

# Od modelowania molekularnego po nanotechnologię i czystą energię

Teobald KUPKA\*, Michał STACHÓW, Marzena NIERADKA, Klaudia RADULA-JANIK – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole; Leszek STOBIŃSKI – Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa; Jakub KAMINSKÝ – Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic; Stephan P. A. SAUER – Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen, Denmark

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 4, 288–295

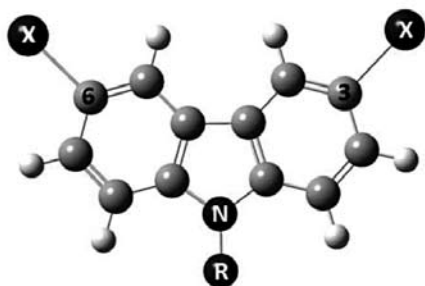
## Wstęp

W dobie światowego kryzysu energetycznego konieczne jest poszukiwanie nowych, alternatywnych źródeł i technologii wytwarzania energii elektrycznej i efektywniejszego przetwarzania znanych surowców kopalnych, takich jak węgiel kamienny.

Nanorurki węglowe, fulereny oraz grafen będące jednymi z ważniejszych nanomateriałów węglowych, to struktury o rozmiarach nanometrycznych, których właściwości elektronowe przekładają się na wyjątkowe właściwości fizyczne, w tym optyczne, elektryczne oraz mechaniczne, czyniąc je najlepszymi materiałami XXI w. [1–3]

Połączenie badań teoretycznych z danymi eksperymentalnymi jest stosowane jako narzędzie do projektowania nowych materiałów. Oprócz metod mikroskopowych, do badań nanorurek węglowych i fulerenów stosuje się metody spektroskopowe. Spektroskopia Ramana pozwala na wyznaczenie średnicy jednościennej nanorurki węglowej na podstawie położenia tzw. pasma radial breathing mode (RBM [1, 3], tj. drgania radialnego lub oddychającego). Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) umożliwiła rozróżnienie nanorurek metalicznych od półprzewodnikowych [4–6]. Jest to jednak technika mało stosowana w przypadku tak niejednorodnych materiałów, jak nanorurki węglowe i fulereny [3]. W celu rozróżnienia wielkości i symetrii „piłek fulerenowych” zastosowano rezonans izotopu  $^3\text{He}$  (sonda NMR [7, 8]). Ze względu na większy zakres przesunięć chemicznych, można oczekiwać lepszej dyspersji sygnałów w widmie  $^{21}\text{Ne}$  NMR stosując atom neonu jako sondę magnetyczną wprowadzoną do wnętrza fulerenu [8].

Ze względu na swoje właściwości  $\pi$ -elektronowe, polimery zawierające karbazol [9–12] są dobrymi kandydatami do zamiany energii słonecznej na elektryczną. Polimery zawierające ugrupowania karbazolowe (Rys. 1) są szeroko stosowane w elektronice i elektro-



Rys. 1. Molekuła karbazolu podstawiona atomami jodu ( $X=I$ ,  $R=C_2H_5$ ) w pozycjach 3 i 6

Celem prezentowanej publikacji jest przybliżenie sposobów wykorzystania modelowania molekularnego do przewidywania wybranych parametrów spektroskopowych modelowych układów jed-

nościennych nanorurek węglowych, fulerenów i parametrów NMR karbazolu w obecności ciężkiego atomu. W celu uzyskania wiarygodnych wyników teoretycznych, ważny będzie wybór metodyki badań. Niestety, popularne funkcjonały gęstości „M06” [15–17], stosowane do obliczeń strukturalnych i energetycznych molekuł i oddziaływań międzymolekularnych, są bardzo mało dokładne w przypadku parametrów NMR [18, 19]. Na podstawie wcześniejszych prac literaturowych [20–24] oraz doświadczeń własnych Autorów [18, 19], obliczenia parametrów NMR wybranych jąder atomowych zostaną wykonane za pomocą starannie dobranych metod (HF, DFT i CCSD(T)) oraz baz funkcyjnych.

