje się jak N^5 , a dla MP4 lub G2 jak N^7 ; na ogół wyniki nie są idealne, ale w połączeniu z bazą 6-31G(d) pozwala uzyskać rezultaty lepsze niż znacznie większe bazy (cc-pVDz, aug-cc-pVTZ). Niemniej jednak są pewne aspekty, z którymi sobie nie radzi. Wśród nich można wymienić: obliczenia dla dużych układów, rozgałęzionych i liniowych alkanów (zwłaszcza w przypadku obliczeń barier reakcji izodesmicznych oraz energii izomerów), oddziaływań międzycząsteczkowych, entalpii dysocjacji wiązań oraz układów zawierających metale przejściowe [8, 4, 5].

Funkcjonał CAM-B3LYP

Większość funkcjonałów (w tym najszerzej stosowany B3LYP [11]) nie radzi sobie z uwzględnieniem efektów daleko-zasięgowych (dyspersją). Oddziaływanie dyspersyjne polega na przyciąganiu (w wyniku polaryzacji) pomiędzy obojętnymi fragmentami spowodowanym fluktuacjami kwantowej gęstości elektronowej [2]. Efekty daleko-zasięgowe są kluczowe podczas prób modelowania polaryzowalności długich łańcuchów węglowych czy też wzbudzeń, w których następuje transfer ładunku. Powody nieskuteczności odtwarzania powyższych właściwości są znane i wynikają z postaci funkcjonału wymiennego zachowującego się jak $-0.2r^{-1}$ zamiast $-r^{-1}$. Postać potencjału i tak jest satysfakcjonująca, gdyż w innych funkcjonałach (jak LDA i BLYP) w ogóle nie pojawia się wyrażenie z r^{-1} . Tsuneda pokonał problem braku oddziaływań dalekiego zasięgu, poprzez rozdzielenie r_{12}^{-1} na dwie składowe: [11].

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

Pierwsza z nich jest odpowiedzialna za oddziaływania krótkiego zasięgu, druga zaś za oddziaływania dalekiego zasięgu. Kluczowym aspektem obliczeń dla daleko-zasięgowych (LC, z ang. *Long-range-Corrected*) funkcjonałów wymiennych jest stosowanie metod DFT dla pierwszego członu powyższego wyrażenia, a metod HF dla oddziaływań daleko-zasięgowych. Dlatego też zmodyfikowano istniejące wyrażenie na formę funkcjonału wymiennego [11]

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3r$$

na sumę dwóch wyrażeń E_x^{sr} (dla oddziaływań krótkiego zasięgu) oraz E_x^{lr} (dla oddziaływań o dużym zasięgu) o poniższych formach:

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \times \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \text{erf}\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) + 2a_{\sigma}(b_{\sigma} - c_{\sigma}) \right] \right\} d^3r$$

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \int \int \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) \times \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

gdzie $\psi_{i\sigma}$ jest i -tym orbitalem molekularnym dla spinu σ , natomiast a_{σ} , b_{σ} oraz c_{σ} są wyliczone na podstawie następujących wzorów:

$$a_{\sigma} = \frac{\mu K_{\sigma}^{1/2}}{6\sqrt{\pi} \rho_{\sigma}^{1/3}} \quad b_{\sigma} = \exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) - 1 \quad c_{\sigma} = 2a_{\sigma}^2 b_{\sigma} + \frac{1}{2}$$

Jeśli $\mu = 0$, obliczenia LC DFT odpowiadają zwykłemu obliczeniu DFT, natomiast w przypadku, w którym $\mu = \infty$, stanowią zwykłe obliczenia HF [11]. Uogólniając wyrażenie Tsunedy poprzez dodanie dwóch parametrów: α i β :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot erf(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot erf(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

i wprowadzając trzy relacje pomiędzy tymi parametrami

$$0 \leq \alpha + \beta \leq 1 \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad 0 \leq \beta \leq 1$$

utworzona została metoda CAM (z ang. *Coulomb-Attenuating-Method*; w wolnym tłumaczeniu metoda łącząca oddziaływania coulombowskie), w której parametr α odpowiada za udział metody HF w całym zakresie, natomiast parametr β – jako $1 - (\alpha + \beta)$ – jest związany z udziałem metody DFT. Najlepsze rezultaty korelacji obliczeń z danymi eksperymentalnymi zostały osiągnięte, gdy $\alpha + \beta = 0.65$, $\alpha = 0.19$, $\mu = 0.33$ [11]. Metoda ta daje dokładność obliczeniową porównywalną z metodą B3LYP, z kosztami nie przewyższającymi obliczeń B3LYP, dodatkowo uwzględniając właściwości daleko-zasięgowe [11].

Funkcjonał ω B97-XD

Funkcjonał ω B97-XD jest hybrydowym funkcjonalem gęstości posiadającym korektę daleko-zasięgową oraz empiryczne korekty dyspersji atom-atom. Jest on rekomendowany do opisu układów, w których dominujące znaczenie mają oddziaływania niekowalencyjne. Stanowi on dyspersyjną poprawkę do funkcjonału ω B97X, uzupełniając go o brakujące daleko-zasięgowe oddziaływania van der Waalsa [12].

Funkcjonał ω B97-XD (i jego poprzednicy) korzysta z udoskonalonej procedury optymalizacji, powodując polepszenie ogólnej dokładności funkcjonałów daleko-zasięgowych (LC). Procedura ta polega na optymalizacji funkcjonałów LC i hybrydowych jednakową liczbą parametrów w składowych korelacyjnych i wymiennych GGA, co nazywane jest funkcjonalem ω B97. Kolejna optymalizacja całego funkcjonału z dodatkowym parametrem związanym ze zmiennym udziałem dokładnego krótko-zasięgowego funkcjonału wymiennego daje zaś funkcjonal ω B97X. Jednakże dla obu tych funkcjonałów wciąż występuje problem braku nielokalności dziury korelacyjnej, np. braku oddziaływań dyspersyjnych, gdyż częściowo lokalne funkcjonały korelacyjne nie są w stanie uwzględnić efektów korelacyjnych dalekiego zasięgu.

Całkowita energia w schemacie DFT-D jest sumą części pochodzącej z teorii DFT Kohna-Shama (KS-DFT) liczonej przy wykorzystaniu funkcjonału ω B97X oraz empirycznej korekcji dyspersyjnej dla par atomów:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{dysp} \quad (7)$$

W funkcjonale ω B97-XD zdecydowano się na wybór nieskalowanej korekty dyspersyjnej danej jako:

$$E_{dysp} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{ilum}(R_{ij}) \quad (8)$$

gdzie N_{at} jest liczbą atomów badanego układu, C_6^{ij} jest współczynnikiem dyspersji dla pary atomów ij , a R_{ij} jest odległością pomiędzy atomami. Warunki zerowej korekcji dyspersyjnej dla niewielkich

odległości między atomami i prawidłowych asymptotycznych parach potencjałów van der Waalsa są wymuszone poprzez wprowadzenie funkcji tłumienia

$$f_{\text{tłum}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + \alpha \left(\frac{R_{ij}}{R_r}\right)^{-12}} \quad (9)$$

która redukuje się do jedności dla dużych R_{ij} , a zanika wystarczająco szybko, aby zapobiec rozbieżności nietłumionych potencjałów van der Waalsa dla małych R_{ij} . Tutaj R_r jest sumą promieni van der Waalsa pary atomów ij , a jedyny nieliniowy parametr, α , decyduje o sile korekty dyspersyjnej.

Funkcjonał $\omega\text{B97-XD}$ zawiera 100% dokładnego daleko-zasięgowego funkcjonału wymiennego, niewielki ułamek (ok. 22%) dokładnego krótko-zasięgowego funkcjonału wymiennego, zmodyfikowany wymienny funkcjonal gęstości B97 do opisu oddziaływań krótkozasięgowych, korelacyjny funkcjonal gęstości B97 oraz empiryczne poprawki dyspersyjne [12].

Funkcjonał APF-D

Funkcjonał APF-D powstał jako kombinacja funkcjonału gęstości oraz empirycznego dodatku dyspersyjnego w celu odtwarzania nielokalnej natury sił dyspersyjnych występujących w układach, w których istotne znaczenie odgrywają słabe oddziaływania [13].

Funkcjonał gęstości został tak wybrany, aby eliminować fałszywe oddziaływania przed dołączeniem korekty w postaci dodatku empirycznego mającego opisywać fizykę dyspersji pomiędzy sferycznymi atomami (model SAM – z ang. *spherical atom model*). W ten sposób APF-D unika fałszywych oddziaływań daleko-zasięgowych przyciągania lub odpychania obecnych w większości metod DFT.

Pierwszym etapem w tworzeniu tego funkcjonału jest zdefiniowanie funkcjonału gęstości opisywanego przez możliwie niewielką liczbę fałszywych oddziaływań daleko-zasięgowych, które nie zanikają jako R^{-6} . Kolejnym krokiem jest zdefiniowanie prostej formy empirycznego dodatku dyspersyjnego, opartego o model sferycznego atomu, a jako ostatni etap optymalizacja wykorzystywanych zmiennych.

Funkcjonał APF:

Ponieważ dyspersja wynika z korelacji elektronowej, warto wyrazić względny błąd energii korelacji słabo związanych kompleksów jako funkcję odległości:

$$\chi_{\text{model}}(R) = \frac{[E_{\text{model}}(R) - E_{\text{model}}(\infty)] - [E_{\text{HF}}(R) - E_{\text{HF}}(\infty)]}{[E_{\text{CCSD(T)}}(R) - E_{\text{CCSD(T)}}(\infty)] - [E_{\text{HF}}(R) - E_{\text{HF}}(\infty)]}$$

Przy dalekim zasięgu $\chi(R)$ jest względnym błędem energii dyspersyjnej; blisko odległości równowagowej energia oddziaływania obrazuje równowagę przyciągania dyspersyjnego (które powstaje z energii korelacyjnej) oraz odpychania Pauliego (zawartego w energii HF, ale lekko ograniczonego, gdy dołączy się korelację elektronową). Dla małych R pierwotny efekt korelacji łągodzi w niewielkim stopniu odpychanie.

Dla HF $\chi(R) = 0$ dla wszystkich R , a dla CCSD(T)/CBS $\chi(R) = 1$. W każdym modelu, który prawidłowo uwzględnia zależność R^{-6} dla dyspersji, $\chi(R)$ ma pewną stałą wartość. Standardowe funkcjonały DFT nie zawierają żadnych oddziaływań daleko-zasięgowych R^{-6} , generują $\chi(R)$ dążące do zera. Dlatego też w funkcjonale APF-D celem było zaprojektowanie takiego funkcjonału, dla którego $\chi(R)$ ma możliwie małą wielkość dla pośrednich R , zwłaszcza dla wartości R bliskich odległości równowagowej. Zdecydowano się na liniową kombinację funkcjonałów 41.1% B3PW91 oraz 58.9% PBE1PBE (znany również jako PBE0), gdyż wykazały spójne zachowania (B3PW91 odpychające, a PBE0 przyciągające) dla średnich i dużych odległości. Ta liniowa kombinacja funkcjonałów nosi nazwę funkcjonału APF i zawiera 23% funkcjonału wymiennego HF.

Dyspersja opisywana przez model atomu sferycznego SAM:

Energia oddziaływania dyspersyjnego (sił Londona) pomiędzy dwoma niezwiązanymi atomami wyrażana jest zwykle jako:

$$V(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{R_{AB}^6} + \frac{C_{8,AB}}{R_{AB}^8} + \frac{C_{10,AB}}{R_{AB}^{10}} + \dots$$

Model atomu kulistego (SAM) dla dyspersji polega na rozważaniu oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy dwoma sferycznymi powłokami materiału polaryzowalnego. Zakłada się, że grubość tych warstw jest nieskończenie mała, a ich promienie to odpowiednio $r_{s,A}$ i $r_{s,B}$. Wówczas potencjał międzyatomowy jest wyrażony jako:

$$V(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{[R_{AB}^2 - (r_{s,A} + r_{s,B})^2]^3} \times \left\{ 1 - \frac{2}{R_{AB}^2} [r_{s,A}r_{s,B} - (r_{s,A} - r_{s,B})^2] + O(R_{AB}^{-4}) \right\} \quad (10)$$

Drugi człon tego wyrażenia jest znacznie mniejszy (co do wartości) niż pierwszy, a dodatkowo nie wprowadza korekty do głównego zachowania, a jedynie wpływa tylko na wyższe człony, stąd też potencjał SAM można skrócić do formy:

$$V^{SAM}(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{[R_{AB}^2 - (r_{s,A} + r_{s,B})^2]^3} \quad (11)$$

Po rozwinięciu w szereg Taylora dla R_{AB} w stosunku do $r_{s,A} + r_{s,B}$ powstaje:

$$V(R_{AB}) \approx \frac{C_{6,AB}}{R_{AB}^6} \left[1 + 3 \left(\frac{r_{s,A} + r_{s,B}}{R_{AB}} \right)^2 + 6 \left(\frac{r_{s,A} + r_{s,B}}{R_{AB}} \right)^4 + \dots \right] \quad (12)$$

To wyrażenie pokazuje, że międzyatomowe efektywne odcięcie odległości $R_{s,AB} = r_{s,A} + r_{s,B}$ zapewnione przez skończoną powłokę prowadzi do potencjału, który zawiera nie tylko główny czynnik R^{-6} , ale także składowe R^{-8} i R^{-10} .

