

Własności elektryczne molekuł

Hamiltonian dla cząsteczki w jednorodnym polu elektrycznym \mathcal{E} ma postać:

$$\hat{H}(\mathcal{E}) = \hat{H} + \mathcal{E} \hat{\mu}_x$$

gdzie zakładamy, że pole jest zorientowane wzdłuż osi x a $\hat{\mu}_x$ jest operatorem składowej x momentu dipolowego (Z_n to ładunek a X_n współrzędna jądra n)

$$\hat{\mu}_x = - \sum_{i=1}^N x_i + \sum_n Z_n X_n$$

Energia układu zależy wówczas od natężenia pola \mathcal{E} i może być rozwinięta w szereg Taylora:

$$E(\mathcal{E}) = E^{(0)} + \mathcal{E} E^{(1)} + \mathcal{E}^2 E^{(2)} + \dots$$

Korzystając z teorii zaburzeń można łatwo pokazać, że $E^{(1)}$ jest równe składowej μ_x stałego momentu dipolowego $\vec{\mu}$ układu:

$$\mu_x = \langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi \rangle$$

Równość $E^{(1)} = \langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi \rangle$ to szczególny przypadek **tw. Hellmanna-Feynmana**.
Twierdzenie to nie jest słuszne dla metod przybliżonych, np. dla metody CC.

Własności elektryczne molekuł, c.d.

Istnieją zatem 3 metody obliczania momentu dipolowego (i innych własności pierwszego rzędu, np. momentu kwadrupolowego)

- Korzystając z tw. Hellmanna-Feynmana czyli obliczając $\langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi \rangle$
- Obliczając pierwszą pochodną funkcji $E(\mathcal{E})$ numerycznie
- Obliczając pierwszą pochodną funkcji $E(\mathcal{E})$ analitycznie

Najdokładniejsza jest metoda trzecia ale nie zawsze mamy do dyspozycji odpowiedni kod komputerowy. Na ogół nie ma z tym problemu na poziomie metod SCF, MCSCF, MP2 i CCSD.

Druga poprawka do energii $E^{(2)}$ (a zatem i druga pochodna) związana jest z polaryzowalnością układu α_{xx} :

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha_{xx}$$

Polaryzowalność α_{xx} zdefiniowana jest poprzez proporcjonalność indukowanego momentu dipolowego $\mu_x(\mathcal{E}) - \mu_x(0)$ do natężenia pola \mathcal{E} w granicy $\mathcal{E} \rightarrow 0$

$$\mu_x(\mathcal{E}) - \mu_x(0) = \alpha_{xx} \mathcal{E}$$

Polaryzowalność jest tensorem. W ogólności $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy}$ i $\alpha_{xy} \neq 0$ ponieważ pole w kierunku x może czasami indukować moment w kierunku y .

Polaryzowalność statyczna i dynamiczna

Standardowy rachunek zaburzeń daje następujący wzór na α_{xx}

$$\alpha_{xx} = 2 \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x \Psi_k \rangle|^2}{E_k - E_0}$$

gdzie E_k i Ψ_k to są energie i funkcje falowe stanów wzbudzonych.

Podobnie jak dla momentu dipolowego istnieją trzy sposoby obliczania polaryzowalności (i innych własności drugiego rzędu):

- obliczenie sumy po stanach wzbudzonych
- dwukrotne różniczkowanie numeryczne funkcji $E(\mathcal{E})$
- dwukrotne różniczkowanie analityczne funkcji $E(\mathcal{E})$

Dyskutowana do tej pory polaryzowalność to **polaryzowalność statyczna**.

Bardzo ważną rolę odgrywa też **polaryzowalność dynamiczna $\alpha_{xx}(\omega)$** .

Jeśli pole elektryczne oscyluje w czasie z częstością ω

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$$

to wówczas moment dipolowy indukowany również oscyluje z częstością ω

$$\mu_x(\mathcal{E}_0, t) - \mu_x(0) = \alpha_{xx}(\omega) \mathcal{E}_0 \cos \omega t$$

a współczynnik proporcjonalności $\alpha_{xx}(\omega)$ zależy od częstości ω .