## Metodyka obliczeń

W przypadku obliczeń dla małych układów molekularnych zastosowano zaawansowane metody i rozbudowane bazy funkcyjne, natomiast dla większych molekuł konieczny był kompromis pomiędzy dokładnością i szybkością obliczeń. W pracach korzystano z oprogramowania Gaussian 09 [25] oraz ADF [26]. Do obliczeń zastosowano metodę Hartree-Focka (RHF) i teorię funkcjonału gęstości (DFT) [27]. Funkcjonały gęstości B3LYP [28], PBE0 [29], BHandHLYP [30] i VSXC [31] stosowano ostatnio do przewidywania struktury geometrycznej i parametrów energetycznych nanorurek węglowych i fulerenów [32–35]. Do obliczeń parametrów NMR dla nanorurek węglowych (struktury geometryczne optymalizowano na poziomie B3LYP/6-31G\*) stosowano funkcjonał gęstości VSXC oraz specjalnie modyfikowaną bazę funkcyjną STO-3G<sub>mag</sub> [36]. Zarówno funkcjonał VSXC, jak i zmodyfikowaną bazę funkcyjną „Leszczyńskiego” (nie mylić z oryginalną i bardzo niedoskonałą bazą STO-3G) stosowano z dużym powodzeniem do przewidywania przesunięć chemicznych  $^{13}\text{C}$  NMR w szeregu związków średnio- i wielkocząsteczkowych [32]. Ekranowanie magnetyczne wolnego atomu neonu i  $\text{Ne}_2$  liczono metodami HF, DFT oraz sprzężonych klastrow CCSD(T) w połączeniu z bazami funkcyjnymi Jensena [37] i następnie oszacowano w granicy bazy funkcyjnej zupełnej (CBS) za pomocą funkcji dwuparametrowej [38, 39]. Należy podkreślić, iż stosowanie prostej metody HF do obliczania ekranowania magnetycznego gazów szlachetnych wydaje się uzasadnione na podstawie szeregu obliczeń kontrolnych metodami DFT i sprzężonych klastrow [40, 41]. Zdaniem anonimowego recenzenta (i w naszej opinii dotąd nie wyjaśnioną) przyczyną „sukcesu metody HF” do obliczeń parametrów NMR gazów szlachetnych może być skuteczna kompensacja błędów. Oczywiście, w przypadku ekranowania jąder  $^{13}\text{C}$  lub  $^{17}\text{O}$  konieczny jest wybór metody uwzględniającej korelację elektronową [18, 23, 24, 42]. W obliczeniach NMR pochodnej karbazolu podstawionego jodem w pozycjach 3 i 6 uwzględniono efekt relatywistyczny stosując metodę spin-orbit ZORA (Zeroth Order Regular Approximation [43]). W przypadku fulerenów do obliczeń zastosowano bazy funkcyjne pcS-2 Jensena przeznaczone do obliczeń stałych ekranowania [37, 44], natomiast dla karbazolu wybrano bazy DZP i TZ2P z programu ADF [26].

Autor do korespondencji:

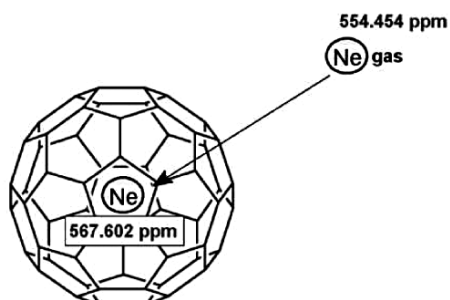
Dr hab. Teobald KUPKA, profesor UO, email: teobaldk@gmail.com

## Omówienie wyników

W pracach teoretycznych Autorów niniejszej publikacji wiele uwagi poświęcono wybraniu optymalnego funkcjonu gęstości i bazy funkcyjnej do dokładnego wyznaczania parametrów istotnych w eksperymentalnych pracach z zastosowaniem spektroskopii IR/Ramana oraz NMR. Przebadano w tym celu szereg małych molekuł i porównano dokładność teoretycznie wyznaczonych częstości drgań harmonicznym i anharmonicznym, izotropowej stałej ekranowania magnetycznego oraz stałych sprzężeń spinowo-spinowych [18, 19, 45 ÷ 47]. Końcowe wyniki wyznaczano w granicy bazy funkcyjnej zupełnej (CBS). Wśród funkcjonów gęstości pozwalających na obliczenie dokładnych wartości stałych ekranowania  $^{13}\text{C}$ , najlepszym okazał się VSXC [18], natomiast BHandH pozwalał na dokładniejsze przewidywanie parametrów  $^{19}\text{F}$  NMR [48]. Wspomniane badania, wykonane na prostych modelach, posłużyły do lepszego opisu bardziej skomplikowanych struktur, w tym nanorurek węglowych i fulerenów.

