

# WŁAŚCIWOŚCI CZASOWO-ROZDZIELCZE SŁABYCH MIĘDZYCZĄSTECzkOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH C-H...F

## TIME-RESOLVED PROPERTIES OF INTERMOLECULAR C-H...F HYDROGEN BONDS

**Marta Polańska, Paweł Rodziewicz\***

*Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach  
ul. Uniwersytecka 7, 25-407 Kielce  
\*e-mail: pawel.rodziewicz@ujk.edu.pl*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

1. Wprowadzenie - definicja wiązania wodorowego
  2. Właściwości strukturalne oraz spektroskopowe wiązań wodorowych
  3. Badania teoretyczne słabych wiązań wodorowych za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej
  4. Właściwości czasowo-rozdzielcze międzycząsteczkowych wiązań wodorowych C-H...F
  5. Uwagi końcowe
- Piśmiennictwo cytowane
-

**Lic. Marta Polańska** jest studentką pierwszego roku studiów magisterskich na kierunku chemia w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się na badaniu właściwości leków za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT).



<https://orcid.org/0009-0002-9991-5915>

**Dr hab. Paweł Rodziewicz** jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na badaniu właściwości czasowo-rozdzielczych układów z wewnątrz- i międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, procesu funkcjonalizacji nanomateriałów węglowych oraz solwatacji cząsteczek o specjalnym znaczeniu (bojowe środki trujące, leki) za pomocą metod obliczeniowych chemii kwantowej takich jak: teoria funkcjonału gęstości (DFT) oraz dynamika molekularna *ab initio* (AIMD).



<https://orcid.org/0000-0003-4397-5054>

**ABSTRACT**

The hydrogen bond is one of the most important and interesting phenomena in nature. In this publication we will shed light on the discovery of hydrogen bond and a time evolution of its definition in the last 100 years. Both structural and spectroscopic parameters of the hydrogen bond will be discussed. A special focus will be given to the latest IUPAC definition of the hydrogen bond and its consequences to scientific research. The main aim of this study is to highlight theoretical studies based on first principles calculations and molecular dynamics simulations which not only support experimental results but also provide parameters which are crucial to understand the nature of hydrogen bonds. Particular attention will be given to methods and theoretical ideas used in the computational studies of hydrogen bonds. Utilizing static DFT/ab initio calculations and molecular dynamics simulations enables comparison of different binding energies and studying time evolution of the hydrogen-bonded molecular system on the atomistic level. We will discuss time-resolved properties of weak intermolecular hydrogen bonds, using as an example C-H...F containing model systems, namely  $F_3CH^*(HF)_n$  molecular complexes and  $(F_3CH)_{2-4}$  aggregates.

**Keywords:** hydrogen bond, density functional theory, Car-Parrinello molecular dynamics

**Słowa kluczowe:** wiązanie wodorowe, teoria funkcjonału gęstości, dynamika molekularna według Cara i Parrinello

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

DFT	– density functional theory
CP-MD	– Car-Parrinello molecular dynamics
BO-MD	– Born-Oppenheimer molecular dynamics
AIMD	– <i>ab initio</i> molecular dynamics
PW	– plane waves
BSSE	– Basis Set Superposition Error
Post-HF	– Post Hartree-Fock
IUPAC	– International Union of Pure and Applied Chemistry

## 1. WPROWADZENIE – DEFINICJA WIĄZANIA WODOROWEGO

Wiązanie wodorowe, którego obecność w przyrodzie zauważono już ponad 100 lat temu [1, 2, 3, 4], jest, do dnia dzisiejszego, przedmiotem licznych dociekań naukowych. Przykładem ciągłych i aktualnych badań tego fascynującego zagadnienia jest choćby liczba publikacji z listy JCR, gdzie w tytule użyto terminu *“hydrogen bond”*, która według bazy Web of Knowledge wynosiła aż 1505 jedynie w 2022 roku. Wiązanie wodorowe jest, bez cienia wątpliwości, podstawową cechą najważniejszych procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w naturze, które wpływają na: strukturę wody jako najważniejszego rozpuszczalnika na Ziemi [5], tworzenie się cząsteczki DNA jako nośnika informacji genetycznej [6], proces przeniesienia protonu [7, 8], możliwość występowania momentu dipolowego (polarność związków chemicznych) [9] czy choćby możliwość usuwania zanieczyszczeń ze środowiska naturalnego [10].

Wiedza na temat właściwości wiązań wodorowych pierwotnie wywodziła się z wyników badań eksperymentalnych: rentgenografii strukturalnej lub pomiarów przewodnictwa elektrycznego [4]. Pierwsza definicja wiązania wodorowego została podana przez Linusa Paulinga: *“... w pewnych warunkach, atom wodoru jest przyciągany stosunkowo silnymi siłami do dwóch atomów, zamiast tylko do jednego, tak więc, może to być rozpatrywane jako występowanie wiązania pomiędzy nimi.”* [11, 12]. Podana definicja została poparta precyzyjną analizą elektronowej struktury atomów biorących udział w wiązaniu wodorowym. Warto tutaj nadmienić, że zgodnie z wyżej przedstawioną definicją, niektóre możliwe kombinacje donora lub akceptora wiązania wodorowego, na przykład  $C-H \cdots O$ , nie mogą być uwzględnione jako prawdziwe wiązanie wodorowe. To samo dotyczy słabych oddziaływań, gdzie donor wiązania wodorowego zawiera grupę C-H, P-H lub As-H albo akceptorem wiązania wodorowego są elektrony  $\pi$ . Wraz z upływem czasu, a w szczególności dynamicznym rozwojem nauk ścisłych, powyższa definicja wiązania wodorowego ulegała ewolucji, zaś powstające kolejno nowe definicje wiązania wodorowego były niekiedy nawet wzajemnie sprzeczne [13, 14, 15, 16, 17, 18, 16]. W roku 2011, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) wprowadziła ujednoliconą definicję wiązania wodorowego: Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem przyciągającym pomiędzy atomem wodoru z cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X jest bardziej elektroujemny niż H, oraz atomem lub grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce, w którym widoczne jest utworzenie wiązania [19]. Wiązanie wodorowe  $X-H \cdots Y-Z$  powstaje w wyniku zbliżenia się donora wiązania wodorowego X-H do akceptora wiązania wodorowego Y-Z. Rozpatruje się zatem wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, w zależności od tego, czy donor i akceptor wiązania wodorowego znajdują się odpowiednio w tej samej lub innej cząsteczce. Definicja akceptora wiązania wodorowego Y-Z wyraźnie wskazuje, że może nim być atom, anion lub fragment cząsteczki, który jest obszarem zasobnym w elektrony (wolne pary elektronowe, elektrony  $\pi$ ). Zaprezentowana definicja jest poparta listą wymaganych

kryteriów, które powodują, że w rozpatrywanym układzie uznaje się istnienie wiązania wodorowego. Lista kryteriów zaczyna się od określenia pochodzenia sił w wiązaniu wodorowym, które mogą być sklasyfikowane jako mające źródło w: elektrostatyce, dyspersji lub przeniesieniu ładunku. Pozostałe kryteria odnoszą się do jego właściwości strukturalnych (liniowość) oraz spektroskopowych (widma IR oraz NMR) [19]. Dodatkowo, jako cecha charakterystyczna wiązań wodorowych wymieniona jest ich kooperatywność.