Każde wyrażenie tego typu zanika gdy R_{AB} staje się małe, a dla tego przypadku, równanie 11 zanika, gdy R_{AB} zmierza do $r_{s,A} + r_{s,B}$. Ponieważ te wyrażenia nie opisują oddziaływania dla krótkiego zasięgu, zawsze muszą być połączone z odpowiednią funkcją tłumienia.

Funkcja tłumienia zdefiniowana zgodnie z koncepcją sferycznego atomu opiera się na opisie osłabienia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy ładunkiem punktowym q_B w punkcie B oraz orbitalem 1s o wykładniku ξ na środku (?? center) A, gdy ładunek przenika orbital i jest dana jako:

$$V(R_{AB}) = \frac{q_B}{R_{AB}} \left[1 - (1 + \xi R_{AB}) e^{-2\xi R_{AB}} \right] \quad (13)$$

Funkcja tłumienia w empirycznym modelu dyspersji powinna opisywać to samo zjawisko fizyczne, a zatem obustronne osłabienie dwóch środków powinno być proporcjonalne do kwadratu wyrażen znajdujących się w powyższym wyrażeniu. To osłabione oddziaływanie Coulomba zanika, gdy $R_{AB} = 0$, ale energia dyspersyjna SAM zaczyna się różnić (diverges at) dla $R_{AB} = R_{s,AB} = r_{s,A} + r_{s,B}$, a więc należy tak zmodyfikować funkcję tłumienia, aby zanikała w pewnej odległości tłumienia $R_{d,AB} > R_{s,AB}$. A zatem wyrażenie na funkcję tłumienia SAM jest następujące:

$$f(R_{AB}) = \begin{cases} 0 & R_{AB} \leq R_{d,AB} \\ \left[1 - \left(1 + 2 \frac{R_{AB} - R_{d,AB}}{R_{d,AB}} \right) \times e^{-4 \left(\frac{R_{AB} - R_{d,AB}}{R_{d,AB}} \right)} \right]^2 & R_{AB} > R_{d,AB} \end{cases} \quad (14)$$

Za funkcją tłumienia stoi silna motywacja, ale jej pochodne drugiego i wyższych rzędów względem R_{AB} są nieciągłe, co ma istotne znaczenie przy liczeniu stałych siłowych oraz badaniu powierzchni

energii potencjalnej. Dlatego też zastosowano funkcję przełączania opracowaną dla numerycznej kwadratury stosowanej w DFT:

$$g(x) = \begin{cases} 0 & x \leq -1 \\ \frac{1}{2} + \frac{3003}{2048} \left(\left(\left(\left(\left(\left(\frac{1}{13}x^2 - \frac{6}{11} \right)x^2 + \frac{5}{3} \right)x^2 - \frac{20}{7} \right)x^2 + 3 \right)x^2 - 2 \right)x^2 + 1 \right)x & -1 < x < 1 \\ 1 & x \geq 1 \end{cases} \quad (15)$$

Funkcja ta jest ciągła razem z jej pochodnymi aż do rzędu szóstego. Aby wartość $g(R_{AB})$ przechodziła płynnie od jedynki do zera pomiędzy $R_{d,AB}$ oraz $1.05 \times R_{d,AB}$ zdefiniowano argument tego wielomianu jako

$$x = 2 \frac{R_{AB} - R_{d,AB}}{0.05R_{d,AB}} - 1 \quad (16)$$

Wówczas funkcja tłumienia zależy tylko od jednej zmiennej ($R_{d,AB}$), która z kolei zależy od pary atomów, których oddziaływanie dyspersyjne jest tłumione.

W efekcie empiryczny potencjał dyspersyjny SAM przyjmuje następującą formę:

$$V^{SAM}(R_{AB}) = \begin{cases} 0 & R_{AB} \leq R_{d,AB} \\ \frac{C_{6,AB}}{[R_{AB}^2 - R_{s,AB}^2]^3} f(R_{AB}) \times g(R_{AB}) & R_{AB} > R_{d,AB} \end{cases} \quad (17)$$

gdzie $R_{d,AB} > R_{s,AB}$, a funkcje $f(R_{AB})$ i $g(R_{AB})$ są zdefiniowane w równaniach 14, 15 i 16.

Model SAM dyspersji opiera się zatem na trzech wielkościach dla każdej pary atomów: współczynnika $C_{6,AB}$, odcięciu odległości $R_{s,AB}$ oraz promieniu tłumienia $R_{d,AB}$, które kontrolują sposób, w jaki rozbieżne oddziaływanie dyspersyjne R^{-6} ustępuje miejsca innym siłom zaangażowanym w tworzenie wiązania chemicznego (np. elektrostatycznym, korelacyjnym, wymiennym) wraz ze zmniejszaniem się odległości między dwoma atomami.

Parametry modelu dyspersyjnego dla APF-D ustalono w oparciu o potencjały jonizacji atomów oraz polaryzowalności oraz kilka zmiennych globalnych [13]:

$$E_{disp} = \sum_{A>B} V^{SAM}(R_{AB}) \quad V^{SAM}(R_{AB}) \text{ z równania 17}$$

$$C_{6,AB} = \frac{3}{2} P_1 \left(\frac{\epsilon_{H,A} \epsilon_{H,B}}{\epsilon_{H,A} + \epsilon_{H,B}} \right) \alpha_A \alpha_B \quad P_1 = 1.18604$$

$$R_{s,AB} = \frac{P_i}{\sqrt{-\frac{1}{2}(\epsilon_{H,A} + \epsilon_{H,B})}} \quad R_{d,AB} = \frac{P_j}{\sqrt{-\frac{1}{2}(\epsilon_{H,A} + \epsilon_{H,B})}} - P_6 \quad P_6 = 0.$$

$$P_i = \begin{cases} P_2 = 1.356477 \times 0.933949, & \text{gd}y \ AB = HH \text{ lub } XHeP_j \\ P_3 = 1.356477 \times 0.396997, & \text{gd}y \ AB = CH \\ P_4 = 1.356477 \times 0.793994, & \text{gd}y \ AB = XH, X \neq C \\ P_5 = 1.356477, & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \quad P_j = \begin{cases} P_7 = 1.058675 \times 0.793994, & \text{gd}y \ AB = CH \\ P_8 = 1.058675 \times 0.933949, & \text{gd}y \ AB = XH, X \neq C \\ P_9 = 1.058675, & \text{w pozostałych przypadkach.} \end{cases}$$

Bazy funkcyjne

Baza funkcyjna jest matematycznym opisem orbitali układu, który jest używany do przybliżonych obliczeń teoretycznych lub modelowania. Stanowi zbiór podstawowych funkcjonalnych bloków budulcowych, które mogą być układane lub dodawane w celu osiągnięcia potrzebnych właściwości. W matematyce, poprzez "układanie" rozumie się dodawanie różnych elementów po wymnożeniu ich przez ich własną stałą:

$$\Psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + \dots + a_k \phi_k$$

gdzie k jest rozmiarem bazy funkcyjnej, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ są funkcjami bazowymi a a_1, a_2, \dots, a_k są stałymi normalizacyjnymi [14, str. 115].

W chemii kwantowej pojęcie bazy funkcyjnej zwykle odnosi się do zbioru (nieortogonalnych) funkcji jednocząsteczkowych używanych do zbudowania orbitali molekularnych [15].

Zadaniem bazy funkcyjnej jest zapewnienie najlepszego przedstawienia nieznanymi orbitali molekularnych (lub gęstości elektronowej) możliwie niewielkim kosztem obliczeń. Ze względu na to, że różne metody i różne właściwości mają niejednakowe wymagania dotyczące baz funkcyjnych, a dodatkowo oczekiwana dokładność zależna jest od zastosowań, nie jest możliwe zaprojektowanie jednej wszechstronnej bazy funkcyjnej [16].

Zgodnie z przybliżeniem LCAO (z ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*) orbitale molekularne są zbudowane z orbitali atomowych (AO). Każdy taki orbital jest funkcją jednoelektronową i reprezentowany jest przez różne funkcje [15].

Rozwiązanie równania Schrödingera dla atomów jednoelektronowych pozwoliło otrzymać orbitale atomowe, które powstały z funkcji radialnej zależnej od odległości elektronu od jądra oraz harmoniki sferycznej [14, str. 115], co zostało zobrazowane w tabeli 1.

Tabela 1: Radialne i kątowe funkcje falowe orbitali; z jest efektywnym ładunkiem jądra dla danego orbitalu atomu, r jest promieniem w jednostkach atomowych, n to główna liczba kwantowa, a $\rho = \frac{Zr}{n}$ [14, str. 116].

orbital	funkcja falowa radialna	funkcja falowa kąтова
1s	$2 \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$1 \times (\frac{\pi}{4})^{1/2}$
2s	$(\frac{\sqrt{2}}{2}) \times (2 - \rho) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$1 \times (\frac{\pi}{4})^{1/2}$
2p	$(\frac{\sqrt{6}}{2}) \times \rho \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$\sqrt{3} \times (\frac{x}{r}) \times (\frac{\pi}{4})^{1/2}$
3s	$(\frac{\sqrt{3}}{9}) \times (6 - 6\rho + \rho^2) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$1 \times (\frac{\pi}{4})^{1/2}$
3p	$(\frac{\sqrt{6}}{9}) \times \rho(4 - \rho) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$\sqrt{3} \times (\frac{x}{r}) \times (\frac{\pi}{4})^{1/2}$

Należy zwrócić tu uwagę, że orbitale atomowe (AO) są rzeczywistymi rozwiązaniami równań Hartree-Focka dla atomu, to znaczy funkcjami falowymi dla pojedynczego elektronu w atomie. Dlatego też funkcje te nazwano "funkcjami bazowymi" lub "kontrakcjami", co jest bardziej odpowiednimi nazwami [14, str. 116].

Slater zauważył, że można użyć funkcji złożonych tylko z harmonik sferycznych i czynnika wykładniczego. Jako pierwsze powstały zatem orbitale typu Slatera (STO – *Slater Type Orbital*), które opisują stan rzeczywisty obserwowany dla gęstości elektronowej w regionie walencyjnym i poza nim, ale nie sprawdzają się w pobliżu jądra [14, str. 116].

W latach pięćdziesiątych XX w. zasugerowano modyfikację funkcji falowej poprzez wprowadzenie funkcji typu Gaussiana, które zawierają czynnik $e^{-\beta r^2}$ zamiast $e^{-\alpha r}$ występujący w STO. Te funkcje są łatwe do badań, chociaż nie reprezentują gęstości elektronowej dla rzeczywistej sytuacji ani orbitali STO. Można jednak pokonać tę niedogodność, używając więcej orbitali typu Gaussiana (GTO – *Gaussian Type Orbital*). Początkowo w obliczeniach wykorzystywano bardzo dużą liczbę pojedynczych GTO, później podzielono (skontraktowano) je na oddzielne funkcje: każda z funkcji bazowych zawiera kilka GTO połączonych ze sobą liniowo z ustalonymi współczynnikami; w ten sposób powstały skontraktowane orbitale typu Gaussiana (CGTO – *Contracted Gaussian Type Orbital*) [14, str. 121].

Wyróżnia się zatem:

- orbitale typu Slatera (*Slater-Type Orbitals*, STO)

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

N jest stałą normalizacyjną, z kolei a, b, c kontrolują moment pędu $L = a + b + c$, ζ decyduje o szerokości orbitalu (duże wartości ζ dają wąską funkcję, małe wartości ζ funkcje dyfuzyjne); orbitale te poprawnie odtwarzają zachowanie krótko- i daleko-zasięgowe.

- orbitale typu Gaussiana (*Gaussian-Type Orbitals*, GTO)

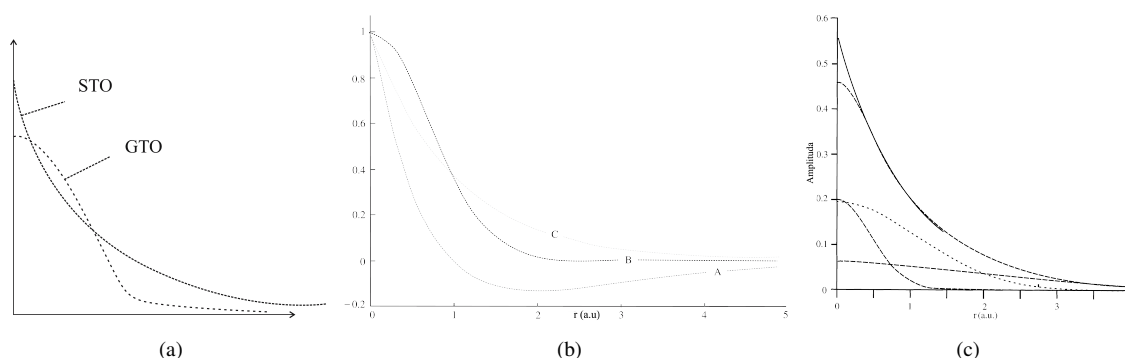
$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

bardzo podobne do orbitali STO (różnią się jedynie częścią wykładniczą): N jest stałą normalizacyjną, a, b, c kontrolują moment pędu, a ζ decyduje o szerokości orbitalu; są znacznie łatwiejsze do obliczeń, stąd ich szerokie rozpowszechnienie.