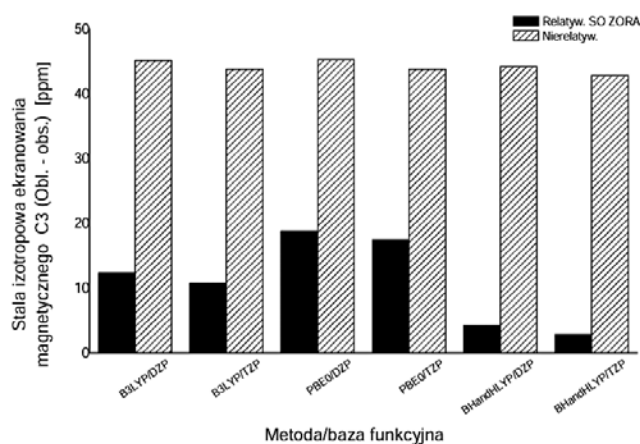
W kolejnym etapie prac utworzono modele nanorurek zygzak (4,0) SWCNT o określonej długości. W pełni zoptymalizowana za pomocą obliczeń B3LYP/6-31G\* struktura geometryczna modelowej nanorurki węglowej, złożonej z pięciu segmentów (segmentów bambusa) i końcami wysyconymi atomami wodoru, została wybrana do obliczeń GIAO NMR [49, 50]. Zauważono „wysycenie” zmian ekranowania magnetycznego węgla  $^{13}\text{C}$  na poziomie 170–175 ppm występujące w połowie odległości od końców nanorurki [32]. Nanorurki zygzak (4,0) charakteryzują się bardzo małą średnicą, dlatego nie występują w stanie wolnym lecz w „otoczce” zwiększającej ich trwałość, np. w zeolitach lub większych nanorurkach wielościennych [51].

W następnej części pracy zastosowano sondę w postaci atomu gazu szlachetnego do określenia wielkości i rodzaju fulerenu [7, 8, 40]. Uzyskane wyniki dla wolnego atomu neonu i jego dimeru za pomocą prostej metody RHF, tylko nieznacznie różniły się od najdokładniejszych obliczeń metodami sprzężonych klastrów. Dla przykładu, ekranowanie atomu Ne wyznaczone w granicy bazy zupełnej dla metod HF, VSXC, MP2, CCSD(T) i CCSDT i baz funkcyjnych Jensen aug-pcS-n, n=0 4 [52], wyniosło odpowiednio 552,277; 566,477; 552,122; 552,156 i 552,157 ppm [40]. Znaczną różnicę w uzyskanych wynikach widać tylko w przypadku funkcjonu VSXC. Na Rysunku 2 pokazano schematycznie wartości izotropowej stałej ekranowania magnetycznego  $^{21}\text{Ne}$  wolnego atomu neonu w próżni oraz „zamkniętego w klatce” fulerenu  $\text{C}_{60}$ . Poziom obliczeń stosunkowo tanią metodą Hartree-Focka i dedykowaną do obliczeń parametrów ekranowania magnetycznego bazą funkcyjną typu pcS-2 pozwala na relatywnie szybkie obliczenia dla molekuł o średnicy 0,4 do 1 nm. W przypadku  $\text{Ne}@\text{C}_{60}$  obserwuje się znaczne przesunięcie chemiczne atomu neonu (ok. 13 ppm) umieszczonego wewnątrz „piłki fulerenu”. Wielkość przesunięcia chemicznego  $^{21}\text{Ne}$  NMR zależy od rodzaju fulerenu i jest znacznie większa niż w przypadku zastosowania sondy helowej ( $^3\text{He}$  NMR) [53]. Warto dodać, iż spektroskopia  $^3\text{He}$  NMR pozwoliła na odróżnienie wielu rodzajów fulerenów i ich symetrii z uzyskanych mieszanin materiału węglowego [7, 8, 54].