Zgodnie z przyjętą definicją IUPAC oraz licznymi badaniami eksperymentalnymi oraz teoretycznymi, następujące donory: O, N, C, P, As, F, Cl, Br, I lub obszary zasobne w elektrony oraz akceptory wiązania wodorowego: O, N, F, Cl, Br, I, wolne pary elektronowe lub elektrony  $\pi$ , mogą być rozpatrywane jako składniki układów z wiązaniem wodorowym  $X-H\cdots Y$ . Zgodnie z powyższym, wymienione wcześniej układy cząsteczek z wiązaniem typu  $C-H\cdots O$  lub takie, gdzie akceptorem wiązania wodorowego są elektrony  $\pi$ , powinny być traktowane jako związane wiązaniem wodorowym. Warto nadmienić, że często używane do tej pory wyrażenia akceptor lub donor protonu powinny być obecnie stosowane jedynie w przypadku takich wiązań wodorowych, gdzie rzeczywiście następuje przeniesienie protonu. W definicji wiązania wodorowego, ogłoszonej przez IUPAC, jest także bardzo interesująca sugestia, że dowody na utworzenie się wiązania wodorowego, w idealnym przypadku, powinny pochodzić zarówno z badań eksperymentalnych jak i teoretycznych. W przeszłości, w większości badań, jedynym źródłem danych dotyczących właściwości układów z wiązaniem wodorowym był eksperyment. Sytuacja zmieniła się wraz z rozwojem wydajnych zasobów komputerowych, które pozwalają na obliczenia kwantowo-mechaniczne dla układów izolowanych. Obecnie istnieje możliwość wykonywania obliczeń *ab initio* w celu poznania właściwości cząsteczek, nie tylko w fazie gazowej, ale także dla materii skondensowanej. Tym samym, badania eksperymentalne, które zazwyczaj dotyczą stanu stałego lub ciekłego mogą być uzupełnione wynikami obliczeń *ab initio*.

## 2. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE ORAZ SPEKTROSKOPOWE WIĄZAŃ WODOROWYCH

Jedną z kluczowych cech w weryfikacji obecności wiązań wodorowych jest ich charakterystyka geometryczna. W przeszłości, z powodu ograniczeń w określeniu położenia atomu wodoru, najważniejszym parametrem strukturalnym wiązań wodorowych  $X-H\cdots Y$  była odległość pomiędzy atomami ciężkimi X i Y, tzw. mostek wodorowy. Większość eksperymentów dyfrakcyjnych odnosi się do promieniowania rentgenowskiego, gdzie wyznaczenie położenia atomu wodoru jest niemożliwe albo obarczone pewnym błędem [20]. W rentgenografii strukturalnej, pozycję atomu wodoru wyznacza się z centroidu gęstości elektronowej na wiązaniu X-H, dlatego uzyskane odległości X-H są krótsze niż odległość międzyjądrowa. Prawidłowe odległości X-H mogą być uzyskane z eksperymentu za pomocą dyfrakcji neutronów, jednakże ilość tak

zmierzonych struktur jest ograniczona, a wynika to z małej ilości źródeł neutronowych na świecie, ograniczonego dostępu do infrastruktury oraz potrzeby uzyskania monokryształu odpowiednich rozmiarów. Zatem uśrednione odległości X-H, uzyskane za pomocą neutronografii, używane są jako zastępcze dane do uzupełnienia brakujących parametrów strukturalnych uzyskanych z dyfrakcji rentgenowskiej. W tej sytuacji wspomniana wcześniej rekomendacja IUPAC, na temat połączonego stosowania metod eksperymentalnych oraz teoretycznych, jest szczególnie ważna [19]. Obecnie, obliczenia *ab initio* mogą z powodzeniem dostarczyć danych w postaci odległości międzyatomowych, jak na przykład odległość X-H w układzie z wiązaniem wodorowym X-H...Y. Ponadto, poprzez użycie obliczeń kwantowo-mechanicznych można również pokazać zmiany odległości międzyatomowych w cząsteczkach donora oraz akceptora wiązania wodorowego po utworzeniu wiązania wodorowego. Taka informacja o zmianie parametrów strukturalnych jest trudno dostępna dla metod eksperymentalnych, dlatego użycie metod teoretycznych jest szczególnie istotne. Dla większości układów z wiązaniem wodorowym obserwuje się wydłużenie wiązania X-H po utworzeniu się kompleksu cząsteczek [18, 16]. Na przykład, w układzie formamid–kwas mrówkowy, wiązania O-H i N-H wydłużają się po utworzeniu kompleksu, jednakże wiązanie C-H, ku zaskoczeniu, ulega skróceniu [21]. Okazuje się, że istnieje pewna grupa wiązań wodorowych, gdzie wiązanie X-H donora wiązania wodorowego ulega skróceniu podczas powstania wiązania X-H...Y [22, 23, 24, 25, 26, 27]. Ta unikalna cecha jest związana ze specyficznymi właściwościami cząsteczek wchodzących w skład tego oddziaływania. W przypadku tworzenia się kompleksu acetylen–dwutlenek węgla [28] wiązanie C-H wydłuża się, zaś jego skrócenie się obserwuje się w układzie fluoroform–dwutlenek węgla [24]. Obecnie, zgodnie ze wspomnianą wcześniej definicją IUPAC [19], takie zmiany strukturalne są także zaliczane do właściwości strukturalnych wiązań wodorowych.

Spśród istniejących metod eksperymentalnej weryfikacji obecności wiązań wodorowych na szczególną uwagę zasługuje spektroskopia FT-IR, w której uzyskane widmo IR lub jego określona część, jest powszechnie uważane jako „znak wiązania wodorowego” lub „odcisk palca” [18, 29]. Tak jak wcześniej opisano, utworzenie wiązania wodorowego zazwyczaj powoduje wydłużenie wiązania A-H, które skutkuje zmniejszeniem częstości pasma drgania rozciągającego A-H (przesunięcie batochromowe, czerwone, z ang. red-shift) oraz zwiększeniem jego intensywności, w porównaniu do nieoddziałujących cząsteczek. Uważa się, że przesunięcie czerwone częstości pasma drgań rozciągających A-H jest najważniejszą cechą tego zjawiska. Z tego powodu, wspomniana powyżej definicja jest powszechnie używana przez chemików oraz biochemików w rozpoznawaniu obecności wiązania wodorowego. Z drugiej strony, zaskakiwać może fakt, że w wielu pracach eksperymentalnych [30, 31, 32, 33, 24, 34, 35, 36, 37] odnotowano istnienie, niezwyklej klasy niewłaściwych (niebiesko-przesuniętych) wiązań wodorowych, gdzie utworzenie wiązania wodorowego prowadzi do przesunięcia pasma drgań rozciągających A-H w kierunku wyższych częstości (tzw. przesunięcie niebieskie, z ang. blue shift). To przesunięcie częstości jest bardzo często powiązane

ze spadkiem intensywności integralnej tego pasma. Wymienione odkrycia eksperymentalne zostały również potwierdzone poprzez obliczenia kwantowo-mechaniczne oparte na metodach post-Hartree-Focka (post-HF) oraz teorii funkcjonału gęstości (density functional theory, DFT) [31, 38, 39, 22, 33, 40, 23, 25, 26, 24, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 27, 54, 55, 37, 56, 57]. Wyniki obliczeń teoretycznych pokazują skrócenie długości wiązania A-H w cząsteczce donora wiązania wodorowego po utworzeniu niebiesko-przesuniętego wiązania wodorowego. Konsekwencją skrócenia się wiązania X-H jest także zmiana parametrów spektroskopowych, stąd takie oddziaływania prowadzą do utworzenia (hipsochromowych) niebiesko-przesuniętych (z ang. “blue-shifting”) wiązań wodorowych.