Polaryzowalność dynamiczna, energie wzbudzeń

Obliczenie momentu dipolowego układu w zmiennym polu elektrycznym:

$$\mu_x(\mathcal{E}_0, t) = \langle \Psi(\mathcal{E}_0, t) | \hat{\mu}_x | \Psi(\mathcal{E}_0, t) \rangle$$

wymaga znajomości zależności funkcji falowej od czasu. Zależność tę wyznacza się korzystając z **zależnego od czasu równania Schrödingera**:

$$\hat{H}(t)\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

W naszym przypadku $\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{\mu}_x \mathcal{E}_0 \cos \omega t$.

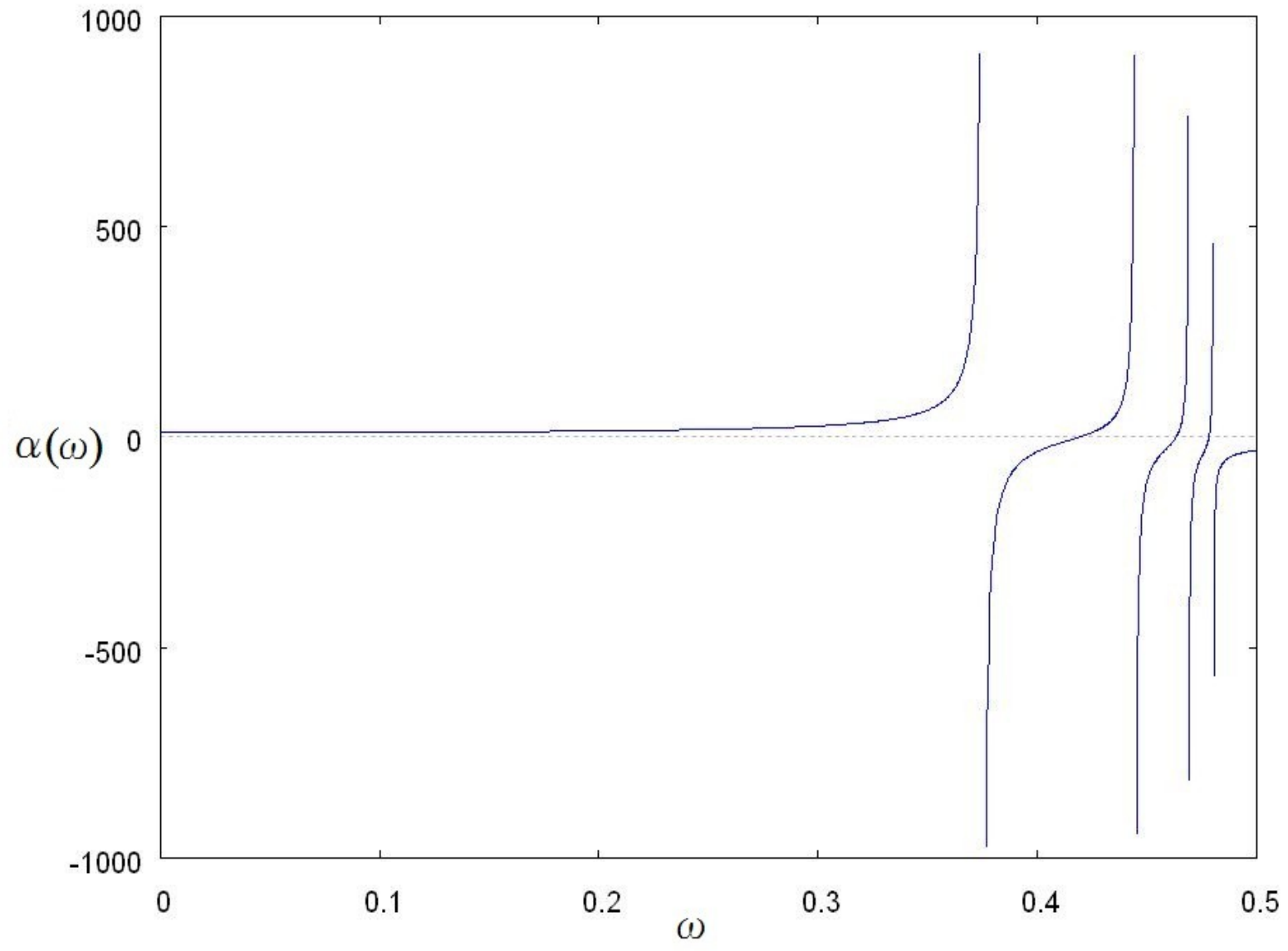
Stosując rachunek zaburzeń do równania Schrödingera zależnego od czasu (czyli tzw. rachunek zaburzeń zależny od czasu) otrzymujemy wzór na $\alpha_{xx}(\omega)$:

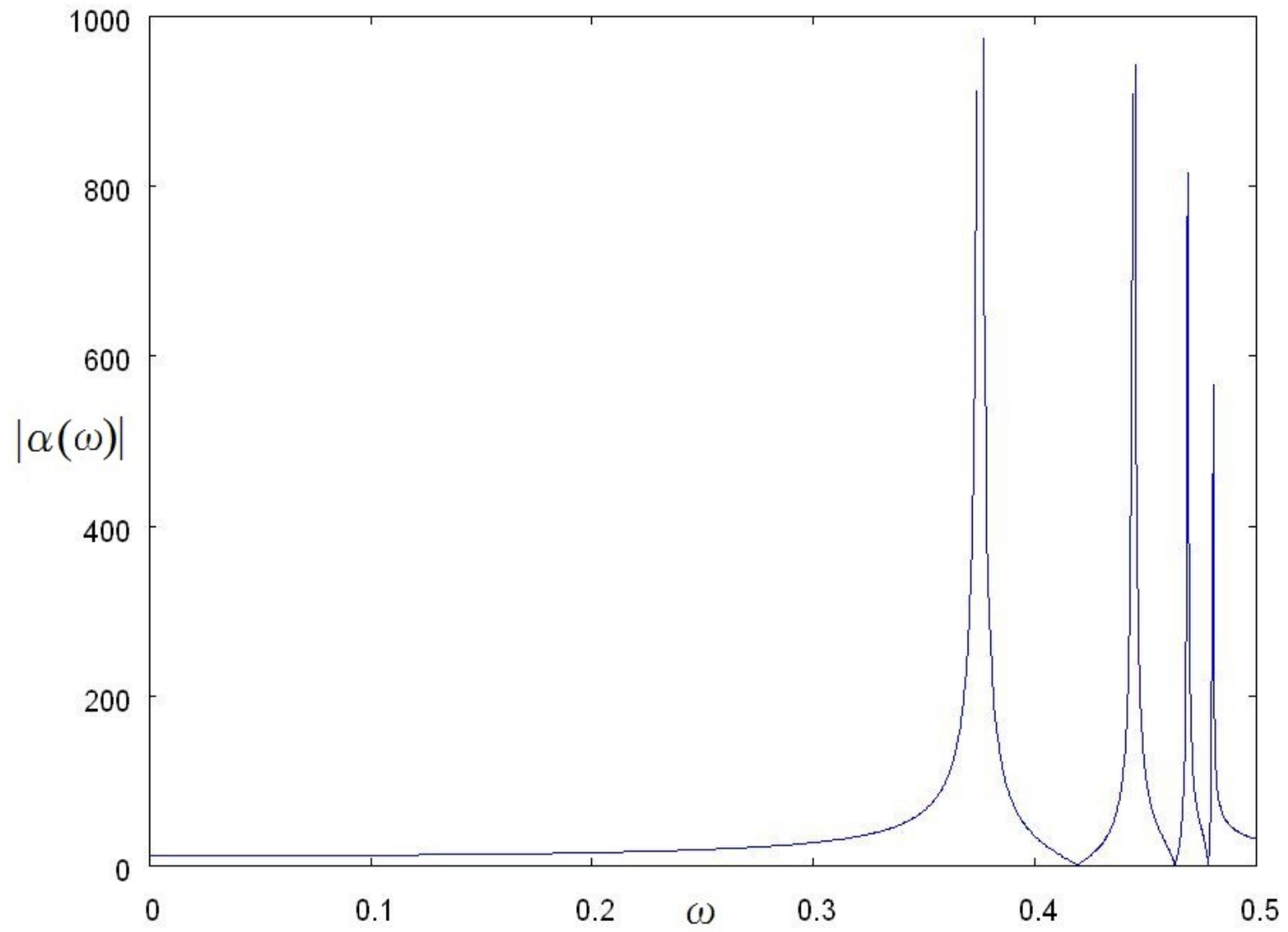
$$\alpha_{xx}(\omega) = \sum_{k \neq 0} \left(\frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x | \Psi_k \rangle|^2}{\omega_{k0} + \omega} + \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x | \Psi_k \rangle|^2}{\omega_{k0} - \omega} \right)$$