Rys. 2. Zmiana ekranowania magnetycznego atomu neonu przy przejściu z fazy gazowej do wnętrza fulerenu C<sub>60</sub>

W przypadku halogenopochodnych karbazolu, zawierających atomy „stosunkowo ciężkie” (chlor, brom i jod), istotne jest uwzględnienie w obliczeniach efektów relatywistycznych w celu dokładnego przypisania obserwowanych widm  $^{13}\text{C}$  NMR. Nierelatywistyczne obliczenia DFT ekranowania magnetycznego atomów C3 (oraz C6) w 3,6-dijodo-9-etylo-9H-karbazolu (Rys. 1) prowadzą do wyników obarczonych bardzo dużym błędem: odchylenie wartości teoretycznej od obserwowanej doświadczalnie wynosi ok. 45 ppm (Rys. 3). Poprawa jakości bazy (TZ2P zamiast DZP) powoduje bardzo nieznaczną poprawę wyniku (w granicach 1 ppm). Uwzględnienie efektu relatywistycznego w znacznym stopniu poprawia zgodność ekranowania magnetycznego atomu C3 z eksperymentem. Warto zauważyć, iż BHandHLYP/DZP przewiduje bardzo skutecznie eksperymentalne przesunięcie chemiczne dla tego atomu (87,83 ppm obl, 82,23 ppm dośw.). Ponadto, obserwuje się większe zróżnicowanie wyników w zależności od doboru funkcjonu gęstości i bazy funkcyjnej (odchylenie dla obliczeń BHandHLYP/TZ2P jest ok. 3–4 razy mniejsze niż dla B3LYP/TZ2P).



Rys. 3. Wpływ typu funkcjonu gęstości, bazy funkcyjnej oraz uwzględnienia efektów relatywistycznych metodą ZORA na dokładność teoretycznie obliczonych przesunięć chemicznych atomu węgla bezpośrednio połączonego z jodem (patrz Rysunek 1)

## Podsumowanie i wnioski

Uzyskane w zespole Autorów niniejszej publikacji wyniki teoretyczne oraz eksperymentalne, prezentowane w wielu publikacjach naukowych, są efektem szerokiej i interdyscyplinarnej współpracy naukowej. Niezbędnym elementem wspólnej działalności naukowej jest korzystanie z doświadczeń i sprzętu w ramach współpracy z innymi ośrodkami krajowymi i zagranicznymi. Przedstawione przykłady zastosowania modelowania molekularnego wskazują na rolę właściwego doboru poziomu teorii (metody, bazy funkcyjnej czy uwzględnienia efektów relatywistycznych) w skutecznym i wiarygodnym przewidywaniu wybranych parametrów fizyko-chemicznych węglowych układów, uporządkowanych na przykładzie nanorurek węglowych, fulerenów i karbazoli. Najbardziej spektakularnym wynikiem było zmniejszenie z 43 na 3 ppm błędu przewidywania ekranowania magnetycznego atomów C3 i C6 w 3,6-dijodo-9-etylo-9H-karbazolu po uwzględnieniu efektu relatywistycznego związanego z obecnością atomu ciężkiego.

## Podziękowania

Prace były wspierane przez „The National Grid Infrastructure MetaCentrum, provided under the programme „Projects of Large Infrastructure for Research, Development, and Innovations” (LM2010005)”, Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe (WCSS), Akademickie Centrum Komputerowe ACK Cyfronet AGH w Krakowie (MNI5W/SGI3700/UOPolski/061/2012), Grant Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (PBS1/A5/15/2012, GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013), Wydział Chemii Uniwersytetu Opolskiego (Grant 8/WCH/2014-S). M. N., K. R.-J., M.S. są stypendystami projektu „Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