### 3. BADANIA TEORETYCZNE SŁABYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH ZA POMOCĄ SYMULACJI METODĄ DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Badania teoretyczne właściwości układów cząsteczek można w ogólności podzielić na dwie kategorie, a mianowicie na obliczenia statyczne oraz symulacje metodami dynamiki molekularnej. Większość badań teoretycznych dotyczących słabych wiązań wodorowych wykorzystuje statyczne obliczenia kwantowo-mechaniczne z użyciem różnych metod teoretycznych, od tych opartych na teorii funkcjonału gęstości do zaawansowanych metod post-HF [38, 22, 23, 25, 24, 26, 41, 44, 58, 59, 56, 60]. Warto nadmienić, że wyniki obliczeń statycznych odnoszą się do temperatury 0 K, co nie jest odpowiednie do opisu procesów chemicznych w realnych warunkach. Wprowadzenie skończonej temperatury do obliczeń może być zrealizowane poprzez użycie równań ruchu. W zależności od poziomu teorii użytej do obliczeń sił w układzie, stosowana jest klasyczna dynamika molekularna lub dynamika molekularna *ab initio* (z ang. *ab initio* molecular dynamics, AIMD). Jako, że AIMD jest obliczeniowo bardzo wymagająca pod względem czasu komputerowego, większość badań wiązań wodorowych za pomocą dynamiki molekularnej wykorzystuje klasyczną dynamikę molekularną, opartą na mechanice molekularnej [61, 62, 63, 64, 65, 66]. Badania dynamiki układu cząsteczkowego w skończonej temperaturze pozwalają na oszacowanie różnych jego właściwości, takich jak: współczynniki dyfuzji, czas życia wiązań wodorowych czy widma oscylacyjne. Znaczna część badań teoretycznych, korzystających z technik dynamiki molekularnej, odnosi się do wody, gdyż cząsteczka ta odgrywa kluczową rolę w wielu procesach w fizyce, chemii oraz biologii. Anomalne właściwości wody mają swoje źródło w dynamice sieci wiązań wodorowych w skończonej temperaturze. Symulacje za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej były używane do wyznaczania strukturalnych oraz dynamicznych właściwości ciekłej wody (współczynniki dyfuzji, czasy życia wiązań wodorowych) w różnych temperaturach oraz dla różnych gęstości [67, 68, 69, 70]. Ponadto, zbadano także zależność czasu życia wiązań wodorowych



od temperatury dla przechłodzonej wody [71]. Średni czas życia wiązania wodorowego dla ciekłej wody został oszacowany na 1-5 ps [72, 61, 62, 73, 69, 74, 65, 70]. Użycie mechaniki molekularnej do obliczenia sił w układzie ułatwia badania dużych cząsteczek, jednakże opis sieci wiązań wodorowych zależy w dużym stopniu od użytego pola siłowego i może się różnić w zależności od użytych parametrów [75].

Znacząca poprawa jakości obliczonych właściwości układu za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej może być uzyskana poprzez zastosowanie dynamiki molekularnej *ab initio*, z zachowaniem wszystkich kryteriów stawianych teorii funkcjonu gęstości (DFT). Symulacje metodą AIMD są znacznie bardziej wymagające obliczeniowo, więc rozmiar badanego układu oraz czas symulacji są ograniczone do kilkuset atomów oraz skali czasowej kilkudziesięciu lub kilkuset pikosekund. W ogólności, większość badań za pomocą techniki AIMD ogranicza się albo do dynamiki molekularnej według Borna i Oppenheimera (z ang. Born-Oppenheimer molecular dynamics, w skrócie BO-MD) lub Cara i Parrinello (z ang. Car-Parrinello molecular dynamics, w skrócie CP-MD) [76]. Jedną z głównych zalet wykonania symulacji metodą AIMD w stosunku do klasycznej dynamiki molekularnej jest możliwość poprawnego opisu zrywania oraz tworzenia się wiązań wodorowych. Niestety, bardzo wysoki koszt obliczeniowy metody AIMD ogranicza liczbę jej zastosowań do badania właściwości czasowo-rozdzielczych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Znaczna część badań za pomocą AIMD odnosi się do właściwości wody, jako, że jest to kluczowy składnik życia. Kuo i współpracownicy przeprowadzili kompleksowe symulacje ciekłej wody metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello, jednakże głównym celem tej pracy była odtwarzalność wyników wskutek użycia różnych podejść obliczeniowych [77]. Właściwości ciekłej wody, w szczególności tworzenie się i zrywanie wiązań wodorowych oraz liczba koordynacyjna, zostały także szczegółowo przebadane przez Guardia i współpracowników [78]. Symulacje metodą CP-MD były także użyte w połączeniu z analizą dekompozycji energii wykonaną na bazie zlokalizowanych orbitali cząsteczkowych, aby śledzić przeniesienie ładunku w realnej skali czasu [79]. Oprócz badań CP-MD dotyczących czystej wody, wykonano także obliczenia dla mieszanin wody z fluorowodorem [80], amoniakiem [81], kationem histaminy [82], glikolem metylenowym [83], kationami  $\text{Li}^+$  [84],  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  [85],  $\text{Mg}^{2+}$  oraz  $\text{Ca}^{2+}$  [86, 87] a także anionami  $\text{NO}_3^-$  [88].

Różnica czasu życia wiązania wodorowego typu  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  w ciekłej wodzie obliczona za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej i dynamiki molekularnej *ab initio* jest znaczna i przekracza zazwyczaj kilkaset procent [89]. Ta znacząca rozbieżność w opisie czasu życia wiązań wodorowych, jako jednego z najważniejszych parametrów sieci wiązań wodorowych, spowodowana jest użyciem wybranej metody obliczeń (mechanika molekularna lub teoria funkcjonu gęstości), ale ma także źródło w parametrach funkcji autokorelacji [90, 62, 91, 78]. Funkcja korelacji czasu życia wiązania wodorowego próbkuje ciągłość istnienia wiązania wodorowego, dlatego użyta definicja obecności wiązania wodorowego, bazująca na jego właściwościach struktu-

ralnych, ma znaczący wpływ na oszacowane czasy życia. Warto nadmienić, że definicja geometrii wiązania wodorowego jest arbitralna. Niemniej jednak, istnieją także inne określenia wiązania wodorowego, np. oparte na obsadzeniu elektronami orbitali antywiązących [68].