gdzie $\omega_{k0} = E_k - E_0$ są energiami wzbudzeń układu. Powyższe wyrażenie pokazuje, że $\alpha_{xx}(\omega)$ ma bieguny dla ω równych energiom wzbudzeń układu. Residua tych biegunów

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{k0}} (\omega_{k0} - \omega) \alpha_{xx}(\omega) = |\langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi_k \rangle|^2$$

wyznaczają prawdopodobieństwa (intensywności) przejść dipolowych.





Polaryzowalność dynamiczna, energie wzbudzeń, c.d.

Polaryzowalność dynamiczna (dipolowa) zawiera informacje o:

- energiach wzbudzeń układu
- prawdopodobieństwach przejść dipolowych
- intensywności rozpraszania światła (Ramana)
- współczynnika załamania światła
- energii oddziaływania atomów i molekuł dla dużych odległości

Polaryzowalność dynamiczną, a zatem i energie wzbudzeń można obliczyć następującymi metodami:

- Zależna od czasu teoria Hartree-Focka (TD-HF)
- Zależna od czasu teoria sprzężonych klasterów (TD-CC)
- Zależna od czasu teoria funkcjonału gęstości (TD-DFT)

Biorąc pod uwagę dokładność otrzymywanych energii wzbudzeń metody te można uszeregować następująco (do najmniej do najbardziej dokładnych)

CIS < TD-HF < TD-DFT < TD-CCSD < MRCISD < TD-CCSDT

Zależna od czasu teoria Hartree-Focka, TD-HF

- W metodzie TD-HF funkcja falowa $\Psi(\mathcal{E}_0, t)$ jest wyznacznikiem Slatera zbudowanym z orbitali $\phi_k(\mathcal{E}_0, t)$ zależnych od czasu.
- Orbitale $\phi_k(\mathcal{E}_0, t)$ wyznaczone są za pomocą **zasady wariacyjnej zależnej od czasu (zasady wariacyjnej Frenkla)**.

- Gdy molekula oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym $\mathcal{E}(t)$ oscylującym z częstością ω

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$$

wtedy orbitale $\phi_k(\mathcal{E}_0, t)$, gęstość elektronowa

$$\rho(\mathcal{E}_0, t) = \sum_k \phi_k^2(\mathcal{E}_0, t)$$

oraz indukowany moment dipolowy także oscylują z częstością ω :

$$\mu_x(\mathcal{E}_0, t) - \mu_x(0, 0) = \int \hat{\mu}_x \rho(\mathcal{E}_0, t) d\vec{r} - \mu_x(0, 0) = \alpha_{xx}(\omega) \mathcal{E}_0 \cos \omega t$$

- Biegunki polaryzowalności dynamicznej $\alpha_{xx}(\omega)$ (energii wzbudzeń) otrzymuje się diagonalizując macierz zbudowaną z całek z zajętych i wirtualnych orbitali, zwykłej, niezależnej od czasu teorii Hartree-Focka.
- Energii wzbudzeń TD-HF są zwykle dokładniejsze od energii metody CIS.
- Dla stanów o niezerowym spinie można stosować ograniczoną (TD-ROHF) lub nieograniczoną (TD-UHF) zależną od czasu teorię Hartree-Focka

Zależna od czasu teoria sprzężonych klasterów, TD-CCSD

- W teorii TD-CCSD operator klasterowy zależy od czasu $\hat{T}(t) = \hat{T}_1(t) + \hat{T}_2(t)$. Funkcję falową zakłada się w postaci:

$$\Psi(t) = N(t) e^{\hat{T}(t)} \Phi_0$$

- Stałą normalizacyjną i współczynniki klasterowe definiujące operatory $\hat{T}_1(t)$ i $\hat{T}_2(t)$ znajdujemy wstawiając $\Psi(t)$ do równania Schrödingera i rzutując na wyznaczniki jedno i dwuwzbudzone (metoda Galerkin-Pietrova).
- Energie wzbudzeń otrzymuje się diagonalizując macierz operatora

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$$

obliczoną w bazie funkcji jedno- i dwukrotnie wzbudzonych.