## Literatura

- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A.: *Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007*, J. Phys. Chem. C 2007, **111**, 17887–17893.
- Iijima, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 1991, **354**, 56–58.
- Saito, R., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G.: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press 1998,
- Engtrakul, C., Davies, M. F., Mistry, K., Larsen, B. A., Dillon, A. C., Heben, M. J., Blackburn, J. L.: *Solid-State <sup>13</sup>C NMR Assignment of Carbon Resonances on Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Amer. Chem. Soc. 2010, **132**, 9956–9957.
- Kitaygorodskiy, A., Wang, W., Xie, X.-Y., Lin, Y.-Y., Shiral Fernando, K. A., Wang, X., Qu, L., Chen, B., Sun, Y.-P.: *NMR Detection of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution*, J. Amer. Chem. Soc. 2005, **127**, 7517–7520.
- Hayashi, S., Hoshi, F., Ishikura, T., Yumura, M., Ohshima, S.: *<sup>13</sup>C NMR study of <sup>13</sup>C-enriched single-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane*, Carbon 2003, **41**, 3047–3056.
- Saunders, M., Jimenez-Yazquez, H. A., Bangerter, B. W., Cross, R. J., Mroczkowski, S., Freedberg, D. I., Anet, F. A. L.: *<sup>3</sup>He NMR, a Powerful New Tool for Following Fullerene Chemistry*, J. Am. Chem. Soc. 1994, **116**, 3621.
- Saunders, M., Cross, R. J., Jiménez-Vázquez, H. A., Shimshi, R., Khong, A.: *Noble gas atoms inside fullerenes*, Science 1996, **271**, 1693–1697.
- Blouin, N., Michaud, A., Leclerc, M.: *A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells*, Adv. Mater. 2007, **19**, 2295–2300.
- Blouin, N., Michaud, A., Leclerc, M.: *A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells*, Adv. Mater. 2007, **19**, 2295–2300.
- Lee, W., Cho, N., Kwon, J., Ko, J., Hong, J.-I.: *New Organic Dye Based on a 3,6-Disubstituted Carbazole Donor for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*, Chem. Asian J. 2012, **7**, 343–350.
- Lee, W., Cho, N., Kwon, J., Ko, J., Hong, J.-I.: *New Organic Dye Based on a 3,6-Disubstituted Carbazole Donor for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*, Chem. Asian J. 2012, **7**, 343–350.
- Wang G, Qian S, Xu J, Wang W, Liu X, Lu X, F, L.: *Enhanced photovoltaic response of PVK/C60 composite films*, Physica B, 2000, **279**, 116.
- Meerholz, K., Volodin, L. B., Sandalphon, Kippelen, B., Peyghambarian, N.: *A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%*, Nature 1994, **71**, 497.
- Zhao, Y., Truhlar, D. G.: *MN-GFM: Minnesota Gaussian Functional Module, version 3.0*, University of Minnesota 2006,
- Zhao, Y., Truhlar, D. G.: *Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer and zinc-rare-gas dimers*, J. Phys. Chem. 2006, **110**, 5121–5129.
- Zhao, Y., Truhlar, D. G.: *Improved description of nuclear magnetic resonance chemical shielding constants using the M06-L meta-generalized-gradient-approximation density functional*, J. Phys. Chem. A 2008, **112**, 6794–6799.
- Kupka, T., Stachów, M., Nieradka, M., Kaminský, J., Pluta, T.: *Convergence of nuclear magnetic shieldings in the Kohn-Sham limit for several small molecules*, J. Chem. Theor. Comput. 2010, **6**, 1580–1589.
- Kupka, T., Nieradka, M., Stachów, M., Pluta, T., Nowak, P., Kjeor, H., Kongsted, J., Kaminský, J.: *Basis set convergence of indirect spin-spin coupling constants in the Kohn-Sham limit for several small molecules*, J. Phys. Chem. A 2012, **116**, 3728–3738.
- Harding, M. E., Lenhart, M., Auer, A. A., Gauss, J.: *Quantitative prediction of gas-phase <sup>19</sup>F nuclear magnetic shielding constants*, J. Chem. Phys. 2008, **128**, art. no. 244111–244110.
- Gauss, J., Stanton, J. F.: *Gauge-invariant calculation of nuclear magnetic shielding constants at the coupled-cluster singles and doubles level*, J. Chem. Phys. 1995, **102**, 251–253.
- Gauss, J.: *Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals*, Chem. Phys. Lett. 1992, **191**, 614–620.
- Auer, A., Gauss, J., Stanton, J. F.: *Quantitative prediction of gas-phase <sup>13</sup>C nuclear magnetic shielding constants*, J. Chem. Phys. 2003, **118**, 10407–10417.
- Auer, A.: *High-level ab-initio calculation of gas-phase NMR chemical shifts and secondary isotope effects of methanol*, Chem. Phys. Lett. 2008, **467**, 230–232.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, Fox, D. J.: *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc. 2009,
- Baerends, E. J., te Velde, B., Rauk, A., Ziegler, T.: *ADF2000 Amsterdam Density Functional (ADF) Program, version 2.0.3*, Vrije Universiteit 1997, program documentation available at <http://www.scm.com>.
- Kohn, W., Sham, L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 1965, **140**, A1133–A1138.
- Becke, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. 1993, **98**, 5648–5652.
- Adamo, C., Barone, V.: *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, J. Chem. Phys. 1999, **110**, 6158–6169.
- Becke, A. D.: *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys. 1993, **98**, 1372–1377.
- Van Voorhis, T., Scuseria, G. E.: *A novel form for the exchange-correlation energy functional*, J. Chem. Phys. 1998, **109**, 400–410.
- Kupka, T., Stachów, M., Chelmecka, E., Pasterny, K., Stobińska, M., Stobiński, L., Kaminský, J.: *Efficient modeling of NMR parameters in carbon nanosystems*, J. Chem. Theor. Comput. 2013, **9**, 4275–4286.
- Standara, S., Kulhánek, P., Marek, R., Straka, M.: *<sup>129</sup>Xe NMR chemical shift in Xe@C60 calculated at experimental conditions: Essential role of the relativity, dynamics, and explicit solvent*, J. Comput. Chem. 2013, **34**, 1890–1898.
- Stepanek, P., Bour, P., Straka, M.: *Assignment of the He@C84 isomers in experimental NMR spectra using density functional calculations*, Chem. Phys. Lett. 2010, **500**, 54–58.
- Kupka, T., Stachów, M., Nieradka, M., Stobiński, L.: *DFT calculation of structures and NMR chemical shifts of simple models of small diameter zigzag single wall carbon nanotubes (SWCNTs)*, Magn. Reson. Chem. 2011, **49**, 549–557.
- Voronkov, E., Rossikhin, V., Okovytyy, S., Shatckih, A., Bolshakov, V., Leszczynski, J.: *Novel physically adapted STO ##-3G basis sets. Efficiency for prediction of second-order electric and magnetic properties of aromatic hydrocarbons*, I. J. Quantum Chem. 2012, **112**, 2444–2449.
- Jensen, F.: *Basis set convergence of nuclear magnetic shielding constants calculated by density functional methods*, J. Chem. Theor. Comput 2008, **4**, 719–727.
- Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H., Noga, J.: *Basis-set convergence of correlated calculations on water*, J. Chem. Phys. 1997, **106**, 9639 – 9646.
- Kupka, T., Ruscic, B., Botto, R. E.: *„Toward Hartree-Fock- and Density Functional Complete Basis-Set Predicted NMR Parameters”*, J. Phys. Chem. A. 2002, **106**, 10396–10407.