- orbitale typu Gaussiana skonstruktowane (*Contracted Gaussian-Type Orbitals*, CGTO)

$$\phi_{abc}^{CGTO}(x, y, z) = N \sum_{i=1}^n c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

Ich stworzenie było spowodowane chęcią odtworzenia STO – ze względu na jego dokładność – z użyciem szybszych w obliczeniach orbitali typu Gaussiana. Dlatego też w celu naśladowania orbitalu typu Slatera wykorzystuje się kombinację Gaussianów. W zapisie STO-nG n oznacza liczbę Gaussianów użytych do odtworzenia orbitalu Slatera [15].



Rysunek D-1: Porównanie orbitali: (a) STO ($e^{-\alpha r}$) i GTO ($e^{-\alpha r^2}$); (b) STO i GTO z orbitalem atomowym. A = funkcja orbitalu atomowego, B = funkcja GTO, C = funkcja STO; (c) – uzyskanych za pomocą liniowej kombinacji gaussianów; większa ich liczba zapewnia lepsze wyniki [14, str. 123,127].

Niezależnie od rodzaju orbitali używanych do tworzenia baz funkcyjnych, wyróżnia się kilka typów baz funkcyjnych:

- minimalna – STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G* (spolaryzowana wersja STO-3G) – uwzględnia pojedynczą funkcję bazową dla każdego orbitalu atomowego w atomie; nazywana również bazą funkcyjną single-zeta (single, z, SZ); najpopularniejszą jest baza STO-nG, w której dla każdego STO przypada liniowa kombinacja n orbitali GTO. Pojedynczy GTO jest nazywany orbitalem prymitywnym, a funkcje połączone są nazywane funkcjami skonstruktowanymi. A zatem, jeśli baza funkcyjna zawiera więcej niż jeden prymitywny gaussian może być rozważana jako skonstruktowana;
- Pople’a – 3-21G, 3-21G* (spolaryzowana), 3-21+G (dyfuzyjna), 3-21+G* (z funkcjami polaryzacyjnymi i dyfuzyjnymi), 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-31G(3df,3pd), 6-311G, 6-311G*, 6-311+G*
- korelacyjnie konsystentna (cc – *correlation consistent*) – cc-pVDZ (*correlation consistent valence double zeta*), cc-pVTZ (*correlation consistent valence triple zeta*), cc-pVQZ (*correlation consistent valence quaruple zeta*), cc-pV5Z (*correlation consistent valence quintuple zeta*), aug-cc-pVDZ (*augmented versions of cc-pVDZ*), itd. – używana do obliczeń post HF. Zawiera powłoki funkcji polaryzacji (korelacyjne), które mogą doprowadzić do uzyskania energii elektronowej na poziomie limitu skończonej bazy.
- split-valence – np. SV(P), SVP, DZV, TZV, TZVPP, QZVPP – wykorzystuje pojedynczą funkcję bazową dla orbitali atomowych rdzenia oraz większą bazę dla orbitali atomowych powłoki walencyjnej;
- double-zeta, triple-zeta itd. – najbardziej znana to baza funkcyjna D95 Dunninga – używane są dwie/trzy/itd. funkcje bazowe do opisu każdego orbitalu atomowego, włącznie z orbitalami walencyjnymi oraz orbitalami wewnętrznymi, nazywanymi bazami funkcyjnymi zeta;

- płaskiej fali (*plane wave*) – stosowane dodatkowo oprócz zlokalizowanych baz funkcyjnych [15][14, str. 124-125, 128-129].

Bazy funkcyjne można rozbudować, dodając funkcje polaryzacyjne i/lub dyfuzyjne. **Funkcje polaryzacyjne** używane są wówczas, gdy ważna jest zmiana kształtu (polaryzacja) orbitalu, aby zwiększyć elastyczność bazy funkcyjnej w obszarze walencyjnym cząsteczki. Funkcje polaryzacyjne są funkcjami bazowymi typu *p* lub *d*. Aby spolaryzować funkcję bazową o momencie pędu *l* (np. dla *l* = 0 występuje orbital typu *s*), należy ją połączyć (wymieszać) z funkcjami bazowymi o momencie pędu *l* + 1 (*l* = 1 odpowiada orbitalowi typu *p*) [15][14, str. 130-131]. Z kolei **funkcje dyfuzyjne** mają małe wykładniki ζ , co pozwala na oddalenie elektronu od jądra. Zabieg taki jest niezbędny przy opisie anionów, wysoce elektroujemnych atomów oraz wszędzie tam, gdzie istnieje możliwość dyspersji ładunków (np. stany Rydberga, związki kompleksowe stabilizowane wiązaniami van der Waalsa) [15][14, str. 132].

Więcej informacji można znaleźć w [14, 16, 17].

Mechanika Molekularna (MM)

Obliczenia wykonywane mechaniką molekularną wykorzystują jedynie typy atomów, aby określić funkcje i parametry tworzące dane pole siłowe [18].

Podstawowa funkcja potencjału wykorzystywana w Mechanice Molekularnej ma zazwyczaj formę:

$$E^{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right]$$

Poszczególne człony tego wyrażenia dotyczą: rozciągania (*bonds*), zginania w płaszczyźnie (*angles*), zginania torsyjnego (*dihedrals*) oraz oddziaływań niewiązących (ostatni człon). Tak więc podstawową wiedzę o badanym układzie stanowi tzw. connectivity – opis sposobu połączeń pomiędzy atomami. Program odczytuje typy atomów, rodzaj wiązania pomiędzy nimi (pojedyncze, podwójne itp.) oraz inne dane niezbędne dla wybranego pola siłowego (np. hybrydyzacja, stopień utlenienia). Najtrudniejszym elementem obliczeń jest składowa dotycząca oddziaływań pomiędzy atomami niepołączonymi wiązaniami kowalencyjnymi.

Na ogół w obliczeniach uwzględniane są wszystkie możliwe pary atomów, a zatem liczba członów rośnie kwadratowo z liczbą atomów w badanym układzie. Oddziaływania pomiędzy atomami znajdującymi się blisko siebie są skalowane w dół – zazwyczaj oddziaływania oddzielone jednym i dwoma wiązaniami są przyjmowane jako zero (rozciąganie i zginanie w płaszczyźnie); oddziaływania oddzielone trzema wiązaniami przyjmuje się jako zero lub jeden (w zależności od stosowanego pola siłowego). Widać więc, że dla dużych układów ostatni czynnik znacząco się rozbudowuje. Dlatego też większość programów obliczeniowych dokonuje odcięcia w pewnym momencie. Wówczas energia związana z oddziaływaniami niewiązanymi (E^{NB}) może być zapisana jako:

$$E^{NB} = \sum_i^N \sum_j^{j < i} \left[s_{ij}^{vdW} E_{ij}^{vdW} + s_{ij}^Q E_{ij}^Q \right]$$

E^{vdW} to oddziaływania van der Waalsa, E^Q to oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dwoma centrami (*i* i *j*), a *s* to powiązane z nimi czynniki skalujące. Istnieje drugie, równoważne wyrażenie, w którym wszystkie możliwe kombinacje par atomów (niezależnie od odległości pomiędzy nimi) są rozwijane bez skalowania, a następnie odejmuje się pary już wcześniej uwzględnione:

$$E^{NB} = \sum_i^N \sum_j^{j < i} \left[E_{ij}^{vdW} + E_{ij}^Q \right] - \sum_i^N \sum_j^{j < i} \left[\left(1 - s_{ij}^{vdW}\right) E_{ij}^{vdW} + \left(1 - s_{ij}^Q\right) E_{ij}^Q \right]$$

Taka modyfikacja postaci energii ma dużą zaletę pod względem obliczeniowym. Pierwsza składowa może być realizowana w sposób efektywny, przy wykorzystaniu skalowania liniowego i innych technik, a większość par atomów w drugim członie zeruje się ze względu na czynnik skalujący wynoszący 1. Program tworzy listę par niezerujących się do obliczeń drugiego członu, co tworzy wydajny algorytm (długość listy nieoddziałujących par rośnie liniowo z rozmiarem układu) i nie wymusza żadnych arbitralnych odcięć.

W pakiecie obliczeniowym *Gaussian* są dostępne trzy metody MM. Służą głównie do obliczeń w modelu ONIOM, jednakże nic nie stoi na przeszkodzie, aby wykorzystywać je jako niezależne metody. Poniżej skrótowy ich opis.

- **Amber**

Pole siłowe dedykowane bardzo dużym układom (kwas nukleinowe, białka) opisywane jako "minimalistyczne" ze względu na jego funkcjonalną formę, w której długości wiązań i wartości kątów są reprezentowane poprzez proste diagonalne wyrażenia harmoniczne, oddziaływania van der Waalsa poprzez 6-12 potencjalnych oddziaływań elektrostatycznych wyrażonych oddziaływaniami kulombowskimi ładunków punktowych zlokalizowanych na atomach oraz kąty torsyjne poprzez prosty zbiór parametrów bazujących na ograniczonym zbiorze danych wyliczonym dla niewielkich cząsteczek (co stanowi odróżnienie od pozostałych pól siłowych chcących odtwarzać energie dla możliwie dużych cząsteczek) [19, 20].

- **DREIDING**

Pole siłowe przydatne podczas obliczeń angażujących nowe połączenia między pierwiastkami chemicznymi, gdyż łatwo rozszerzać je na nowe atomy. Filozofia DREIDING bazuje na ogólnych stałych siłowych i parametrach geometrycznych opierających się na hybrydyzacji zamiast stałych siłowych i parametrach zależących od konkretnego połączenia atomów tworzących wiązanie, kąt walencyjny lub torsyjny. Ograniczeniem tego pola siłowego jest problem z odtwarzaniem oddziaływań van der Waalsa i rozkładu ładunków [21].

- **UFF** – bardziej szczegółowy opis znajduje się poniżej ze względu na wybór tego pola siłowego do obliczeń ONIOM.

Pole siłowe UFF

Rozwój pól siłowych ukierunkowany jest na rozszerzenie możliwości ich zastosowania do całego układu okresowego pierwiastków chemicznych, korzystając z systematycznych procedur otrzymywania parametrów niezbędnych do obliczeń. Właśnie taka idea towarzyszy powstaniu Uniwersalnego Pola Siłowego (z ang. *Universal Force Field*, UFF), bazującego na ogólnych zasadach szacowania parametrów pola siłowego na podstawie prostych zależności. Zbiór ten obejmuje: typ atomu, jego hybrydyzację i connectivity [22].

Parametry niezbędne do wygenerowania UFF obejmują zbiór promieni atomowych wiązań zależnych od hybrydyzacji, zbiór kątów hybrydyzacyjnych, parametrów van der Waalsa, barier torsyjnych i inwersyjnych oraz zbiór efektywnych ładunków jądrowych [22].

Uniwersalne pole siłowe obejmuje 126 typów atomów. Atomy podobne chemicznie lub fizycznie traktowane są jako ten sam typ atomu. Do opisu typu atomu służy etykieta (label) złożona z pięciu znaków: pierwsze dwa to symbol atomu, trzeci znak to typ hybrydyzacji lub geometrii zgodnie z ustalonym porządkiem (np. 1=cząsteczka liniowa, 6=oktaedr), ostatnie dwa znaki to wskaźniki lub dodatkowe parametry jak np. stopień utlenienia [22].

Energia potencjalna cząsteczki jest liczona jako superpozycja różnych oddziaływań dwóch, trzech i czterech ciał oraz przedstawiona jako suma oddziaływań walencyjnych lub związanych oraz niezwiązanych:

$$E = E_R + E_A + E_D + E_I + E_{vdW} + E_Q$$

Oddziaływania walencyjne zawierają rozciąganie wiązań (E_R) i zniekształcenia katowe: zginanie kątów walencyjnych (E_A), zginanie kątów dwuściennych (E_D) oraz człony związane z inwersją

(E_I). Oddziaływania niezwiązane opisywane są przez człony określające oddziaływania van der Waalsa (E_{vdW}) oraz oddziaływania elektrostatyczne (E_Q) [22].

Oddziaływania rozciągające opisywane są w postaci modelu oscylatora harmonicznego:

$$E_R = \frac{1}{2}k_{IJ}(r - r_{IJ})^2$$

lub jako funkcja Morse'a:

$$E_R = D_{IJ}(e^{-\alpha(r-r_{IJ})} - 1)^2$$

D_{IJ} to energia dysocjacji wiązania, k_{IJ} to stała siłowa, natomiast r_{IJ} to standardowa lub naturalna długość wiązania.

Funkcja Morse'a zapewnia lepszą dokładność obliczeń ze względu na posiadanie członów anharmonicznych blisko stanu równowagowego (r_{IJ}) i prowadzi do skończonej energii przy zrywaniu wiązań [22].