- **Metoda TD-CCSD daje te same energie wzbudzeń co metoda równań ruchu (Equation of Motion) EOM-CCSD.** Nazwa EOM-CCSD jest obecnie częściej stosowana niż nazwa TD-CCSD.
- Istnieje wariant EOM-CCSDT. Jest to obecnie najdokładniejsza metoda obliczania energii stanów wzbudzonych.
- Teorię TD-CC odkryli chemicy kwantowi. Nieco później te same równania wyprowadzili fizycy jądrowi.

Oddziaływania międzymolekularne

Energia oddziaływania molekuł A i B zdefiniowana jest następująco:

$$E_{\text{int}} = E(AB) - E(A) - E(B)$$

gdzie $E(AB)$, $E(A)$ i $E(B)$ są to energie elektronowe (dla ustalonych położeń jąder) dimeru AB oraz monomerów A i B . Geometrie molekuł A i B są takie same jak ich geometrie w dimerze AB .

Energia oddziaływania E_{int} zależy od:

- odległości R pomiędzy molekułami A i B
- wzajemnej orientacji molekuł A i B
- geometrii wewnętrznej A i B
- stanów kwantowych molekuł A i B

Istnieją dwie ogólne metody obliczania energii oddziaływania:

- metoda supermolekularna
- metoda perturbacyjna (SAPT, Symmetry-Adapted Perturbation Theory)

Oddziaływania międzymolekularne. Metoda supermolekularna

W metodzie supermolekularnej obliczamy przybliżone energie elektronowe $\tilde{E}(AB)$, $\tilde{E}(A)$ i $\tilde{E}(B)$ dla dimeru AB oraz dla monomerów A i B korzystając z metody przybliżonej X (np. HF, CCSD, DFT) i wykonujemy odejmowanie

$$\tilde{E}_{\text{int}} = \tilde{E}(AB) - \tilde{E}(A) - \tilde{E}(B)$$

Metoda ta polega na kasowaniu się błędów w tym odejmowaniu.

Warunkiem koniecznym tego kasowania są:

- konsystencja rozmiarowa metody X
- użycie tej samej bazy dla AB , oraz dla każdego z monomerów A i B

Błąd powstający wtedy gdy baza dla A lub baza dla B jest podzbiorem bazy dla AB nazywamy **błędem superpozycji bazy, BSSE - basis set superposition error**.

Błąd ten, zawsze ujemny, może być znaczny dla małych baz i powinien być zawsze eliminowany.

Główne zalety metody supermolekularnej to jej uniwersalność i koncepcyjna prostota.

Wady: kasowanie błędów może nie wystąpić, brak wglądu w istotę oddziaływania (jego zależność od własności monomerów), dodatkowy koszt eliminacji BSSE.

Oddziaływania międzymolekularne. Metoda perturbacyjna, SAPT

Stosując rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii można pokazać, że o ile odległości międzymolekularne nie są zbyt małe to energia oddziaływania jest w dobrym przybliżeniu sumą

- energii oddziaływania elektrostatycznego
- energii oddziaływania indukcyjnego
- energii oddziaływania dyspersyjnego
- energii oddziaływania wymiennego

$$E_{\text{int}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{exch}}$$

Energia elektrostatyczna to zwykła energia kulombowskiego oddziaływania rozkładów ładunku elektrycznego w monomerach:

$$E_{\text{elst}} = \int \int \frac{\rho^A(\vec{r}_1)\rho^B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{gdzie} \quad \rho^X(\vec{r}) = \sum_{n \in X} \rho_n(\vec{r}) - \rho_{\text{el}}^X(\vec{r})$$

$\rho_{\text{el}}^X(\vec{r})$ to rozkład ujemnego ładunku elektronowego, $\int \rho_{\text{el}}^X(\vec{r}) d\tau = N_X$