40. Kupka, T., Nieradka, M., Kaminsky, J., Stobiński, L.: *Modeling  $^{21}\text{Ne}$  NMR parameters for carbon nanosystems*, Magn. Reson. Chem. 2013, **51**, DOI 10.1002/mrc.3999.
41. Kupka, T., Stachów, M., Stobiński, L., Kaminsky, J.:  *$^3\text{He}$  NMR: From free gas to its encapsulation in fullerene*, Magn. Reson. Chem. 2013, **51**, 463–468.
42. Gauss, J., Stanton, J. F.: *Perturbative treatment of triple excitations in coupled-cluster calculations of nuclear magnetic shielding constants*, J. Chem. Phys. 1996, **104**, 2574–2583.
43. Chang, C., Pelissier, M., Durand, P.: *Regular two-component Pauli-like effective Hamiltonians in Dirac Theory*, Physica Scripta 1986, **34**, 394–404.
44. Jensen, F.: *The basis set convergence of spin-spin coupling constants calculated by density functional methods*, J. Chem. Theor. Comput. 2006, **2**, 1360–1369.
45. Buczek, A., Kupka, T., Broda, M. A.: *Extrapolation of water and formaldehyde harmonic and anharmonic frequencies to the B3LYP/CBS limit using polarization consistent basis sets*, J. Mol. Model. 2011, **17**, 2029–2040.
46. Buczek, A., Kupka, T., Broda, M. A.: *Estimation of formamide harmonic and anharmonic modes in the Kohn-Sham limit using the polarization consistent basis sets*, J. Mol. Model. 2011, **17**, 2265–2274.
47. Buczek, A., Kupka, T., Sauer, S. P. A., Broda, M. A.: *Estimating the carbonyl anharmonic vibrational frequency from affordable harmonic frequency calculations*, J. Mol. Model. 2012, **18**, 2471–2478.
48. Kupka, T.: *Convergence of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , HF,  $\text{F}_2$  and  $\text{F}_2\text{O}$  nuclear magnetic shielding constants and indirect nuclear spin-spin coupling constants (SSCCs) using segmented contracted basis sets XZP, polarization-consistent pcS-n and pcJ-n basis sets and BHandH hybrid density functional*, Magn. Reson. Chem. 2009, **47**, 959–970.
49. Ditchfield, R.: *Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts*, Mol. Phys. 1974, **27**, 789–807.
50. Wolinski, K., Hinton, J. F., Pulay, P.: *Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations*, J. Am. Chem. Soc. 1990, **112**, 8251–8260.
51. Ci, L., Zhou, Z., Tang, D., Yan, X., Liang, Y., Liu, D., Yuan, H., Zhou, W., Wang, G., Xie, S.: *Double wall carbon nanotubes with an inner diameter of 0.4 nm*, Chem. Vap. Deposition 2003, **9**, 119–121.
52. Jensen, F.: *Polarization consistent basis sets. III. The importance of diffuse functions*, J. Chem. Phys. 2002, **117**, 9234–9240.
53. T. Kupka, Nieradka, M., Kaminsky, J., Stobiński, L.: *Modeling  $^{21}\text{Ne}$  NMR parameters for carbon nanosystems*, Magn. Reson. Chem. 2013, **51**, 676–681.
54. Syamala, M. S., Cross, R. J., Saunders, M.:  *$^{129}\text{Xe}$  NMR Spectrum of Xenon Inside C60*, J. Am. Chem. Soc. 2002, **124**, 6216–6219.