Naturalna długość wiązania r_{IJ} jest liczona jako suma konkretnych promieni pojedynczych atomów (r_I i r_J), korekcja rzędu wiązania (r_{BO}) oraz korekcja elektroujemności (r_{EN}):

$$r_{IJ} = r_I + r_J + r_{BO} + r_{EN}$$

Do opisu zniekształceń kątowych stosowane są rozwinięcia Fouriera ze względu na odchylenia dla dużych amplitud drgań liczonych dynamiką molekularną, a ponadto współczynniki C_n mogą być wybrane w prosty sposób, aby spełnić właściwe, fizycznie uzasadnione warunki brzegowe [22].

$$E_\gamma = K \sum_{n=0}^m C_n \cos n\gamma$$

Dla wszystkich parametrów dane są zaczerpnięte z odpowiadających im wartości eksperymentalnych dla popularnych związków chemicznych, a w przypadku braku stosownych informacji dokonano założenia istnienia regularnych struktur oktaedrycznych, tetraedrycznych, trygonalnych lub liniowych [22].

Modele rozpuszczalnikowe

Wraz z rozwojem metod obliczeniowych i coraz większą mocą obliczeniową komputerów zaczęto poszukiwać sposobów opisu układów znajdujących się w roztworze: ich reaktywności, zmiany ich geometrii spowodowanej obecnością cząsteczek rozpuszczalnika czy właściwości. Opracowano metodologię włączania efektów rozpuszczalnikowych do algorytmów obliczeniowych stosowanych dotychczas dla cząsteczek izolowanych, które różnią się istotnie między sobą [23].

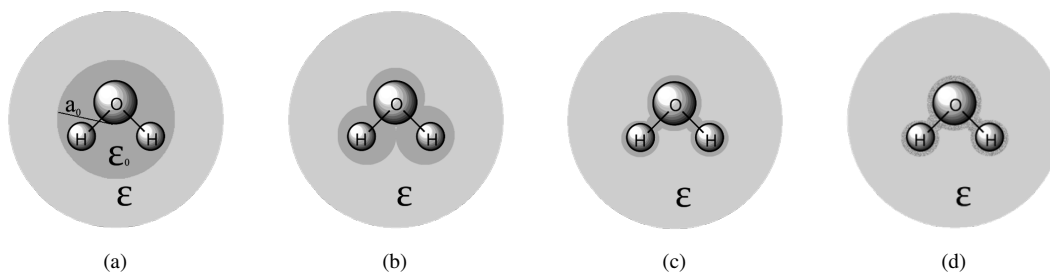
W dużym uproszczeniu można rozróżnić dwie niemal komplementarne klasy: podejście klastrów (dyskretne) oraz podejście ciągłe. Różnicą między nimi jest uwzględnianie dyskretnej (molekularnej) natury cząsteczek rozpuszczalnika w podejściu klastrowym, podczas gdy w podejściu ciągłym używa się opisu makroskopowego (ciągłego) [23].

Szczegółowy opis modelu ciągłego, (skupionego) oraz warstwowego wraz z definicjami poszczególnych pojęć można znaleźć w [24], nie zostaną tu przytoczone, gdyż na podstawie poniższych skróconych opisów można zrozumieć główne idee przemawiające za ich rozróżnieniem.

Model ciągły – SCRF

Jednym ze sposobów uwzględniania efektów rozpuszczalnikowych jest wykorzystanie metod samouzgodnionego pola reakcji (SCRF, z ang. *Self-Consistent Reaction Field*). W metodach tych rozpuszczalnik jest modelowany jako kontinuum jednolitej stałej dielektrycznej tworzącej pole reakcji. Cząsteczka rozpuszczona jest umieszczona w przestrzeni wewnątrz rozpuszczalnika [25].

Istnieją cztery modele realizowane w ramach metod SCRF. Zostały one przedstawione na rys. D-2.



Rysunek D-2: Modele rozpuszczalnikowe w modelu SCRF: (a) – model Onsagera; (b) – model PCM; (c) – model izogęstości (IPCM) oraz (d) – model samouzgodnionej izogęstości (SCI-PCM).

Najprostszym modelem jest **model** pola reakcji **Onsagera**. W modelu tym substancja rozpuszczona zajmuje sferyczną objętość o ustalonym promieniu a_0 , w której oddziałuje rozpuszczalnik. Dipole w cząsteczce indukują dipole w ośrodku, a wytworzone w ten sposób przez dipole rozpuszczalnika pole elektryczne będzie oddziaływać na dipole cząsteczki, prowadząc do stabilizacji układu [25].

Model Polaryzowalnego Ośrodka Ciągłego (PCM, *Polarized Continuum Model*) definiuje objętość jako zespolenie serii przenikających się sfer atomowych. Efekt polaryzacji rozpuszczalnika jest uwzględniany numerycznie, podobnie jak w pozostałych modelach PCM, tzn. IPCM i SCIPCM [25]. Więcej na temat tego modelu w następnej sekcji.

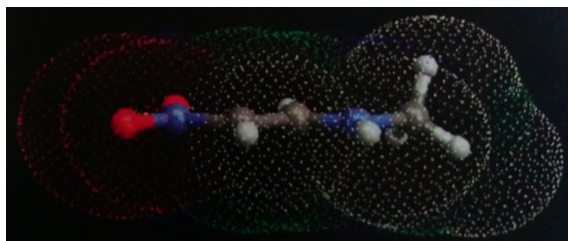
Model izogęstości PCM (IPCM, *Isodensity PCM*) definiuje objętość jako powierzchnię izogęstości elektronowej cząsteczki. Izogęstość jest wyznaczana poprzez procedurę iteracyjną, w której przetwarza się aktualną objętość izogęstości. Otrzymana w ten sposób funkcja falowa jest wykorzystywana do wyliczenia poprawionej powierzchni izogęstości, a cały cykl jest powtarzany wielokrotnie aż do braku zmian kształtu tej objętości [25].

Ze względu na to, że powierzchnia izogęstości stanowi bardzo naturalny (intuicyjny) kształt objętości molekularnej ze względu na zgodność z kształtem reaktywności cząsteczki badanej, została ona wykorzystana również w najbardziej złożonym modelu **SCI-PCM** – modelu samouzgodnionej izogęstości ośrodka ciągłego (*Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model*), w którym uwzględnia się dodatkowo wpływ rozpuszczalnika na gęstość elektronową – kształt powierzchni stałej gęstości ustalany jest w procedurze iteracyjnej. Procedura obliczeniowa poszukuje takiej gęstości elektronowej, która minimalizuje energię, biorąc pod uwagę energię rozpuszczenia zależną od objętości molekularnej, a zatem od gęstości elektronowej. Widać więc, że model SCI-PCM uwzględnia pełne sprzężenie pomiędzy objętością molekularną i gęstością elektronową oraz zawiera składowe sprzężenia pomijane w modelu IPCM [25].

PCM

Model PCM wykorzystujący formalizm integralnego równania (*Integral Equation Formalism*, IEF) jest domyślną metodą SCRF w *Gaussianie*. Jak już zostało wspomniane przy okazji opisu metod SCRF, model ten tworzy objętość zajmowaną przez rozpuszczalnik poprzez zbiór przenikających się sfer [18].

Szkielet IEF-PCM bazuje na tym, iż elektrostatyczna odpowiedź rozpuszczalnika na obecność cząsteczki rozpuszczonej jest reprezentowana przez indukowaną powierzchnię gęstości ładunku rozprzestrzeniającą się na całą objętość otaczającą cząsteczkę rozpuszczoną w sposób dyskretny, jako ładunki punktowe (jak na rys. D-3) umieszczone na powierzchni tej objętości [23].



Rysunek D-3: Tworzenie powierzchni gęstości elektronowej w modelu PCM [26].

Każdy ładunek punktowy jest związany z małym polem umieszczonym w punkcie s_i tej objętości. W formalizmie macierzowym wyrażenie to można zapisać jako:

$$Qq = -V$$

Q to macierz kwadratowa zależna od geometrii objętości i przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika, V jest macierzą kolumnową potencjałów elektrostatycznych cząsteczki rozpuszczonej w punktach s_i .

Ten schemat może być uogólniony poprzez zastąpienie ładunku substancji rozpuszczonej odpowiednią funkcją falową, prowadząc do podejścia IEF-PCM. Te ładunki tworzą pole odpowiedzi rozpuszczalnika (historycznie nazywane polem reakcji), które na ogół zmienia rozkład ładunków substancji rozpuszczonej w stosunku do cząsteczki izolowanej, a jest zależne od potencjału rozkładu ładunków substancji rozpuszczonej. W konsekwencji tego obustronnego oddziaływania substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona problem musi być rozwiązywany iteracyjnie aż do samouzgodnienia ładunków rozpuszczalnika z funkcją falową substancji rozpuszczonej [23].

Oddziaływania substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona są opisywane dodatkowymi członami Hamiltonianu substancji rozpuszczonej i mogą być wyrażone ogólnie jako produkt macierzowy

$$I = q^l V$$

W praktyce obliczeniowej ładunki te są zazwyczaj rozdzielane na części indukowane przez jądra (q^N) i indukowane przez elektrony (q^e), a rozdzielenie to jest wykonywane poprzez ustalanie źródeł pochodzących od jąder i elektronów potencjału V substancji rozpuszczonej [23].

Istnieją dwie procedury iteracyjne. W pierwotnie stosowanym PCM wykorzystywano schemat podwójnej iteracji, zgodnie z którym funkcja falowa jest w pełni optymalizowana przed poprawieniem ładunków powierzchniowych. W aktualnej praktyce obliczeniowej korzysta się ze schematu pojedynczej iteracji, w którym ładunki powierzchniowe są optymalizowane w tym samym czasie co funkcja falowa, dla każdego cyklu optymalizacji funkcji falowej ładunki są przeliczane aż do obustronnego uzgodnienia [23].

IEF-PCM a C-PCM

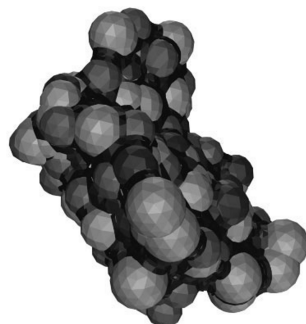
Dość podobnym modelem do IEF-PCM jest C-PCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*, tzn. model polaryzowalnego ośrodka ciągłego podobnego do przewodnika) ze względu na to, iż oba modele umieszczają cząsteczkę w otoczeniu (przestrzeni), którego powierzchnia jest stabilizowana stałą dielektryczną rozpuszczalnika, a więc wykorzystują przenikalność dielektryczną rozpuszczalnika. Różnica pomiędzy nimi wynika z metody używanej do zdefiniowania owej przestrzeni.

IEF-PCM wykorzystuje połączone sfery, aby wymodelować rozpuszczalnik, a także promienie sfer, które zgadzają się z atomami rozpuszczalnika. Tutaj jednolita przenikalność dielektryczna rozpuszczalnika zachowuje się jak funkcja falowa modelowanego rozpuszczalnika.

Z kolei C-PCM wykorzystuje unikalne, małe obszary na tych połączonych sferach nazywane tetrakotą/mozaiką (z ang. *tesserae*). Te mozaiki są definiowane poprzez ich położenia i oddziaływanie

ze stałą dielektryczną. Częściowe ładunki są następnie przypisywane do każdej kostki mozaiki w zależności od potencjału elektrostatycznego [27].

Więcej na temat tych modeli można znaleźć w [28] (IEF-PCM) oraz w [29] (C-PCM).



Rysunek D-4: Wykorzystanie mozaiki w modelu C-PCM; objętość substancji rozpuszczonej na przykładzie białka krambiny, z mozaiką mającą średnio powierzchnię 0.4 \AA^2 [29].

Model klasterowy – ONIOM

Standardowo stosowane podejście *ab initio*, zwłaszcza z uwzględnianiem efektów korelacyjnych wyższych rzędów jest obliczeniowo kosztowne. Wysoka zależność czasu obliczeń od liczby atomów w cząsteczce sprawia, że takie obliczenia są niemożliwe dla układów o wielu atomach. Ponadto, wybór wielkości bazy funkcyjnej również ma niezwykle istotne znaczenie dla uzyskiwanej dokładności wyników [30]. Z kolei dla dużych układów obliczenia wykonuje się dla niewielkich modeli mających przedstawiać badany układ lub przy użyciu metod dających mierne rezultaty (metody półempiryczne lub mechanika molekularna). Oba te przybliżenia nie są satysfakcjonujące [30, 31].

Oczywistym rozwiązaniem tego problemu jest podzielenie badanego układu na dwie (lub więcej) części lub warstw traktujących z różną dokładnością obliczeniową interesujące badacza wycinki układu. Fragment najistotniejszy opisywany byłby za pomocą najdokładniejszej metody obliczeniowej, natomiast pozostała część metodą mniej wymagającą. Takie metody hybrydowe różnią się przede wszystkim dwoma aspektami. Pierwszym z nich jest podejście do granicy pomiędzy warstwami. W najprostszym przypadku, gdy nie ma wiązania kowalencyjnego pomiędzy warstwami, nie istnieje specjalny region graniczny. Przykładem takiego układu jest opis cząsteczki badanej (liczonej bardziej dokładną metodą) otoczonej cząsteczkami rozpuszczalnika (przy wykorzystaniu mniej dokładnych metod). W bardziej złożonych układach, w których ważny jest fragment całości, istotne staje się podzielenie zadania badawczego na kilka warstw. Wówczas niektóre wiązania kowalencyjne muszą zostać zerwane, gdyż znajdują się pomiędzy dwiema warstwami. W takiej sytuacji wiązania te należy wysycić innymi atomami (najczęściej atomami wodoru), aby zachować realizm modelu chemicznego. Drugim – kluczowym – aspektem, który należy rozważyć, planując stworzenie metody hybrydowej, jest opis oddziaływania ze sobą warstw badanego układu [31].