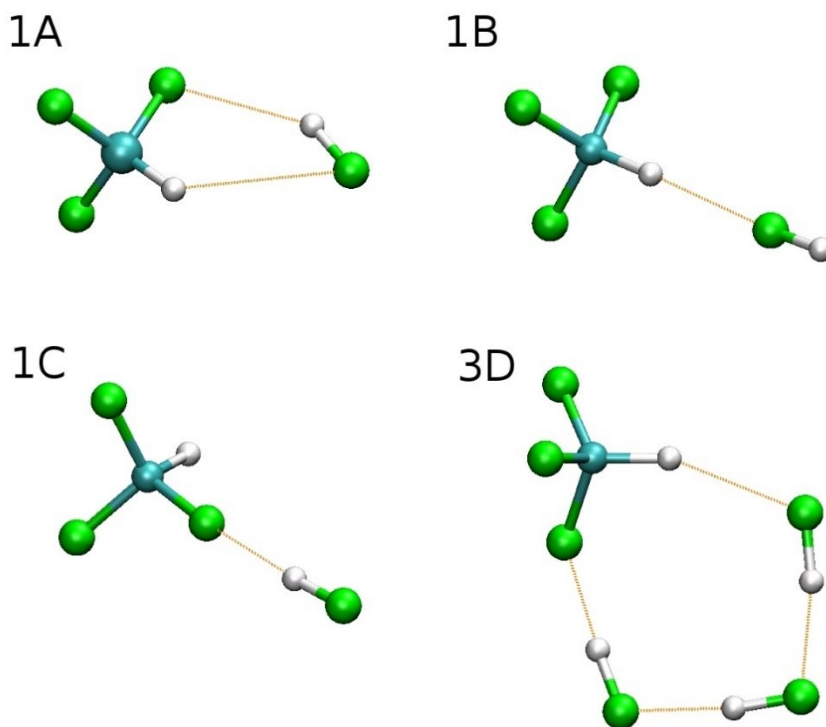
Zrywanie oraz tworzenie się wiązań wodorowych oraz opis ich właściwości, takich jak czas życia, może być także badane w sposób pośredni za pomocą różnych technik eksperymentalnych. Jedną z używanych w tym celu metod jest czasowo-rozdzielcza spektroskopia 2D-IR [92, 93]. Metoda ta pozwala na podążanie za zmianą częstości oscylatora A-H, podczas gdy przechodzi on ze stanu związanego wiązaniem wodorowym do stanu niezwiązanego, z rozdzielczością ustaloną przez najszybsze ruchy w układzie. Dla przykładu, właśnie za pomocą spektroskopii 2D-IR, oszacowano czas życia wiązania wodorowego  $O-H\cdots O=C$  dla N-metyloacetamidu (NMA) rozpuszczonego w metanolu- $d_4$ , który wynosi 12 ps [94]. W ciekłej wodzie czas zmiany pomiędzy formą układu związaną wiązaniem wodorowym a niezwiązaną oszacowano na około 150 fs [95]. Dynamika klastrów wody była także badana za pomocą oscylacyjno-rotacyjnej laserowej spektroskopii terahercowej (VRT), a oszacowany w ten sposób czas życia wiązania wodorowego  $O-H\cdots O$  wynosił od 1 do 6 ps [96]. Inną techniką eksperymentalną, która została niedawno użyta do opisu dynamiki sieci wiązań wodorowych w układzie cząsteczek zawierających triaryloaminę oraz 9,10-dioksoantracen jest spektroskopia UV-Vis [97]. Czas życia wiązań wodorowych w kompleksach pomiędzy adeniną i tyminą (A-T) oraz guaniną i cytozyną (G-C) zostały niedawno oszacowane, za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) [98] oraz spektroskopii femtosekundowej [99].

#### 4. WŁAŚCIWOŚCI CZASOWO-ROZDZIELCZE MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH SŁABYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH C-H $\cdots$ F

Użycie technik eksperymentalnych do oszacowania dynamicznych właściwości układów cząsteczek, związanych wiązaniami wodorowymi, jest ograniczone ze względu na rodzaj i rozmiar analizowanego związku. W przypadku słabo powiązanych układów, niektóre właściwości, na przykład przesunięcie częstości drgania oscylacyjnego, mogą nie być prawidłowo opisane. Teoretyczny opis dynamiki układu chemicznego, który jest bardzo często niedostępny eksperymentalnie, dostarcza informacji o właściwościach układu, takich jak odległości wewnątrz- i międzyatomowe. Użycie metod opartych na mechanice kwantowej daje bezpośredni dostęp do właściwości elektronowych, strukturalnych oraz spektroskopowych układów ze słabymi bądź silnymi wiązaniami wodorowymi.

W niniejszej pracy zaprezentowano badania teoretyczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych C-H $\cdots$ F o różnej mocy istniejących w dwóch rodzajach kompleksów molekularnych, a mianowicie  $F_3CH\cdots(HF)_{1\leq n\leq 3}$  oraz agregatach  $(F_3CH)_{2-4}$ .

W obu przypadkach zastosowana została metoda dynamiki molekularnej *ab initio* a symulacje zostały prowadzone w różnych temperaturach. Zbadane zostały właściwości strukturalne, energia wiązania oraz dynamika wiązań wodorowych, wraz z czasem życia poszczególnych kompleksów. Przeanalizowane zostały różne minima lokalne oraz globalne dla kompleksów molekularnych typu  $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$ , zaś ich struktury przedstawia Rys. 1. Analiza wszystkich możliwych struktur dla określonej stechiometrii jest przedstawiona w pracy Rodziejewicz et al. [101].



Rysunek 1. Wybrane struktury minimów globalnych oraz lokalnych różnych kompleksów cząsteczkowych  $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$

Figure 1. Selected global and local minima structures of different  $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$  complexes

Tak jak to zostało uprzednio pokazane w pierwszym rozdziale, najsilniejsze wiązania wodorowe, a mianowicie  $F-H \cdots F$ , występują w układach zawierających fluorowodór. W celu przeprowadzenia badań tego typu oddziaływań w skończonej temperaturze utworzono układ modelowy składający się z cząsteczki fluorofornu ( $F_3CH$ ) oraz cząsteczek fluorowodoru ( $HF$ ) [101]. Cząsteczki  $HF$  tworzą klastery o różnych rozmiarach, gdzie energia wiązania  $F-H \cdots F$  została oszacowana na 35.7 kJ/mol, biorąc do obliczeń różnicę energii struktury  $F_3CH \cdots (HF)_3$  (patrz struktura 3D na Rysunku 1) oraz energię wiązań wodorowych  $F-H \cdots F$  oraz  $C-H \cdots F$  pomiędzy cząsteczkami  $HF$  oraz

F<sub>3</sub>CH (patrz struktura 1B i 1C na Rysunku 1). Energie wiązania minimów lokalnych oraz odpowiadające im właściwości strukturalne i spektroskopowe zostały zebrane w Tab. 1. Tak wysoka wartość energii wiązania wodorowego F-H...F, uzyskana z obliczeń DFT wykorzystujących fale płaskie (z ang. plane waves, PW), jest zgodna z wynikami obliczeń *ab initio* [100]. Energia wiązań wodorowych typu F-H...F bardzo silnie zależy od ich geometrii: im bardziej system pozostaje liniowy, tym wyższa jest jej wartość [102].

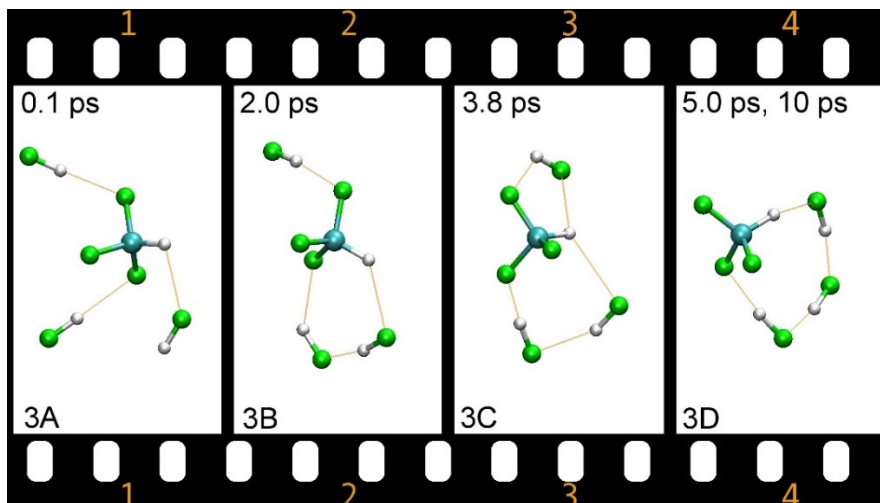
Tabela 1. Wybrane parametry strukturalne oraz spektroskopowe różnych kompleksów cząsteczkowych typu F<sub>3</sub>CH...*(HF)* 1 ≤ *n* ≤ 3. Długości wiązań (*r*) i odległości międzycząsteczkowe (*R*), energie wiązania ( $\Delta E$ ) oraz wartości częstości ( $\nu$ ) lub przesunięcia częstości oscylacyjnych ( $\Delta\nu$ ) zostały podane odpowiednio w Å, kJ/mol and cm<sup>-1</sup>

Table 1. Selected structural and spectroscopic parameters of different F<sub>3</sub>CH...*(HF)* 1 ≤ *n* ≤ 3 molecular complexes. Bond lengths (*r*) and interatomic distances (*R*), binding energies ( $\Delta E$ ) and values ( $\nu$ ) or shifts of vibrational frequencies ( $\Delta\nu$ ) are given in Å, kJ/mol and cm<sup>-1</sup>, respectively