\* Dr hab. Teobald KUPKA, profesor UO, jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego (1979). W 1992 r. uzyskał tytuł doktora chemii (Uniwersytet Śląski, Katowice), a w 2011 tytuł dr hab. (Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski). Od 2013 r. pracuje na stanowisku Prof. UO na Wydziale Chemii UO w Opolu. Jest współautorem 80 publikacji naukowych. Tematyka badawcza: spektroskopia NMR, IR, Ramana, modelowanie molekularne i nanotechnologia.

email: teobaldk@gmail.com, tel. 665 921 475

Mgr Michał STACHÓW jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2011). Obecnie jest doktorantem III roku Środowiskowego Studium Doktoranckiego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Jest współautorem 10 publikacji naukowych i 20 wystąpień konferencyjnych na szczeblu krajowym i międzynarodowym.

Mgr Marzena NIERADKA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2011). Obecnie jest doktorantką III roku Środowiskowego Studium Doktoranckiego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Jest współautorem 7 publikacji naukowych i 16 wystąpień konferencyjnych o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

Mgr Klaudia RADULA-JANIK jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2011). Obecnie jest doktorantką III roku Środowiskowego Studium Doktoranckiego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Jest współautorem 2 publikacji naukowych i 7 wystąpień konferencyjnych na szczeblu krajowym i międzynarodowym.

Dr Leszek STOBIŃSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (1972) Tytuł doktora uzyskał w 1993r. (Instytut Chemii Fizycznej, PAN, Warszawa). Od 2007 r. pracuje w Instytucie Chemii Fizycznej, PAN w Warszawie. Jest współautorem 84 publikacji naukowych.

Dr Jakub KAMINSKÝ jest absolwentem Instytutu Technologii Chemicznej w Pradze (2002). Tytuł doktora uzyskał w 2009 r. (Instytut Technologii Chemicznej w Pradze). Od 2011 r. pracuje w Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague. Jest współautorem 2 rozdziałów książkowych oraz 28 publikacji naukowych.

Prof. Stephan P. A. SAUER jest absolwentem Ludwig-Maximilians-University Munich (Germany) (1988). Tytuł doktora uzyskał w 1993 r. (Department of Chemistry, Odense University, Denmark). Od 2011 r. pracuje jako Associate Professor (MSK), Department of Chemistry, University of Copenhagen. Jest współautorem 138 publikacji naukowych.