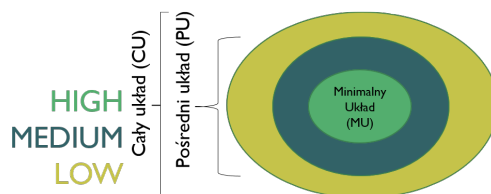
W modelu ONIOM (*Own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*) najczęściej wyróżnia się dwie lub trzy warstwy [30], choć model ten może być wykorzystany na dowolną liczbę (N) metod, które wymagają $2N-1$ obliczeń [23, 30].

W koncepcji trzy-warstwowego ONIOMu zilustrowanej na rys. D-5 energia układu liczona jest jako:

$$E(\text{ONIOM3}) = E(\text{HIGH}, \text{MU}) + E(\text{MEDIUM}, \text{PU}) + E(\text{LOW}, \text{CU}) \\ - E(\text{MEDIUM}, \text{MU}) - E(\text{LOW}, \text{CU})$$

gdzie HIGH, MEDIUM, LOW to stopień zaawansowania metod obliczeniowych (od najbardziej zaawansowanego do najmniej wymagającego), natomiast MU – Modelowy Układ (warstwa najbardziej istotna badawczo pod względem obliczeniowym), PU – Pośredni Układ (który zawiera w sobie

MU, jak na rys. D-5), CU – Cały Układ (warstwa najbardziej zewnętrzna dodatkowo uwzględniająca PU).



Rysunek D-5: Koncepcja modelu ONIOM; na podstawie [30].

Wersja z dwoma warstwami jest uproszczeniem powyższego modelu (i jest zgodna z koncepcją modeli IMOMM i IMOMO) – nie występują w niej pośrednie składowe (MEDIUM oraz PU), a więc wyrażenie na energię ma następującą postać:

$$E(\text{ONIOM3}) = E(\text{HIGH}, \text{MU}) + E(\text{LOW}, \text{CU}) - E(\text{LOW}, \text{CU})$$

Zasady geometrycznego łączenia ze sobą warstw są identyczne jak w modelach IMOMM i IMOMO, a ogólna idea jest taka, aby wiązania łączące warstwy zostały zamrożone [30], natomiast współrzędne atomów były identyczne dla wszystkich warstw [23].

ONIOM-PCM

Metoda ONIOM-PCM, jak sugeruje jej nazwa, jest połączeniem modelu ONIOM z PCM. Zarówno metody ośrodka ciągłego, jak i metody hybrydowe są wysoce cenione podczas praktycznego korzystania z chemii obliczeniowej. Pozwalają one na bardziej wiarygodne obliczenia niż dotychczas prowadzono dla swobodnych cząsteczek: modele PCM umożliwiają uwzględnianie efektów rozpuszczalnikowych, natomiast metody hybrydowe pozwalają uzyskać bardziej dokładne wyniki dla dużych układów. Niejednokrotnie pożądanym byłoby uwzględnienie obu aspektów jednocześnie, stąd pomysł na scalenie obu podejść [23].

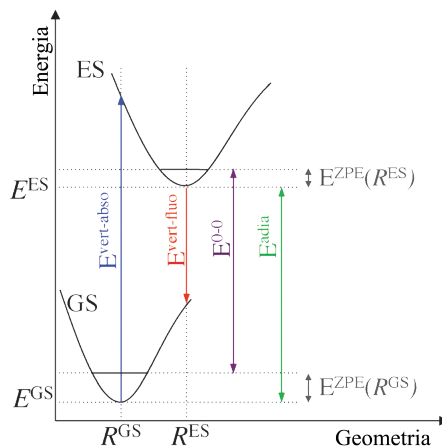
Przy tworzeniu tej metody najistotniejszym aspektem, który należy rozważyć, jest sposób uwzględniania efektów rozpuszczalnikowych w badanym układzie, aby zachować naturę fizyczną problemu bez wprowadzania dodatkowych artefaktów i/lub pomijania części oddziaływań pomiędzy układem a otoczeniem. Nie bez znaczenia jest także wydajność tych obliczeń [23].

Zaproponowano cztery rozwiązania tego problemu, wszystkie zostały zdefiniowane dla pojedynczej przestrzeni określonej przez Cały Układ (CU) (dla przypomnienia – rys. D-5). Trzy z nich można uszeregować hierarchicznie. Najlepsza z metod, **ONIOM-PCM/A**, wykorzystuje dla wszystkich trzech obliczeń samouzgodnione pole reakcji poprzez zintegrowaną gęstość ONIOM. Jest to metoda "poprawna", zgodna z założeniem "integracji" ONIOMu. Druga w kolejności, **ONIOM-PCM/B**, różni się jedynie polem reakcji, które nie jest już zintegrowane, a zamiast tego jest to gęstość CU liczona metodą LOW. Najniższy w hierarchii, **ONIOM-PCM/C**, uwzględnia efekt rozpuszczalnikowy dla CU jedynie dla LOW, natomiast MU jest liczony dla próżni. Czwarta z metod, **ONIOM-PCM/X** jest przybliżeniem do ONIOM-PCM/A, ale pole reakcji dla każdego z obliczeń jest liczone niezależnie od pozostałych (każde z obliczeń ma własne ładunki, zamiast pojedynczego zbioru zintegrowanych ładunków używanego w ONIOM-PCM/A) [23].

Obliczenia stanów wzbudzonych – TD-DFT

Aby zająć się elektronowymi stanami wzbudzonymi, które zwykle powstają w wyniku oddziaływań materii ze światłem, DFT powinno móc uwzględniać zależną od czasu naturę fal elektromagnetycznych [32]. I faktycznie, DFT może zostać rozszerzona również do teorii zależnej od czasu, w której Hamiltonian zależy od czasu. Jednakże w przypadku zależnym od czasu zasada wariacyjna nie jest zachowywana, a funkcjonal Hamiltonianu zależy nie tylko od gęstości ładunku $\rho(\mathbf{r}, t)$, ale także od

funkcji falowej $\psi(t_0)$ w początkowym czasie t_0 . Oczywiście, jeśli stan początkowy w czasie $t = t_0$ jest stanem podstawowym, funkcjonal jest wyznaczany jednoznacznie tylko poprzez gęstość ładunku $\rho(\mathbf{r}, t)$, skoro funkcja falowa w czasie t_0 jest jednoznacznym funkcjonałem gęstości ładunku w $t = t_0$ dzięki niezależnemu od czasu DFT opisanemu w sekcji dotyczącej DFT (na str. 11) [1, str. 24].



Rysunek D-6: Uproszczony diagram krzywej energii potencjalnej przedstawiający tylko dwa stany singletowe bez ich krzyżowania; ES – stan wzbudzony, GS – stan podstawowy, ZPE – energia drgań zerowych [32, 33].

Dowód teorii TD-DFT nie bazuje na zasadzie wariacyjnej, ale na fakcie, że zarówno potencjał zewnętrzny $v(\mathbf{r}, t)$, jak i operator gęstości prądu paramagnetycznego

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2i} \sum_i [\nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \nabla]$$

mogą być rozwinięte w szereg Taylora o potęgach $t - t_0$ wokół czasu początkowego t_0 . Wówczas można wykorzystać równanie ciągłości

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$$

aby udowodnić jednoznaczność Hamiltonianu jako funkcjonału gęstości $\rho(\mathbf{r}, t)$ [1, str. 25].

Różne energie elektronowych stanów wzbudzonych (ES – *excited state*), które mogą stanowić cel obliczeń TD-DFT, zostały przedstawione na rys. D-6.

Różnica energii pomiędzy stanem wzbudzonym a podstawowym (GS – *ground state*) wyznaczona na podstawie geometrii stanu podstawowego odpowiada idealizowanej (wertykalnej) absorpcji,

$$E^{vert-absor} = E^{ES}(R^{GS}) - E^{GS}(R^{GS})$$

podczas gdy te same dane obliczone dla geometrii stanu wzbudzonego odpowiadają fluorescencji (jeśli stan wzbudzony jest stanem singletowym)

$$E^{vert-fluo} = E^{ES}(R^{ES}) - E^{GS}(R^{ES})$$

lub fosforescencji (jeśli ES jest stanem trypletowym). $E^{vert-absor}$ jest, jak dotąd, najczęściej liczona w TD-DFT, gdyż nie wymaga wiedzy na temat gęstości stanu wzbudzonego ani jego gradientu energii. Z kolei oszacowanie fluorescencji wymaga dostępu do sił TD-DFT (większość funkcjonałów ma je już zdefiniowane), aby zoptymalizować geometrię stanu wzbudzonego, jednakże ze względu na to, że proces empiryczny nie może być widziany jako czysto wertykalny, proste porównania absorpcji wertykalnej i/lub energii emisji z mierzoną długością fali maksymalnej absorpcji (λ_{max}) jest procedurą jedynie przybliżoną [32].

Udział adiabatyczny jest prostą różnicą energii dwóch stanów znajdujących się w swoich minimach, tzn.

$$E^{adia} = E^{ES}(R^{ES}) - E^{GS}(R^{GS})$$

i jest niejako produktem ubocznym połączonych obliczeń absorpcji oraz fluorescencji. Z kolei wyznaczenie energii $0-0$ wymaga obliczeń ΔE^{ZPE} , które jest różnicą energii drgań zerowych pomiędzy ES i GS:

$$E^{0-0} = E^{adia} + \Delta E^{ZPE} \quad \Delta E^{ZPE} = E^{ZPE}(R^{ES}) - E^{ZPE}(R^{GS})$$

Zaletą obliczeń energii $0-0$ jest możliwość wiarygodnych porównań z danymi empirycznymi: badania dla fazy gazowej potrafią często wykryć pasma $0-0$, natomiast dla pomiarów w fazie skondensowanej punkt przecięcia krzywych absorpcji i fluorescencji może być używany jako odnośnik $0-0$ [32].

Pomimo dwóch przybliżeń, które mogą sprawić problemy (a zatem wyboru odpowiedniego funkcjonału wymiennie-korelacyjnego oraz przybliżenia adiabatycznego mającego rdzeń wymiennie-korelacyjny, który nie zależy od częstości), TD-DFT wciąż pozostaje najczęściej stosowaną teorią poświęconą badaniom właściwości spektralnych związków (w tym barwników). Popularność swoją zawdzięcza łatwości i szybkości obliczeń, a także dostępności analitycznych pochodnych pierwszego (gradienty) i drugiego (Hessiany) rzędu umożliwiających badanie powierzchni energii potencjalnej oraz możliwością wykorzystania TD-DFT w modelowaniu bardziej złożonych układów: uwzględniania rozpuszczalników, biocząsteczek, metali i ciał stałych [33, 32].

TD-DFT dla modeli rozpuszczalnikowych

Właściwości stanu wzbudzonego zwykle są bardziej wrażliwe na wpływ środowiska niż stan podstawowy. Dlatego też niezwykle istotnym zadaniem jest określenie celu prowadzonych obliczeń. Niezależnie od rodzaju otoczenia, ważne jest także odtworzenie odpowiedzi środowiska na przejście elektronowe w cząsteczce; rozróżnia się dwa limity reakcji: **tryb oddziaływania nierównowagowego** (*neq*) i **równowagowego** (*eq*). W pierwszym z nich tylko elektrony ośrodka reagują na stan wzbudzony cząsteczki, a efektywna stała dielektryczna ośrodka oddziałuje z nowym stanem elektronowym. W drugim, dopuszczalna jest całkowita relaksacja środowiska (elektronów i jądra), a efektywna stała dielektryczna oddziałuje identycznie jak dla stanu podstawowego. Generalnie, przejścia wertykalne są tak szybkie, że powinny być liczone przy limicie nierównowagowym, natomiast optymalizacja stanów wzbudzonych lepiej odpowiada sytuacji równowagowej, dlatego też energie można policzyć jako:

$$\begin{aligned} E^{vert-abs}(neq) &= E^{ES}(R^{GS}, neq) - E^{GS}(R^{GS}, eq) \\ E^{vert-fluo}(neq) &= E^{ES}(R^{ES}, eq) - E^{GS}(R^{ES}, neq) \\ E^{adia}(eq) &= E^{ES}(R^{ES}, eq) - E^{GS}(R^{GS}, eq) \quad E^{0-0}(eq) = E^{adia}(eq) - \Delta E^{ZPE}(eq) \end{aligned}$$

Należy zauważyć, że dla absorpcji rozpuszczalnik jest w równowadze ze stanem podstawowym, ale w nierównowadze ze stanem wzbudzonym, odwrotna sytuacja zachodzi dla emisji. Tu również trzeba podkreślić, że energie adiabatyczna oraz $0-0$ z definicji odpowiadają limitowi równowagowemu [32].