$\rho_n(\vec{r})$ to rozkład dodatniego ładunku w jądrze n , $\int \rho_n(\vec{r}) d\tau = Z_n$

Można przyjąć, że $\rho_n(\vec{r})$ jest deltą Diraca $\delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$ zlokalizowaną na jądrze n

Oddziaływanie elektrostatyczne, c.d.,

Dla dużych odległości E_{elst} zachowuje się następująco:

$$E_{\text{elst}} \sim \frac{1}{R^{l_A+l_B+1}}$$

gdzie zakładamy, że najniższy nieznikający moment multipolowy molekuly X to moment 2^{l_X} -polowy.

Moment 2^{l_X} -polowy M_l^m molekuly zdefiniowany jest jako:

$$M_l^m = \langle \Psi | \hat{M}_l^m \Psi \rangle$$

gdzie \hat{M}_l^m to operator momentu 2^l -polowego:

$$\hat{M}_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i q_i r_i^l Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$$

(sumowanie przebiega tutaj po wszystkich ładunkach q_i w molekule).

Składowe kartezjańskie momentu dipolowego mają na przykład postać:

$$\mu_x = -(M_1^1 - M_1^{-1})/\sqrt{2} \quad \mu_y = i(M_1^1 + M_1^{-1})/\sqrt{2} \quad \mu_z = M_1^0$$

Jeśli $\vec{\mu}^A \neq 0$ i $\vec{\mu}^B \neq 0$ to oddziaływanie dipol-dipol

$$E_{\text{elst}} = \frac{1}{R^3} [\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})],$$

gdzie $\vec{n} = \vec{R}/R$, dominuje dla dużych R .

Oddziaływanie indukcyjne

Energia tego oddziaływania zależy od statycznej polaryzowalności molekuł α_X , $X=A,B$. Jest ono rezultatem oddziaływania multipola na A z dipolem indukowanym na molekułe B przez pole elektryczne molekuły A .

Ponieważ pole elektryczne 2^l -pola M_l^m maleje z odległością jak $1/R^{l+2}$ więc moment dipolowy μ_B^{ind} indukowany na B jest rzędu

$$\mu_B^{\text{ind}} \sim \frac{\alpha_B M_l^m}{R^{l+2}},$$

gdzie α_B jest polaryzowalnością molekuły B . Oddziaływanie indukowanego dipola μ_B^{ind} z indukującym go 2^l -polem jest więc rzędu:

$$E_{\text{ind}} \sim \frac{\mu_B^{\text{ind}} M_l^m}{R^{l+1+1}} = \frac{\alpha_B (M_l^m)^2}{R^{2l+4}}$$

Jesli M_l^m jest dipolem, $l=1$, to energia indukcyjna maleje jak $1/R^6$:

$$E_{\text{ind}} \sim \frac{\alpha_B \mu^2}{R^6}$$

Dla mniejszych odległości wyższe multipole dają istotny wkład do energii oddziaływania indukcyjnego. Dla małych odległości może wystąpić duży, silnie przyciągający wkład krótkozasięgowy (katastrofa polaryzacyjna).

Oddziaływanie dyspersyjne

Oddziaływanie to jest rezultatem oddziaływania indukcyjnego chwilowych multipoli powstających w wyniku kwantowych fluktuacji rozkładu ładunku elektrycznego. Występuje ono więc także pomiędzy atomami, które nie mają żadnych stałych momentów multipolowych.