	E	R(C-H)	R(H-F)	R(H...F)	R(H...F)	$\nu$ (CH)	$\nu$ (HF)
Izolowany	-	1.0946	0.9428	-	-	3055.9	3692.2
1A	-	1.0934	0.9470	2.6934	2.1228	3076.6	3598.4
$\Delta$	-10.3	-0.0012	0.0042	-	-	20.7	-93.8
$\Delta$ [100]	-10.4	-0.0007	0.0035	-	-	15.0	-64.0
1B	-	1.0924	0.9433	2.2829	-	3090.5	3662.7
$\Delta$	-7.0	-0.0022	0.0005	-	-	34.6	-29.5
$\Delta$ [100]	-8.0	-0.0015	0.0012	-	-	33.0	-17.0
1C	-	1.0938	0.9443	-	2.0663	3066.5	3641.4
$\Delta$	-6.7	-0.0008	0.0015	-	-	10.6	-50.8
$\Delta$ [100]	-8.4	-0.0008	0.0029	-	-	12.0	-58.0
3D	-	1.0933	0.9669	2.0898	1.6623	3090.4	3069.3
			0.9753				3231.8
			0.9699				3280.7
$\Delta$	-85.0	-0.0013	0.0241	-	-	34.5	-622.9
			0.0325				-460.4
			0.0271				-411.5
$\Delta$ [100]	-73.2	-0.0039	0.0204	-	-	60.0	-445.0
			0.0169				-324.0
			0.0141				-256.0

Porównanie wyników uzyskanych dla energii wiązania za pomocą metody DFT, korzystającej z fal płaskich oraz metod *ab initio*, pokazuje wyraźnie, że zastosowanie podejścia DFT(PW) jest zadowalające do opisu wiązań wodorowych. Warto dodać, że obliczenia korzystające z bazy funkcyjnej opartej na falach płaskich są pozbawione błędu superopozycji bazy (Basis Set Superposition Error, BSSE). Nie jest zatem konieczne stosowanie metod korekcji energii wiązania *a posteriori* lub *a priori* [103, 104, 105]. Obliczenia statyczne przedstawione w niniejszej pracy [101] były jedynie wstępnym etapem do opisu dynamiki tego układu. Kolejnym krokiem było użycie techniki dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello do badań zmian odległości międzycząsteczkowych układu w czasie rzeczywistym. W ten sposób zaobserwowano zjawisko samoagregacji

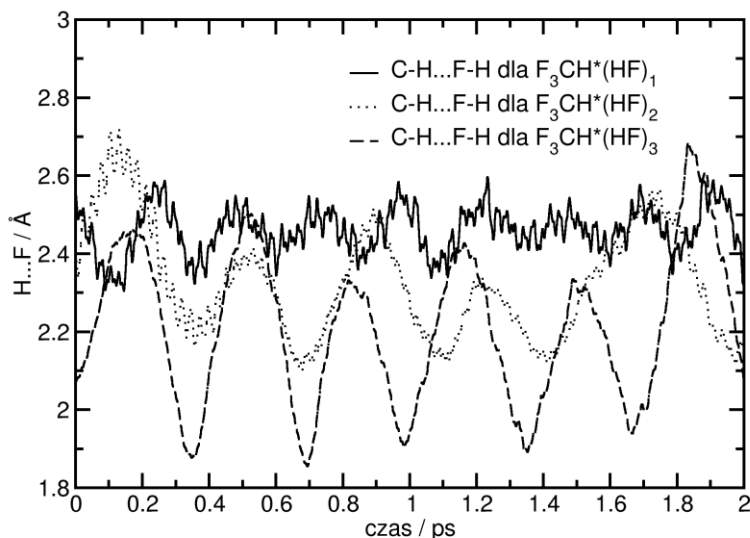
dla układu  $F_3CH \cdots (HF)_3$  już w temperaturze 50 K. Rysunek 2 pokazuje ewolucję czasową układu  $F_3CH \cdots (HF)_3$  dla symulacji w czasie równym 10 ps.



Rysunek 2. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla układu  $F_3CH \cdots (HF)_3$  w temperaturze 50 K

Figure 2. Selected snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of  $F_3CH \cdots (HF)_3$  at temperature of 50K

Struktura układu początkowego, składającego się z cząsteczki  $F_3CH$  i trzech, niepołączonych ze sobą, cząsteczek HF ulega szybkim zmianom, gdzie jako ostatnia, zostaje utworzona struktura  $FH \cdots FH \cdots FH$ . Samoagregacja cząsteczek HF jest bardzo szybka i proces ten trwa mniej niż 5 ps. W tym relatywnie krótkim czasie obserwowane jest zrywanie oraz tworzenie się wiązań wodorowych. Ponadto, utworzony łańcuch cząsteczek HF jest stabilny przez ponad 10 ps, co sugeruje, że w warunkach normalnych istnienie takiego klasteru HF jest wysoce prawdopodobne. Zmiany odległości międzycząsteczkowych występują w czasie setek femtosekund, tak więc, zaprezentowane ścieżki reakcji są praktycznie bezbarierowe.



Rysunek 3. Ewolucja czasowa odległości C-H...F dla różnych kompleksów molekularnych  $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$  uzyskana na podstawie trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello w temperaturze 50 K

Figure 3. Time evolution of C-H...F distance of different  $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$  molecular complexes obtained from Car-Parrinello molecular dynamics simulations at temperature of 50K

Rysunek 3 przedstawia zmiany odległości H...F w wiązaniu wodorowym C-H...F w funkcji czasu dla kompleksów molekularnych  $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$  o różnej stechiometrii uzyskane na podstawie analizy trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello w temperaturze 50 K. Czas płynności zmian odległości H...F jest podobny ale średnia odległość H...F jest wyraźnie różna. Im więcej cząsteczek HF tym mniejsza odległość H...F pomiędzy atomem fluoru z cząsteczki HF a atomem wodoru z wiązania C-H cząsteczki fluorofonu. Wskazuje to na agregację cząsteczek HF, które połączone są bardzo silnymi wiązaniami typu F-H...F. Wraz ze wzrostem ilości cząsteczek HF obserwujemy także zwiększenie amplitudy odległości H...F, co jest wskaźnikiem mobilności agregatu HF w przestrzeni.

Oprócz śledzenia zmian właściwości strukturalnych układu  $F_3CH\cdots(HF)_3$  za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej *ab initio*, zbadano także jego właściwości spektroskopowe [101]. Użycie metody CP-MD pozwala na obliczenie momentu dipolowego układu w każdym kroku trajektorii. Na podstawie transformaty Fouriera funkcji autokorelacji zmian czasowych momentu dipolowego można obliczyć anharmoniczne widmo IR badanego układu. W ten sposób zbadano spektroskopowe konsekwencje utworzenia łańcucha FH...FH...FH w oparciu o zmiany częstości drgania