Spośród różnych ośrodków, najwięcej wysiłku poświęcono obliczeniom dla cząsteczek rozpuszczonych. Jak już zostało wspomniane w sekcji Modele rozpuszczalnikowe, istnieją dwa podejścia uwzględniające efekty rozpuszczalnikowe: jawne i niejawne. W podejściu jawnym cząsteczki rozpuszczalnika mają fizyczną postać i najczęściej liczone są metodami mechaniki molekularnej, co wiąże się z dużymi kosztami obliczeń. Wówczas obliczenia TD-DFT muszą być przeprowadzane wielokrotnie jako "migawki" obliczeń. Z kolei drugie z podejść przedstawia cząsteczki rozpuszczalnika jako pozbawione struktury kontinuum mające te same właściwości makroskopowe jak reprezentowany przez nie rozpuszczalnik. Podejście to nie uwzględnia konkretnych oddziaływań cząsteczka rozpuszczona-rozpuszczalnik, ale pozwala na obliczenia mające relatywnie niski koszt.

W modelach ciągłych granica pomiędzy cząsteczką poddaną badaniu a rozpuszczalnikiem musi być właściwie spolaryzowana. Podczas obliczeń TD-DFT oddziaływania tej polaryzacji z przejściem

elektronowym mogą być liczone z różną dokładnością. Najbardziej podstawowym modelem jest tzw. schemat liniowej odpowiedzi (LR – *Linear Response*) zapewniający przybliżenie pierwszego rzędu, co może być ulepszone, stosując podejścia określonego stanu (SS – *State-Specific*) – opierające się na samouzgodnieniu – lub poprawionej liniowej odpowiedzi (CLR – *Corrected Linear Response*) – bazującego na rachunku zaburzeń [32].

Różnica pomiędzy tymi dwoma podejściami może być zrozumiana poprzez interpretację wzbudzenia w roztworze rozumianego jako proces dwuetapowy. W pierwszym kroku cząsteczka (która w stanie podstawowym znajdowała się w równowadze z rozpuszczalnikiem) jest wzbudzana do stanu i , opisywanego przez funkcję falową $|i^{(0)}\rangle$ w obecności pola reakcji $V(0)$, tzn. cała polaryzacja rozpuszczalnika jest zamrożona dla wartości odpowiedniej dla stanu podstawowego substancji rozpuszczonej. Zmiana energii powiązana z tym procesem jest opisywana przez $\Delta E_{0i}^{(0)}$. W tym etapie nie ma żadnych różnic pomiędzy oboma podejściami. W drugim kroku procedury wzbudzenia, następuje poprawianie stopni swobody rozpuszczalnika, aby uzyskać równowagę z gęstością ładunku stanu wzbudzonego substancji rozpuszczonej. Tutaj pojawiają się różnice w opisie przez obie teorie, gdyż zmiana energii towarzysząca relaksacji stopni rozpuszczalnika w teorii określonego stanu jest dana wyrażeniem $\frac{1}{2}[\langle i^{(0)}|\hat{V}|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{V}|0\rangle][\langle i^{(0)}|\hat{Q}_d|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{Q}_d|0\rangle]$, natomiast dla liniowej odpowiedzi nie jest dana w formie jawnej. Z drugiej strony, LR wyjaśnia korektę dynamiczną do energii stanu wzbudzonego (daną jako $\langle i^{(0)}|\hat{V}|0\rangle\langle 0|\hat{Q}_d|i^{(0)}\rangle$), która jest uwalniana jako odpowiedź rozpuszczalnika na gęstość ładunku substancji rozpuszczonej oscylującej z częstością Bohra [34].

Teoria określonego stanu – SS-TD-DFT

Stany stacjonarne (zarówno podstawowe, jak i wzbudzone) ψ_i substancji rozpuszczonej są uzyskiwane jako rozwiązania nieliniowego i niezależnego od czasu równania Schrödingera:

$$\mathcal{H}_M(\psi_i)|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad \mathcal{H}_M(\psi_i) = \mathcal{H}_M^{vac} + V(\psi_i)$$

gdzie \mathcal{H}_M^{vac} jest Hamiltonianem swobodnej cząsteczki M oraz $V(\psi_i)$ jest nieliniowym operatorem opisującym oddziaływanie substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem o ogólnej formie $V(\psi_i) = A\langle\psi_i|B|\psi_i\rangle$. W przypadku modelu ciągłego (np. PCM), A odpowiada cząsteczkowemu operatorowi potencjału elektrostatycznego \hat{V} , podczas gdy B odpowiada jawnemu operatorowi ładunku \hat{q} , który opisuje polaryzację rozpuszczalnika poddanego potencjałowi elektrostatycznemu wytworzonym przez substancję rozpuszczoną M w odniesieniu do jawnego rozkładu powierzchni rozciągającego się na powierzchni objętości, w której znajduje się M [34].

Stany stacjonarne spełniające owe równanie, tworzą stacjonarnie funkcjonal swobodnej energii $G(\psi_i)$ zdefiniowany jako

$$G(\psi_i) = \langle\psi_i|\mathcal{H}_M(\psi_i)|\psi_i\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi_i|V(\psi_i)|\psi_i\rangle$$

Opisuje on energię swobodną całego układu substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik w odniesieniu do stanu referencyjnego, w którym ośrodek rozpuszczalnika jest niezakłócony, a cząsteczki tworzące M (jądra i elektrony) nie oddziałują i nie posiadają energii kinetycznej. Aby ułatwić zapis, zamiast ψ_i będzie wykorzystywany symbol i .

Energia swobodna wzbudzonych stanów elektronowych w stosunku do energii stanu podstawowego jest nazywana energią wzbudzenia elektronowego i jest zdefiniowana jako $\Delta G_{0i} = G(i) - G(0)$. Energie wzbudzenia dane przez to równanie odpowiadają sytuacji, w której rozpuszczalnik jest w stanie natychmiast (co nie odpowiada w pełni wynikowi empirycznemu) dostosować się do zmiany funkcji falowej substancji rozpuszczonej po wzbudzeniu (od $|0\rangle$ do $|i\rangle$) skoro powstały jako różnice równowagowych swobodnych energii (czasem są nawet nazywane "równowagowymi" energiami wzbudzenia).

Aby rozwiązać nieliniowe równanie Schrödingera dla stanów wzbudzonych substancji rozpuszczonej, należy zastosować rachunek zaburzeń, który zostanie ograniczony do pierwszego rzędu, aby zachować prostotę wywodu. Hamiltonian zerowego rzędu jest dany jako $\mathcal{H}_M(0) = \mathcal{H}_M^{vac} + V(0)$, dodatkowo trzeba założyć, że rozwiązania równania Schrödingera odpowiadające takiemu Hamiltonianowi są znane:

$$\mathcal{H}_M(0)|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle \quad (18)$$

gdzie $|i^{(0)}\rangle$ jest i -tym stanem elektronowym otrzymanym w obecności (ustalonego) pola reakcji spowodowanym stanem podstawowym $[V(0)]$ ($|0\rangle$ będzie oznaczało stan podstawowy).

Zaburzone równanie Schrödingera dla stanu $|i\rangle$ dane jest równaniem:

$$\{\mathcal{H}_M(0) + \lambda[V(i) - V(0)]\}|i\rangle = E|i\rangle \quad (19)$$

w którym został wprowadzony parametr zaburzenia λ , aby doprowadzić do oddzielenia różnych rzędów zaburzeń. Parametr λ mierzy przejście z pola reakcji stanu podstawowego ($\lambda = 0$) do takiego, które jest odpowiednie dla stanu wzbudzonego i ($\lambda = 1$).

Funkcjonał swobodnej energii $G^\lambda(i)$, którego stacjonarność daje równanie 19 ma następującą postać:

$$G^\lambda(i) = \langle i|\mathcal{H}_M(0) + \lambda[V(i) - V(0)]|i\rangle - \frac{1}{2}\lambda[\langle i|V(i)|i\rangle - \langle 0|V(0)|0\rangle] \frac{1}{2}\langle 0|V(0)|0\rangle \quad (20)$$

Rozwiązanie równania 19 jest uzyskiwane poprzez szereg potęgowy $E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda E^{(2)} + \dots$, $|i\rangle = |i^{(0)}\rangle + \lambda|i^{(1)}\rangle + \dots$. Ze względu na nieliniową naturę operatora oddziaływania $V(i)$, on również musi być rozwinięty w szereg potęgowy: $V(i) = V^{(0)}(i) + \lambda V^{(1)}(i) + \dots$, gdzie

$$V^{(0)}(i) = \hat{\mathbf{V}} \cdot \langle i^{(0)}|\hat{\mathbf{Q}}|i^{(0)}\rangle = V(i^{(0)}) \quad V^{(1)}(i) = 2\hat{\mathbf{V}} \cdot \langle i^{(0)}|\hat{\mathbf{Q}}|i^{(1)}\rangle$$

Należy teraz wstawić wszystkie te szeregi potęgowe do równania 19 i oddzielić różne rzędy zaburzeń. Dla rzędu zerowego powstało (zgodnie z oczekiwaniami):

$$\mathcal{H}_M(0)|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle$$

Równanie pierwszorzędowe dla funkcji falowej jest dane jako:

$$\mathcal{H}_M^{vac}|i^{(1)}\rangle + [V(i^{(0)}) - V(0)]|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(1)}\rangle + E^{(1)}|i^{(0)}\rangle$$

Rzutując to równanie względem $|i^{(0)}\rangle$, można otrzymać pierwszorzędową poprawkę do energii

$$\langle i^{(0)}|V(i^{(0)}) - V(0)|i^{(0)}\rangle = E^{(1)}$$

Ze względu na fakt, że ważne są tutaj tylko energie wzbudzenia dla pierwszego rzędu, można pominąć wyrażenie dla $|i^{(1)}\rangle$. Energia z korektą dla pierwszego rzędu, E_i^1 jest zatem dana jako

$$E_i^1 = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = \langle i^{(0)}|\mathcal{H}_M(0)|i^{(0)}\rangle + \langle i^{(0)}|V(i^{(0)}) - V(0)|i^{(0)}\rangle$$

a badając definicję $\mathcal{H}_M(0) = \mathcal{H}_M^{vac} + V(0)$, można otrzymać

$$E_i^1 = \langle i^{(0)}|\mathcal{H}_M^{vac}|i^{(0)}\rangle + \langle i^{(0)}|V(i^{(0)})|i^{(0)}\rangle$$

Znaczenie fizyczne tego równania jest oczywiste: energia poprawiona do rzędu pierwszego odpowiada energii substancji rozpuszczonej w niezaburzonem stanie $|i^{(0)}\rangle$ poddanemu polu reakcji wynikającemu z gęstości ładunku powiązanej z funkcją falową zerowego rzędu [34].

W podobny sposób (wprowadzając szereg potęgowy oraz czynnik oddziaływania) można uzyskać wyrażenia na korektę zerowego i pierwszego rzędu do swobodnej energii Gibbsa danej równaniem 20

$$G^{(0)}(i) = \langle i^{(0)} | \mathcal{H}_M(0) | i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | V(0) | 0 \rangle$$

$$G^1(i) = \langle i^{(0)} | [V(i^{(0)}) - V(0)] | i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | V(0) | 0 \rangle$$

Swobodna energia Gibbsa dla stanu wzbudzonego $|i\rangle$ z korektą pierwszego rzędu $G^1(i)$ jest zatem dana jako:

$$G^1(i) = G^{(0)}(i) + G^1(i) = E_i^{(0)} + \frac{1}{2} \langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle - \langle i^{(0)} | V(0) | i^{(0)} \rangle$$

Można teraz oszacować energię wzbudzenia stanowiącą korektę do pierwszego rzędu, tzn. $\Delta G_{0i}^1 = G^1(i) - G(0)$:

$$\Delta G_{0i}^1 = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle + \langle 0 | V(0) | 0 \rangle] - \langle i^{(0)} | V(0) | i^{(0)} \rangle \quad (21)$$

To równanie również ma oczywiste fizyczne znaczenie: pierwszy człon ($E_{0i}^{(0)}$) przedstawia energię wzbudzenia zerowego rzędu, które odpowiada przejściu elektronowemu $|0\rangle \rightarrow |i^{(0)}\rangle$ w obecności ustalonego pola reakcji stanu podstawowego, $V(0)$; pozostałe człony opisują efekty zależne od zamiany potencjału reakcji dla stanu podstawowego $V(0)$ na nowy potencjał reakcji $V(i^{(0)})$ wytworzony przez (niezaburzony) stan wzbudzony $|i^{(0)}\rangle$.

Równanie 21 może być zapisane w bardziej wyraźnej formie, wykorzystując wcześniej zdefiniowane operatory rozpuszczania \hat{V} oraz \hat{Q} [34]

$$\Delta G_{0i}^1 = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle] \cdot [\langle i^{(0)} | \hat{Q} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{Q} | 0 \rangle]$$

Wyrażenie to może być rozumiane jako kwantowo-mechaniczna wersja klasycznych teorii efektów rozpuszczalnikowych dotyczących przejść elektronowych [34].

Teoria odpowiedzi liniowej – LR-TD-DFT

Substancja (cząsteczka) rozpuszczona poddana zaburzeniu zależnemu od czasu (np. polu elektromagnetycznemu) jest opisywana zależnym od czasu efektywnym Hamiltonianem

$$\mathcal{H}_M(\psi) = \mathcal{H}_M^{vac} + W(t) + V(\psi)$$

gdzie \mathcal{H}_M^{vac} jest Hamiltonianem swobodnego układu, $V(\psi)$ opisuje oddziaływanie z ośrodkiem rozpuszczalnika, a jest zależny od funkcji falowej substancji rozpuszczonej ψ , $W(t)$ opisuje oddziaływanie z zaburzeniem zewnętrznym, które w założeniu jest przyłożone adiabaticznie, tak że $W(t)$ zanika przy $t = -\infty$ [34].

Zmiany układu zachodzące w czasie są w pełni opisywane nieliniowym równaniem Schrödingera zależnym od czasu

$$\mathcal{H}_M(\psi) |\psi\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle$$

Może ono być otrzymane z uogólnionej zasady wariacyjnej Frenkel'a

$$\delta \langle \tilde{\psi} | \hat{G} - i \frac{\partial}{\partial t} | \tilde{\psi} \rangle = 0 \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = 0$$

w której wykorzystano "izolowaną fazowo" formę przybliżonej funkcji falowej $|\tilde{\psi}\rangle$, natomiast \hat{G} jest operatorem energii swobodnej:

$$\hat{G} = \mathcal{H}_M(\tilde{\psi}) - \frac{1}{2} V(\tilde{\psi})$$

Oznaczając przez $|\tilde{0}\rangle$ zaburzoną ścisłą funkcję falową zależną od czasu, można napisać

$$|\tilde{0}\rangle = e^{i\mathbf{T}\cdot\alpha(t)}|0\rangle$$

W równaniu tym $|0\rangle$ jest ścisłą funkcją falową stanu podstawowego substancji rozpuszczonej tuż przed zadziałaniem zaburzenia zależnego od czasu, a $e^{i\mathbf{T}\cdot\alpha(t)}$ jest operatorem unitarnym opisującym rozwój (zachowanie) stanu cząsteczki. Z kolei \mathbf{T} jest wektorem wierszowym operatorów $\mathbf{T} = (\mathbf{R}^\dagger, \mathbf{R})$, gdzie \mathbf{R}^\dagger jest operatorem wzbudzenia, natomiast \mathbf{R} operatorem deekscytacji

$$R_n^\dagger = |n^{(0)}\rangle\langle 0| \quad R_n = |0\rangle\langle n^{(0)}|$$

$n^{(0)}\rangle$ oznacza bazę dla ortogonalną przestrzeń komplementarną do stanu podstawowego $|0\rangle$, wybraną tak, aby była złożona ze stanów własnych $\mathcal{H}_M(0) = \mathcal{H}_M^{vac} + V(0)$. A zatem, stany $|n^{(0)}\rangle$ opisują wzbudzone stany elektronowe w obecności pola reakcji stanu stacjonarnego i odpowiadają stanowi zdefiniowanemu w równaniu 18. $\alpha(t)$ jest wektorem kolumnowym zbierającym amplitudy zależne od czasu $\alpha_n(t)$ oraz $\alpha_{-n}(t)$, które zwielokrotniają odpowiednio operatory R_n^\dagger i R_n [34].

Dzięki wprowadzeniu tej parametryzacji funkcji falowej, zasada wariacyjna Frenkel'a dostarcza równania służącego do rozwoju (zmian) amplitud $\alpha(t)$. Rozwiązanie tego równania dla ścisłych stanów substancji rozpuszczonej może być otrzymane poprzez rozwinięcie potęgowe zaburzeń amplitud wzbudzeń $\alpha(\alpha = \alpha^1 + \alpha^2 + \dots)$ w odniesieniu do zaburzenia $W(t)$. Równanie liniowej odpowiedzi jest uzyskane w wyniku zachowania jedynie członów pierwszorzędowych. Takie równanie może być wyrażone jako

$$iS_{jl}^{[2]}\alpha_l^1(t) - G_{jl}^{[2]}\alpha_l^1(t) = -iW_j^{[1]} \quad (22)$$

gdzie

$$S_{jl}^{[2]} = \text{sgn}(l)\delta_{jl} \quad W_j^{[1]} = \langle j^{(0)}|W(t)|0\rangle$$

oraz $G_{jl}^{[2]}$ są elementami macierzy energii swobodnej [34].

Poprzez transformację Fouriera równania 22, powstaje

$$i(-i\omega + \varepsilon)S_{jl}^{[2]}\alpha_l^1(\omega) - G_{jl}^{[2]}\alpha_l^1(\omega) = -iW_j^{\omega[1]}$$

W formie macierzowej równanie to wygląda następująco:

$$[\mathbf{G}^{[2]} - (\omega + i\varepsilon)\mathbf{S}^{[2]}\alpha^1(\omega) = i\mathbf{W}^{\omega[1]}$$

a jego formalne rozwiązanie jest dane jako

$$\alpha^1(\omega) = [\mathbf{G}^{[2]} - (\omega + i\varepsilon)\mathbf{S}^{[2]}\alpha^1(\omega)]^{-1}i\mathbf{W}^{\omega[1]}$$

W podejściu liniowej odpowiedzi energie wzbudzenia substancji rozpuszczonej są zdefiniowane jako słupki ω_j amplitud liniowej odpowiedzi $\alpha^1(\omega)$. Widać, że są one wartościami własnymi zagadnienia wartości własnej uogólnionego operatora hermitowskiego

$$\mathbf{G}^{[2]}\beta_j = \omega_j\mathbf{S}^{[2]}\beta_j \quad (23)$$

W przypadku PCM nierównowagowego, macierz energii swobodnej $\mathbf{G}^{[2]}$ ma elementy dane przez

$$G_{jl}^{[2]} = E_{jl}^{[2]} + \mathbf{v}_{jl}^{[2]} \cdot \mathbf{q}(0) + \mathbf{v}_j^{[1]} \cdot \mathbf{q}_l^{d[1]} \quad (24)$$

gdzie

$$\begin{aligned} E_{jl}^{[2]} &= \langle j^{(0)}|\mathcal{H}_M^{vac}|l^{(0)}\rangle - \delta_{jl}\langle 0|\mathcal{H}_M^{vac}|0\rangle & \mathbf{v}_j^{[1]} &= \langle j^{(0)}|\hat{\mathbf{V}}|0\rangle \\ \mathbf{v}_{jl}^{[2]} &= \langle j^{(0)}|\hat{\mathbf{V}}|l^{(0)}\rangle - \delta_{jl}\langle 0|\hat{\mathbf{V}}|0\rangle & \mathbf{q}_l^{d[1]} &= \langle l^{(0)}|\hat{\mathbf{Q}}_d|0\rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{q}(0)$ jest wektorem zbierającym jawne ładunki wyindukowane przez całkowitą gęstość elektro-
nową substancji rozpuszczonej w stanie podstawowym, co może być formalnie zapisane jako
 $\mathbf{q}(0) = \langle 0|\hat{Q}|0\rangle$ [34]. Słupki ω_j odpowiadają, w ramach teorii odpowiedzi, energiom wzbudzenia
($j > 0$) i deekscytacji ($j < 0$).

Wyrażenie na energię wzbudzenia (szczegóły jego wyprowadzenia można znaleźć w [34]) dane
przez:

$$\Delta G_{0i}^{neq,1} = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)}|\hat{V}|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{V}|0\rangle] [\langle i^{(0)}|\hat{Q}_d|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{Q}_d|0\rangle]$$

– w którym \hat{Q}_d jest jawnym operatorem ładunku otrzymanym poprzez uwzględnianie jedynie
dynamicznej odpowiedzi rozpuszczalnika – jest poprawne jedynie dla pierwszego rzędu zmiany
pola reakcji ze stanu podstawowego do bieżącego. Aby właściwie porównać te energie wzbudzenia
z ω_j , należy znaleźć ω_j^1 , tzn. wartość ω_j dla pierwszego rzędu podczas zmiany pola reakcji z
funkcji falowej $|0\rangle$ do ścisłej funkcji falowej $|\tilde{0}\rangle$ zależnej od czasu [34].

W tym celu należy wprowadzić parametr zaburzenia λ do równania 23 z zachowaniem jaw-
nego opisu tego stanu ($\{\mathcal{H}_M^{vac} + V(0) + \lambda[V_d(i) - V_d(0)]\}|i\rangle = E_i^{neq}|i\rangle$; szczegóły w [34]). Człony
opisujące równanie na $G^{[2]}$ (równ. 24) odpowiadają członom powyżej przywołanego Hamiltonianu:
pierwszy człon bezsprzecznie jest powiązany z \mathcal{H}_M^{vac} , drugi powinien być związany ze statycznym
polem reakcji dla stanu podstawowego. I faktycznie, dokonując pewnych przekształceń (oraz
wstawiając definicje operatorów \hat{V} i \hat{Q} otrzymuje się równanie odpowiadające $V(0)$ w powyższym
równaniu:

$$\mathbf{v}_{jl}^{[2]} \cdot \mathbf{q}(0) = \langle j^{(0)}|V(0)|l^{(0)}\rangle - \delta_{jl}\langle 0|V(0)|0\rangle$$

A zatem odpowiedź dynamiczna rozpuszczalnika pojawia się wprost tylko w trzecim członie obu
równań. Stąd też parametr λ powinien być wprowadzony w równaniu 23 w następującej formie:

$$[\mathbf{G}^{[2],(0)} + \lambda \mathbf{v}^{[1]} \mathbf{q}^{d[1]}] \beta_j = \omega_j \mathbf{S}^{[2]} \beta_j \quad (25)$$

w której $\mathbf{G}_{jl}^{[2],(0)} = E_{jl}^{[2]} + \mathbf{v}_{jl}^{[2]} \cdot \mathbf{q}(0)$. Skoro wektory $|n^{(0)}\rangle$ zostały wybrane jako wartości własne
 $\mathcal{H}_M(0) = \mathcal{H}_M^{vac} + V(0)$, wówczas $\mathbf{G}^{[2],(0)}$ jest diagonalne z

$$\mathbf{G}_{jl}^{[2],(0)} = \delta_{ij} (E_i^{(0)} - E_0^{(0)}) = \delta_{ij} \Delta E_{0i}^{(0)}$$

Aby znaleźć ω_j^1 należy do równania 25 wstawić rozwinięcia ω_j oraz β_j w szeregi potęgowe λ i
rozdzielić różne rzędy. Równania dla zerowego i pierwszego rzędu wyglądają następująco:

$$\mathbf{G}^{[2],(0)} \beta_j^{(0)} = \omega_j^{(0)} \mathbf{S}^{[2]} \beta_j^{(0)}$$

$$\mathbf{G}^{[2],(0)} \beta_j^{(1)} + [\mathbf{v}^{[1]} \mathbf{q}^{d[1]}] \beta_j^{(0)} = \omega_j^{(0)} \mathbf{S}^{[2]} \beta_j^{(1)} + \omega_j^{(1)} \mathbf{S}^{[2]} \beta_j^{(0)}$$

Z wyrażenia dla rzędu zerowego, biorąc pod uwagę diagonalną formę $\mathbf{G}^{[2],(0)}$, powstaje

$$\omega_j^{(0)} = \text{sgn}(j) \Delta E_{0j}^{(0)} \quad \left[\beta_j^{(0)} \right]_i = \delta_{ij}$$

Z kolei mnożąc wyrażenie dla pierwszego rzędu przez $\beta_j^{(0)}$, zyskane zostanie wyrażenie na $\omega_j^{(1)}$

$$\omega_j^{(1)} = \text{sgn}(j) \mathbf{v}_j^{[1]} \cdot \mathbf{q}_j^{d[1]}$$

A zatem

$$\omega_j^1 = \omega_j^{(0)} + \omega_j^{(1)} = \text{sgn}(1) (\Delta E_{0j}^{(0)} + \mathbf{v}_j^{[1]} \cdot \mathbf{q}_j^{d[1]})$$

Znaczenie fizyczne tego równania jest następujące: pierwszy człon ($E_{0j}^{(0)}$) opisuje dokładną energię
wzbudzenia w obecności ustalonego pola reakcji stanu podstawowego. Drugi człon ($\mathbf{v}_j^{[1]} \cdot \mathbf{q}_j^{d[1]}$) zaj-
muje się efektami sprzęgania pomiędzy wzbudzeniem elektronowym i polem reakcji w schemacie

liniowej odpowiedzi (odpowiada energii oddziaływania pomiędzy gęstością przejścia i polem reakcji spowodowanym gęstością przejścia) [34].

Równanie to może być napisane w bardziej wyraźnej postaci, wprowadzając operatory \hat{V} i \hat{Q}_d :

$$\omega_j^1 = \text{sgn}(j)(\Delta E_{0j}^{(0)} + \langle j^{(0)} | \hat{V} | 0 \rangle \cdot \langle 0 | \hat{Q}_d | j^{(0)} \rangle)$$

Szczegółowy opis teorii stojącej za obliczeniami TD-DFT dla modelu PCM można znaleźć w [35].

Symulacja widm Ramana – Przeliczenie aktywności na intensywności

Spektroskopia oscylacyjna jest jedną z najczęściej stosowanych technik wyznaczania struktur cząsteczek oraz ich opisu. Spektroskopia IR i Ramana często dają komplementarne informacje dotyczące drgań cząsteczek (zwłaszcza dla układów posiadających środek symetrii) [36].