rozciągającego  $\nu(\text{H-F})$  dla izolowanej cząsteczki fluorowodoru oraz jej agregatu (patrz Tabela 1). Anharmoniczne widmo IR, uzyskane z symulacji metodą CP-MD, wyraźnie pokazuje bardzo duże przesunięcia pasm drgania rozciągającego  $\nu(\text{H-F})$  w stronę niższych częstości (przesunięcie czerwone) o wartości osiągającej nawet  $528 \text{ cm}^{-1}$  [101]. Widmo IR uzyskane z transformaty Fouriera funkcji autokorelacji momentu dipolowego pokazuje również wzrost intensywności integralnej poszczególnych pasm. Za pomocą symulacji metodą CP-MD w skończonej temperaturze pokazano czerwone przesunięcie pasma drgań rozciągających  $\nu(\text{H-F})$  oraz wzrost jego intensywności integralnej w wyniku utworzenia wiązań wodorowych. Utworzenie klasycznych, czerwono-przesuniętych wiązań wodorowych  $\text{F-H}\cdots\text{F}$  w układach  $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_{2,3}$ , gdzie dwie lub trzy cząsteczki HF tworzą strukturę podobną do łańcucha, prowadzi do wydłużenia odpowiedniego wiązania  $\text{F-H}$  donora wiązania wodorowego w zakresie od  $0.0185$  do  $0.0325 \text{ \AA}$ . Większość obliczeń właściwości spektroskopowych klasterów składających się z cząsteczek HF odnosi się do statycznych obliczeń DFT lub post-HF [27, 100, 106, 107, 108]. Przesunięcie czerwone częstości pasma drgania rozciągającego  $\nu(\text{H-F})$  jest jedną z cech utworzenia się wiązania wodorowego we wspomnianej poprzednio definicji IUPAC [19]. Takie czerwone przesunięcie częstości drgania rozciągającego  $\nu(\text{X-H})$  w układzie z wiązaniem wodorowym  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  nie jest jedyną możliwością, bowiem w układzie  $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$  zaobserwowano także wiązania niebiesko-przesunięte. Fakt ten odnosi się do słabych wiązań wodorowych  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ , gdzie częstość pasma drgań rozciągających  $\nu(\text{C-H})$  jest niebiesko-przesunięta w stosunku do wartości częstości drgania rozciągającego  $\nu(\text{C-H})$ , obliczonego dla izolowanego układu w fazie gazowej. W pracy [101] układem odniesienia jest izolowana cząsteczka  $\text{F}_3\text{CH}$  w fazie gazowej. Najwyższa obliczona wartość przesunięcia niebieskiego wynosi  $53 \text{ cm}^{-1}$ , co sugeruje, że układ  $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$  jest jednym z najbardziej charakterystycznych przykładów, gdzie występują niebiesko-przesunięte wiązania wodorowe. Dodatkowo, tak duże efekty spektroskopowe są powiązane ze skróceniem długości wiązania  $\text{C-H}$  wskutek utworzenia wiązania wodorowego  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ . Wartość kontrakcji długości wiązania  $\text{C-H}$  jest również znaczna w przypadku układu  $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$  i wynosi  $-0.0039 \text{ \AA}$ . Zazwyczaj wartości niebieskiego przesunięcia częstości drgania rozciągającego  $\nu(\text{C-H})$  w kompleksach z cząsteczkami  $\text{F}_3\text{CH}$  są znacznie niższe (dziesiątki  $\text{cm}^{-1}$ ) [24, 109, 45, 110, 47, 46, 51, 111].

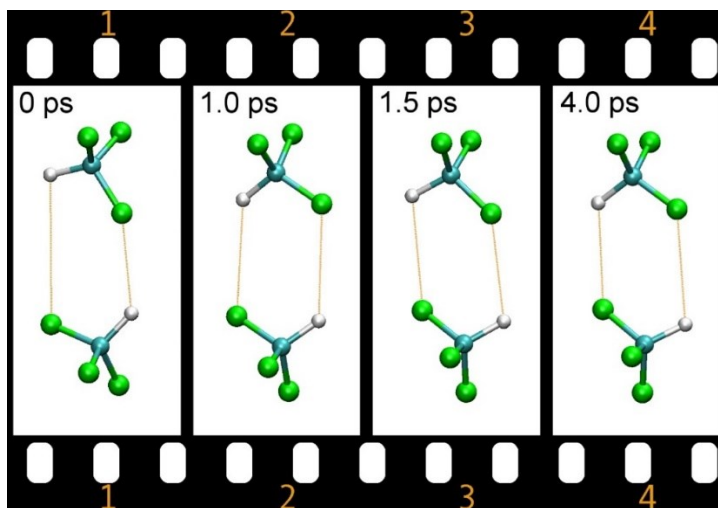
Zmiana przesunięcia częstości drgania rozciągającego  $\nu(\text{C-H})$  w wyniku utworzenia wiązań wodorowych  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  zależy także od rodzaju cząsteczki akceptora wiązania wodorowego. Oprócz cząsteczki HF [101], wykonano także badania oddziaływań  $\text{F}_3\text{CH}$  z cząsteczką  $\text{F}_3\text{CH}$  jako akceptora wiązania wodorowego. Struktura elektronowa atomu fluoru zawartego w cząsteczkach HF oraz  $\text{F}_3\text{CH}$  różni się, co ma wpływ na moc powstałego wiązania wodorowego  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ . Powstałe w ten sposób dimery, trimery oraz tetramery  $\text{F}_3\text{CH}$ , zostały zbadane za pomocą statycznych obliczeń DFT oraz symulacji metodą CP-MD [112]. W przypadku, kiedy akceptorem wiązania wodorowego jest atom fluoru z cząsteczki  $\text{F}_3\text{CH}$ , przesunięcie częstości drgania rozciągającego  $\nu(\text{C-H})$  w wyniku utworzenia wiązań wodorowych  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  jest w zakresie  $9.2\text{--}30.1 \text{ cm}^{-1}$ . Utwo-

rzenie niebiesko-przesuniętego wiązania wodorowego C-H $\cdots$ F prowadzi także do skrócenia odpowiedniego wiązania C-H donora wiązania wodorowego, którego wartości znajdują się w zakresie od -0.0005 do -0.0023 Å, w zależności od typu agregatu F<sub>3</sub>CH. Wartości absolutnych energii wiązania otrzymane dla dimeru, trimeru oraz tetrameru F<sub>3</sub>CH wynoszą odpowiednio -4.7, -13.1 oraz -23.0 kJ/mol [112]. Ujemny znak energii wiązania oznacza stabilność homogenicznych kompleksów fluoroformu. Wartości absolutne energii wiązania obliczone dla pojedynczego wiązania wodorowego C-H $\cdots$ F (-4.7, -4.4, -5.7 kJ/mol) są niższe, niż te otrzymane dla układu F<sub>3</sub>CH $\cdots$ HF [101], a mianowicie -7.0 kJ/mol. W przypadku agregatów (F<sub>3</sub>CH)<sub>2-3</sub>, począwszy od trimeru do tetrameru, wzrost wartości energii wiązania, obliczonej dla pojedynczego wiązania wodorowego C-H $\cdots$ F, sugeruje kooperatywność energetyczną, rozumianą jako całkowitą energię wiązania układu w odniesieniu do sumy energii wiązania poszczególnych wiązań wodorowych. Jak wspomniano wcześniej, cecha ta jest powszechnie znana dla konwencjonalnych, czerwono-przesuniętych, wiązań wodorowych [113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121]. Istnieje niewiele prac odnoszących się do efektu kooperatywnego dla nietypowych, niebiesko-przesuniętych, wiązań wodorowych, które są ograniczone do wiązań wodorowych C-H $\cdots$ O [122, 49]. Obecność efektu kooperatywnego w agregatach (F<sub>3</sub>CH)<sub>2-4</sub> [112] pokazuje, że cecha ta nie powinna być jedynie powiązana z wiązaniami wodorowymi C-H $\cdots$ O, ale także ze znacznie słabszymi niebiesko-przesuniętymi wiązaniami wodorowymi C-H $\cdots$ F.