Niestety, na ogół widma wibracyjne dużych cząsteczek z wieloma stopniami swobody są zbyt skomplikowane, aby dokładnie je zanalizować. W większości przypadków niezbędne są doświadczenie oraz intuicja chemiczna, aby przyporządkować piki w widmach do konkretnych drgań cząsteczek, a i wówczas nie zawsze taka analiza zwieńczona jest sukcesem.

Dopiero skorzystanie z obliczeń wykonanych metodami kwantowo-chemicznymi stało się jednym z narzędzi umożliwiających wiarygodne dopasowanie drgań do częstości widzianych na widmie empirycznym. Ponadto symulacja pozwala zobaczyć więcej niż eksperyment: wszystkie drgania normalne (nawet te nieaktywne w IR oraz Ramanie) oraz odpowiadające im częstości mogą być uzyskane z analizy częstości opartej na niezależnym od czasu równaniu Schrödingera dla przybliżenia Borna-Oppenheimera [36].

Obliczenia intensywności Ramana są oparte na teorii polaryzowalności Placzek'a. Wartości teoretyczne uzyskiwane są w przybliżeniu podwójnej harmonicznej (zakłada się, że stałe siłowe są harmoniczne oraz że zachowywane są wyłącznie człony liniowe rozwinięcia składowych tensorów polaryzowalności w stosunku do drgań normalnych) [37].

Intensywność Ramana nierezonansowa powiązana z drganiem normalnym Q_i jest zdefiniowana za pomocą dwóch wielkości: współczynnika aktywności dla rozpraszania S_i oraz wskaźnika depolaryzacji ρ_i :

$$S_i = g_i [45(\alpha'_i)^2 + 7(\gamma'_i)^2] \quad \rho_i = \frac{3(\gamma'_i)^2}{45(\alpha'_i)^2 + 4(\gamma'_i)^2}$$

g_i jest degeneracją drgania normalnego; α'_i oraz γ'_i są pochodnymi odpowiednio śladu oraz anizotropii tensora polaryzowalności

$$(\alpha'_i)^2 = \frac{1}{9} \sum_u \left(\frac{\partial \alpha_{uu}}{\partial Q_i} \right)^2, \quad u = x, y, z \quad (\gamma'_i)^2 = \frac{1}{2} \sum_{uv} \left[3 \left(\frac{\partial \alpha_{uv}}{\partial Q_i} \right)^2 - \left(\frac{\partial \alpha_{uu}}{\partial Q_i} \frac{\partial \alpha_{vv}}{\partial Q_i} \right) \right]$$

Wyrażenia te odnoszą się do światła padającego spolaryzowanego w płaszczyźnie oraz obserwacji w kierunku prostopadłym do pola elektrycznego i jego kierunku propagacji [37].

Bezwzględny przekrój różnicowy rozpraszania Ramana jest związany ze zmierzoną bezwzględna intensywnością Ramana

$$\frac{\partial \delta_i}{\partial \Omega} = \frac{(2\pi)^4}{45} (v_0 - v_i)^4 \frac{h}{8\pi^2 c v_i B_i} S_i \quad B_i = 1 - \exp\left(-\frac{h v_i c}{kT}\right)$$

gdzie B_i jest czynnikiem temperaturowym mającym wpływ na udział intensywności wzbudzonych stanów oscylacyjnych; h, k, c oraz T to odpowiednio stała Plancka, stała Boltzmanna, szybkość światła oraz temperatura w Kelwinach; v_0 to częstość wzbudzająca ($v_0 = \frac{1}{\lambda_0}$, gdzie λ_0 jest długością fali lasera). Przekrój rozpraszania dany jest przez δ , natomiast Ω jest kątem zbierania światła dla ciała stałego [37].

Na tej podstawie teoretyczna intensywność Ramana (I^R) może być obliczona jako:

$$I_i^R = C \frac{(\nu_0 - \nu_i)^4}{\nu_i B_i} S_i \quad (26)$$

W wyrażeniu tym S_i jest aktywnością rozpraszania Ramana dla drgania normalnego Q_i obliczoną metodami *ab initio* lub DFT; C jest pewną stałą; I_i^R wyrażona jest w dowolnych jednostkach [37].



Bibliografia

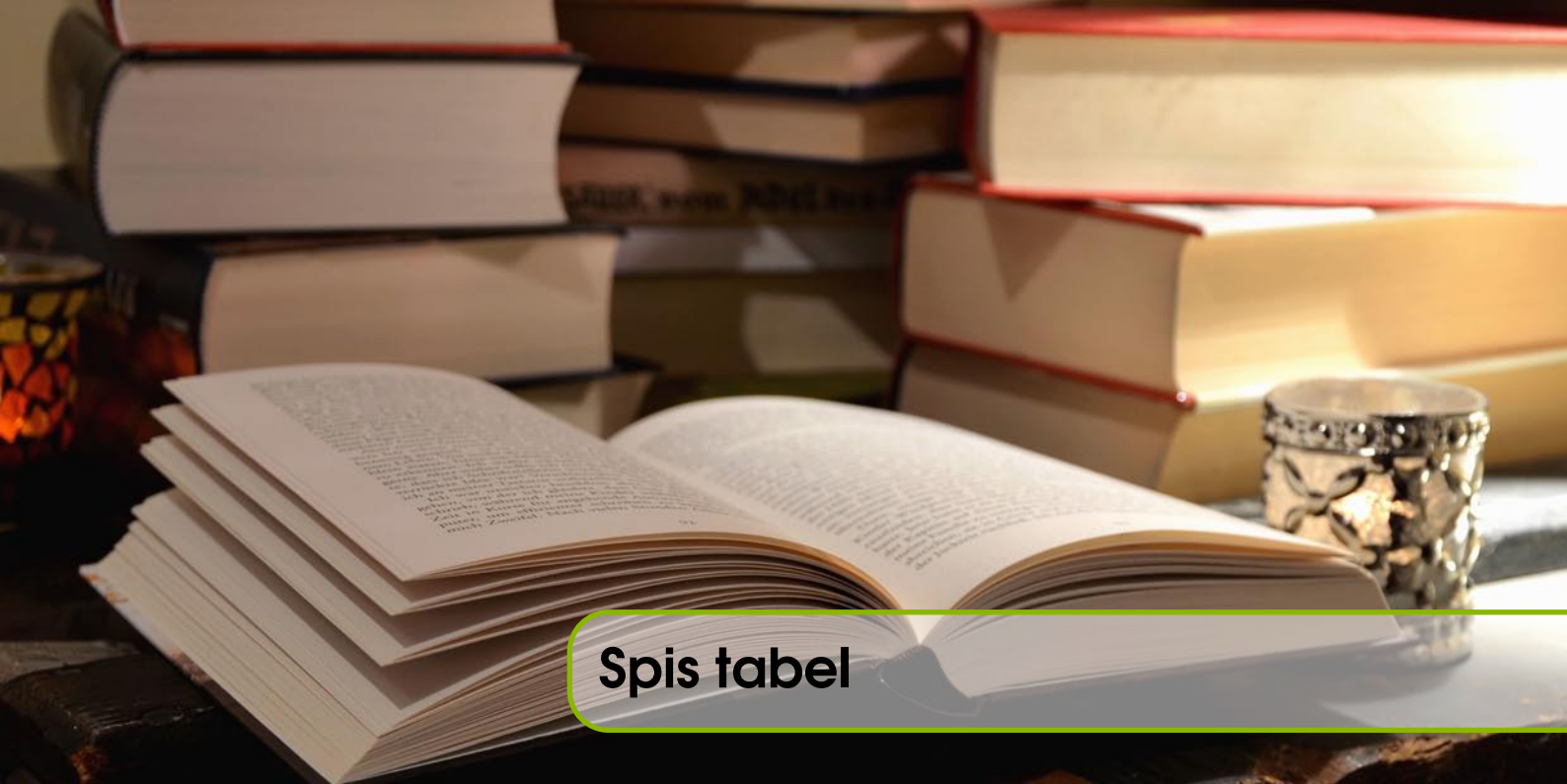
Żeby napisać jedno własne zdanie,
trzeba przeczytać tysiące cudzych

Ryszard Kapuściński

- [1] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Ab Initio Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, pp. 7–197. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1_2
- [2] M. P. Johansson, V. R. Kaila, and D. Sundholm, “Ab initio, density functional theory, and semi-empirical calculations,” in *Biomolecular Simulations*. Springer, 2013, pp. 3–27.
- [3] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, “Density functional theory,” *Photosynthesis research*, vol. 102, no. 2-3, pp. 443–453, 2009.
- [4] I. Y. Zhang, J. Wu, and X. Xu, “Extending the reliability and applicability of B3LYP,” *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 3057–3070, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C000677G>
- [5] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density functionals with broad applicability in chemistry,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 2, pp. 157–167, 2008, pMID: 18186612. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ar700111a>
- [6] E. Rebolini, “Range-separated density-functional theory for molecular excitation energies,” Ph.D. dissertation, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [7] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2717–2744, mar 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [8] J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, “Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 2, pp. 297–306, 2008, pMID: 26620661. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ct700248k>
- [9] P. J. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of physical chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11 623–11 627, 1994.
- [10] L. Lu, H. Hu, H. Hou, and B. Wang, “An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1015, pp. 64–71, 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X13001576>

- [11] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chemical Physics Letters*, vol. 393, no. 1-3, pp. 51–57, 2004.
- [12] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620, 2008.
- [13] A. Austin, G. A. Petersson, M. J. Frisch, F. J. Dobek, G. Scalmani, and K. Throssell, "A density functional with spherical atom dispersion terms," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 12, pp. 4989–5007, 2012, pMID: 26593191. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ct300778e>
- [14] K. N. K. I. Ramachandran, Deepa Gopakumar, *Basis Sets*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 115–138. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7_6
- [15] C. D. Sherrill, "Basis Sets in Quantum Chemistry." [Online]. Available: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/basis-sets.pdf>
- [16] F. Jensen, "Atomic orbital basis sets," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 3, no. 3, pp. 273–295, 2013.
- [17] E. R. Davidson and D. Feller, "Basis set selection for molecular calculations," *Chemical Reviews*, vol. 86, no. 4, pp. 681–696, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr00074a002>
- [18] "Molecular Mechanics Methods." [Online]. Available: <https://gaussian.com/>
- [19] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weiner, "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, no. 3, pp. 765–784, 1984.
- [20] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, 1995.
- [21] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations," *Journal of Physical chemistry*, vol. 94, no. 26, pp. 8897–8909, 1990.
- [22] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *Journal of the American chemical society*, vol. 114, no. 25, pp. 10024–10035, 1992.
- [23] T. Vreven, B. Mennucci, C. O. da Silva, K. Morokuma, and J. Tomasi, "The ONIOM-PCM method: Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. application to the geometry and properties of a merocyanine in solution," *The Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 1, pp. 62–72, 2001.
- [24] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum mechanical continuum solvation models," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3094, 2005, pMID: 16092826. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [25] J. Foresman and E. Frish, "Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd edition," *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*, 1996.
- [26] —, "Exploring chemistry with electronic structure methods, 3rd edition," *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*, 2015.
- [27] E. S. H. Gwee, Z. L. Seeger, D. R. T. Appadoo, B. R. Wood, and E. I. Izgorodina, "Influence of dft functionals and solvation models on the prediction of far-infrared spectra of pt-based anticancer drugs: Why do different complexes require different levels of theory?" *ACS omega*, vol. 4, no. 3, pp. 5254–5269, March 2019. [Online]. Available: <https://europepmc.org/articles/PMC6649127>
- [28] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, "The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 464, no. 1, pp. 211–226, 1999. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128098005533>
- [29] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 24, no. 6, pp. 669–681, 2003. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.10189>
- [30] M. Svensson, S. Humbel, R. D. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, "ONIOM: a multilayered integrated mo+ mm method for geometry optimizations and single point energy predictions. a test for Diels- Alder reactions and Pt (P (t-Bu) 3) 2+ H2 oxidative addition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19357–19363, 1996.
- [31] S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, "A new ONIOM implementation in Gaussian98. part I. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 461, pp. 1–21, 1999.

- [32] C. Adamo and D. Jacquemin, "The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 845–856, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35394F>
- [33] A. D. Laurent, C. Adamo, and D. Jacquemin, "Dye chemistry with time-dependent density functional theory," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 14 334–14 356, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP55336A>
- [34] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Electronic excitation energies of molecules in solution: State specific and linear response methods for nonequilibrium continuum solvation models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 10, p. 104513, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1867373>
- [35] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone, "Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 9, p. 094107, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2173258>
- [36] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, and B. A. Hess, "Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 23, no. 9, pp. 895–910, 2002. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.10089>
- [37] D. Michalska and R. Wysokiński, "The prediction of raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory," *Chemical Physics Letters*, vol. 403, no. 1, pp. 211–217, 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404020664>



Spis tabel

1	Radialne i kątowe funkcje falowe orbitali	22
---	---	----



Spis rysunków

D-1	Porównanie orbitali STO i GTO	23
D-2	Modele rozpuszczalnikowe w modelu SCRF	27
D-3	Tworzenie powierzchni gęstości elektronowej w modelu PCM	28
D-4	Wykorzystanie mozaiki w modelu C-PCM	29
D-5	Koncepcja modelu ONIOM	30
D-6	Diagram krzywej energii potencjalnej stanów singletowych	31