Stosunkowo niskie absolutne energie wiązania, uzyskane w wyniku statycznych obliczeń DFT dla dimeru, trimeru oraz tetrameru F<sub>3</sub>CH, sugerują, iż w warunkach realnych układy te nie są trwałe. W celu zbadania zachowania się agregatów (F<sub>3</sub>CH)<sub>2-4</sub> w fazie gazowej w skończonej temperaturze, wykonano symulacje metodą CP-MD dla temperatury 10 oraz 50 K. Pokazano, że temperatura 50 K wpływa destrukcyjnie na wszystkie badane układy; ani dimer, trimer czy tetramer F<sub>3</sub>CH nie są stabilne w takich warunkach, zaś słabe wiązania wodorowe C-H $\cdots$ F ulegają rozerwaniu już po czasie 1 ps. Obniżenie temperatury do 10 K pomaga w stabilizacji układu, więc zamiast trwałego zrywania wiązań, obserwuje się fluktuacje w postaci tworzenia się lub zrywania tych wiązań. Ewolucja czasowa odległości międzyatomowych w dimerze F<sub>3</sub>CH, a mianowicie zmiana odległości pomiędzy atomem wodoru z jednej cząsteczki F<sub>3</sub>CH a atomem fluoru z drugiej cząsteczki F<sub>3</sub>CH, pokazuje, że przejścia pomiędzy konfiguracją symetryczną a asymetryczną są praktycznie bezbarierowe (patrz Rysunek 4). Wyniki obliczeń statycznych DFT [112] oraz obliczeń *ab initio* [123] dla dimeru F<sub>3</sub>CH pokazują, że jego struktura jest symetryczna. Symulacje metodą CP-MD przedstawiają dynamikę zmian struktury dimeru F<sub>3</sub>CH w temperaturze 10 K. Zmiana z konfiguracji symetrycznej na asymetryczną zajmuje około 0.5 ps i jest w pełni odwracalna. Ta asymetria struktury dimeru powinna być także widoczna w eksperymencie, jakkolwiek, wymagałoby to bardzo niskich temperatur i użycia techniki wiązek molekularnych. W symulacji dla tetrameru fluoroformu, przedstawionej na Rysunku 5, zaobserwowano tworzenie się bifurkacyjnych wiązań wodorowych C-H $\cdots$ F w czasie około 1.2 ps. Analiza ewolucji czasowej odpowiednich odległości H $\cdots$ F jasno pokazuje, że czas życia bifurkacyjnych

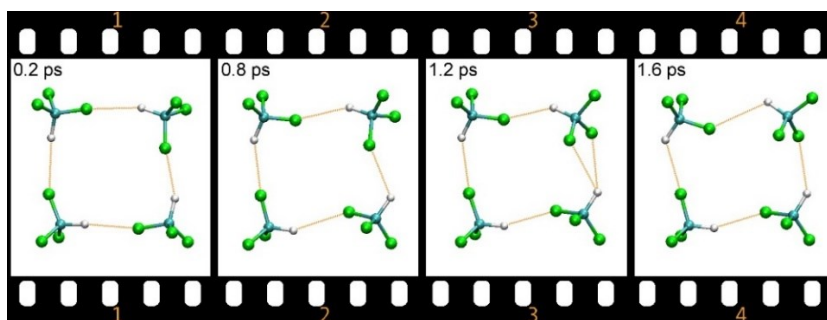


wiązań wodorowych jest bardzo mały, a mianowicie mniejszy niż sto femtosekund, tak więc, w tym przypadku taki motyw bifurkacyjny można traktować jako stan przejściowy pomiędzy dwoma różnymi wiązaniami wodorowymi C-H...F. Ten efekt jest spowodowany hamowaną rotacją cząsteczki  $F_3CH$ , gdzie atomy fluoru wymieniają się pozycją akceptora wiązania wodorowego. Pomimo, że symulacja metodą CP-MD była przeprowadzona w 10 K, układ ulega wielu zmianom strukturalnym, jakkolwiek wiązania wodorowe C-H...F pozostają stabilne.



Rysunek 4. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla dimeru  $F_3CH$  w temperaturze 10 K

Figure 4. Selected snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of  $F_3CH$  dimer at temperature of 10K



Rysunek 5. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla układu  $(F_3CH)_4$  w temperaturze 10 K

Figure 5. Snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of  $(F_3CH)_4$  at temperature of 10 K

## UWAGI KOŃCOWE

W pracy przedstawiona została historia odkrycia wiązania wodorowego oraz zmiany w jego definicji na przestrzeni ostatnich 100 lat. Podsumowaniem wiedzy o wiązaniu wodorowym jest jego definicja według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry, w skrócie IUPAC) opublikowana w 2011 roku. Kładzie ona nacisk na użycie metod teoretycznych opartych na mechanice kwantowej do opisu właściwości charakteryzujących wiązania wodorowe. Z tego powodu, w pracy opisano skrótkowo stan wiedzy na temat właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych wybranych układów z wiązaniem wodorowym, ze szczególnym naciskiem na nietypowe wiązania wodorowe, charakteryzujące się przesunięciem pasma drgań rozciągających donora w stronę wyższych częstości (tzw. przesunięcie niebieskie). Głównym celem był opis właściwości czasowo-rozdzielczych słabych wiązań wodorowych, takich jak czas życia czy fluktuacje zmian długości mostka. Wyniki badań teoretycznych kompleksów molekularnych typu  $F_3CH^*(HF)_{1-3}$  oraz agregatów  $F_3CH$  wskazują, że charakter wiązania  $C-H\cdots F$  zmienia się w zależności od akceptora. Zmiana cząsteczki z HF na  $F_3CH$  jako akceptora wiązania wodorowego  $C-H\cdots F$  wpływa nie tylko na energię tworzących się kompleksów molekularnych ale także na właściwości czasowo-rozdzielcze.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Werner, Justus Liebigs Ann. Chem., 1902, **322**, 261.
- [2] A. Hantzsch, Chem. Ber., 2010, **43**, 3049.
- [3] A. Pfeiffer, Justus Liebigs Ann. Chem., 1913, **398**, 137.
- [4] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 1920, **42**, 1419.
- [5] M.L. Cowan, B.D. Bruner, N. Huse, J.R. Dwyer, B. Chugh, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and R.J.D. Miller, Nature, 2006, **434**, 199.
- [6] J.D. Watson, F.H.C. Crick, Nature, 1953, **171**, 737.
- [7] J. J. Panek, A. Filarowski, A. Jezierska-Mazzarello, J. Chem. Phys., 2013, **39**, 154312.
- [8] M. Głóg, M.Z. Brela, M. Boczar, A.M. Turek, Ł. Boda, M.J. Wójcik, T. Nakajima, Y. Ozaki, J. Phys. Chem. B, 2017, **121**, 479
- [9] O.V. Prezhdo, B. Gawdzik, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo, J. Mol. Struct., 2009, **919**, 146.
- [10] B. Gawdzik, J. Gawdzik, Ecol. Chem. Eng. S, 2011, **18**, 343.
- [11] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 1367.
- [12] L. C. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. Cornell University Press, 1939.
- [13] L. Sobczyk, Wiązanie wodorowe. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1969.
- [14] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, **21**, 347.
- [15] R. Bader, Chem. Rev., 1991, **91**, 893.
- [16] S. Scheiner, Hydrogen Bonding. Oxford University Press, New York, 1997.
- [17] G.R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press, New York, 1999.

- [18] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [19] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
- [20] J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal structure analysis for chemists and biologists*. VCH, 1994.
- [21] E. Sanchez-Garcia, L.A. Montero, W. Sander, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12613.
- [22] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [23] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1784.
- [24] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **352**, 301.
- [25] K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4695.
- [26] W. Zierkiewicz, P. Jurecka, P. Hobza, *ChemPhysChem*, 2002, **6**, 609.
- [27] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8177.
- [28] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2003, **645**, 295.
- [29] J.M. Headrick, E.G. Diken, R.S. Walters, N.I. Hammer, R.A. Christie, J. Cui, E.M. Myshakin, M.A. Duncan, M.A. Johnson, K.D. Jordan, *Science*, 2005, **308**, 1765.
- [30] M.O. Bulanin, T.D. Kolomiitsova, V.A. Kondanurov, S.M. Melikova. *Opt. Spectrosc. (Rus)*, 1990, **68**, 763.
- [31] I.E. Boldeskul, I.F. Tsybmal, E.V. Ryltseva, Z. Latajka, A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 1997, **436**, 167.
- [32] P. Hobza, V. Spirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 180.
- [33] B.J. van der Veken, W.A. Herrebout, R. Szostak, D.N. Shechepkin, Z. Havlas, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12290.
- [34] H. Matsuura, H. Yoshida, M. Hieda, S. Yamanaka, T. Harada, K. Shin-ya, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13910.
- [35] B. Czarnik-Matusewicz, D. Michalska, C. Sandorfy, T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys.*, 2006, **322**, 331.
- [36] D. Michalska, D.C. Bienko, B. Czarnik-Matusewicz, M. Wierzejewska, C. Sandorfy, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 12228.
- [37] K.S Rutkowski, S.M. Melikova, P. Rodziewicz, W.A. Herrebout, B. J. van der Veken, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2008, **880**, 64.
- [38] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9411.
- [39] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**, 447.
- [40] E.S. Kryachko T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7118.
- [41] I.V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5973.
- [42] L. Pejov, K. Hermansson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 313.
- [43] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 511.
- [44] A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 2004, **704**, 3.
- [45] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2004, **705**, 49.
- [46] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 791.
- [47] K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2005, **313**, 225.
- [48] R. Wysokinski, D.C. Bienko, D. Michalska, T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys.*, 2005, **315**, 17.
- [49] T. Kar, S. Scheiner, *Int. J. Quant. Chem.*, 2006, **106**, 843.
- [50] Y. Liu, W.Q. Liu, H.Y. Li, J.G. Liu, Y. Yang, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11760.
- [51] K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2006, **327**, 193.
- [52] W. Yu, Z. Lin, Z. Huang, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 828.
- [53] J. Joseph, D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4620.
- [54] M. Jablonski, A. J. Sadlej, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3423.

- [55] Y. Liu, W.Q. Liu, H.Y. Li, Y. Yang, S. Cheng, *Int. J. Quant. Chem.*, 2007, **107**, 396.
- [56] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 12789.
- [57] M. Jablonski, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 2322.
- [58] D. Du, A. Fu, Z. Zhou, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2005, **731**, 49.
- [59] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, P. Rodziewicz, *Pol. J. Chem.*, 2009, **83**, 965.
- [60] A. Jezierska-Mazzarello, J.J. Panek, H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 460.
- [61] P. Liu, E. Harder, B.J. Berne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2949.
- [62] J. Chandra, S. Bandyopadhyay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 23443.
- [63] R. Chelli, R. Righini, S. Califano, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17006.
- [64] M.D. Elola, B.M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084504.
- [65] J.A.B. da Silva, F.G.B. Moreira, V.M.L. dos Santos, R.L. Longo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 593.
- [66] H. Pasalic, D. Tunega, A. J. A. Aquino, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4162.
- [67] J. Marti, J.A. Padro, E. Guardia, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 639.
- [68] R. Kumar, J.R. Schmidt, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 204107.
- [69] R.H. Henchman, S.J. Irudayam, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 16792.
- [70] V.E. Petrenko, M.L. Antipova, D.L. Gurina, *Russian J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 49.
- [71] H.F.M.C. Martiniano, N. Galamba, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 16188.
- [72] G.G. Malenkov, D.L. Tytik, E.A. Zheligovskaya, *J. Mol. Liq.*, 1999, **82**, 27.
- [73] V.P. Voloshin, Y.I. Naberukhin, *J. Struct. Chem.*, 2009, **50**, 78.
- [74] Z. Xia, Z. Qiang, Z. Dong-Xia, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27**, 2547.
- [75] P. Raïteri, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 087801.
- [76] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.
- [77] I-F. W. Kuo, C.J. Mundy, M.J. McGrath, J.I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M.L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12990.
- [78] E. Guardia, I. Skarmoutsos, M. Masia, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 8926.
- [79] R.Z. Khaliullin, T.D. Kuehne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 15746.
- [80] C. Simon, M.L. Klein, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 148.
- [81] S. Pratihari, A. Chandra, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024519.
- [82] J. Stare, J. Mavri, J. Grdadolnik, J. Zidar, Z.B. Maksic, R. Vianello, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 5999.
- [83] P. Delcroix, M. Pagliai, G. Cardini, D. Begue, B. Hanoune, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 290.
- [84] Y. Zeng, C. Wang, X. Zhang, S. Ju, *Chem. Phys.*, 2014, **433**, 89.
- [85] T. Ikeda, M. Boero, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 041101.
- [86] F.C. Lightstone, E. Schwegler, R.Q. Hood, F. Gygi, G. Galli, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **343**, 549.
- [87] T. Ikeda, M. Boero, K. Terakura, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 074503.
- [88] J. Thogersen, J. Réhault, M. Odelius, T. Ogden, N.K. Jena, S.J.K. Jensen, S.R. Keiding, J. Helbing, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 3376.
- [89] M.L. Antipova, V.E. Petrenko, *Russian J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 1170.
- [90] A. Luzar, D. Chandler, *Nature*, 1996, **379**, 55.
- [91] I. Bako, J. Hutter, G. Palinkas, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2188.
- [92] C. Kolano, J. Helbing, M. Kozinski, W. Sander, P. Hamm, *Nature*, 2006, **444**.
- [93] J. Zheng, M.D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4328.
- [94] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, P. Hamm, *Chem. Phys.*, 2001, **266**, 137.
- [95] J.J. Loparo, S.T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 194522.
- [96] F.N. Keutsch, R.J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2001, **98**, 10533.
- [97] J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O.S. Wenger, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 8159.

- [98] A. Fuhrmann, S. Getfert, Q. Fu, P. Reimann, S. Lindsay, R. Ros, *Biophys. J.*, 2012, **102**, 2381.
- [99] N.K. Schwalb, T. Michalak, F. Temps, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 16365.
- [100] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9724.
- [101] P. Rodziewicz, K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2009, **361**, 129.
- [102] P. Otto, A. Martinez, J. Ladik, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6100.
- [103] P. Salvador, M. Duran, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4460.
- [104] P. Salvador, B. Paizs, M. Duran, S. Suhai, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 765.
- [105] I. Mayer, *Int. J. Quant. Chem.*, 2004, **100**, 559.
- [106] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *Chem. Phys.*, 2005, **310**, 77.
- [107] E.S. Kryachko, A. Karpfen, *Chem. Phys.*, 2006, **329**, 313.
- [108] A. Karpfen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2004, **710**, 85.
- [109] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *Pol. J. Chem.*, 2002, **76**, 1271.
- [110] P. Rodziewicz, S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, A. Koll, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1282.
- [111] P. Rodziewicz, S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, A. Koll, F. Buda, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1221.
- [112] P. Rodziewicz, K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, *Pol. J. Chem.*, 2009, **83**, 1075.
- [113] E.M. Cabaleiro-Lago, M.A. Rios, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6468.
- [114] Y.-D. Wu, Y.-L. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5313.
- [115] Y.-L. Zhao, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1570.
- [116] J.J. Dannenberg, *J. Mol. Struct.*, 2002, **615**, 219.
- [117] N. Kobko, J.J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10389.
- [118] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [119] M. Ziolkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6514.
- [120] S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2009, **355**, 169.
- [121] C.A. Hunter, H.L. Anderson, *Angew. Chem.*, 2009, **48**, 7488.
- [122] T. Kar, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 9161.
- [123] A. Popowicz, T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 520.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 czerwca 2023 r.