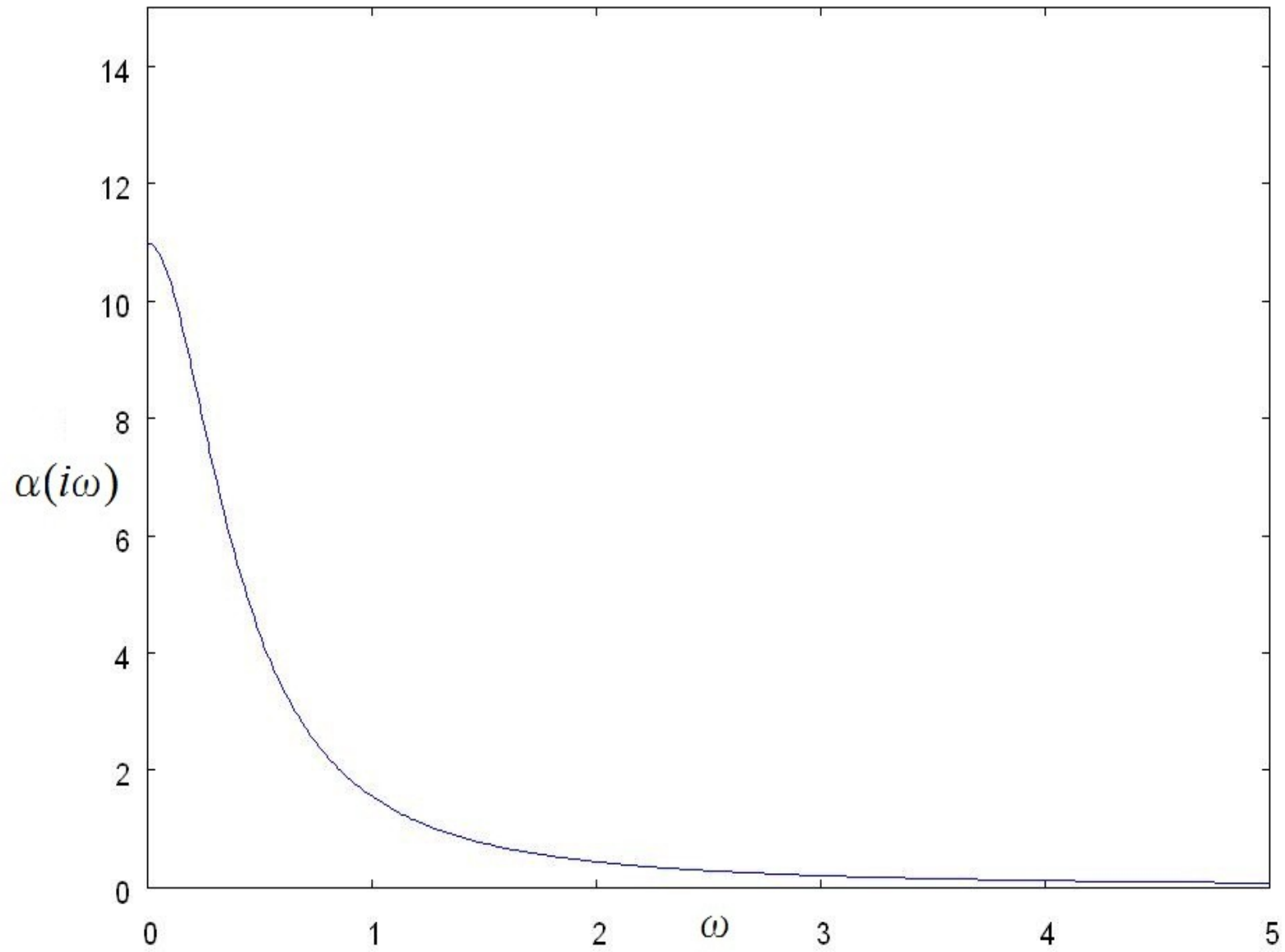
Ponieważ dipole zawsze powstają pod wpływem fluktuacji oddziaływanie to maleje jak C_6/R^6 .

Można pokazać, że dla dużych odległości R oddziaływanie to jest wyznaczone przez polaryzowalność dynamiczną dla urojonych częstości $i\omega$:

$$C_6 = -\frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega$$

gdzie

$$\alpha_X(i\omega) = \sum_{k \neq 0} \left(\frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x \Psi_k \rangle|^2}{\omega_{k0} + i\omega} + \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x \Psi_k \rangle|^2}{\omega_{k0} - i\omega} \right) = 2 \sum_{k \neq 0} \frac{\omega_{k0} |\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_x \Psi_k \rangle|^2}{\omega_{k0}^2 + \omega^2}$$



Oddziaływanie wymienne

Oddziaływanie to jest rezultatem zasady Pauliego oraz tunelowania elektronów pomiędzy oddziałującymi atomami lub molekułami.

Ma następujące własności:

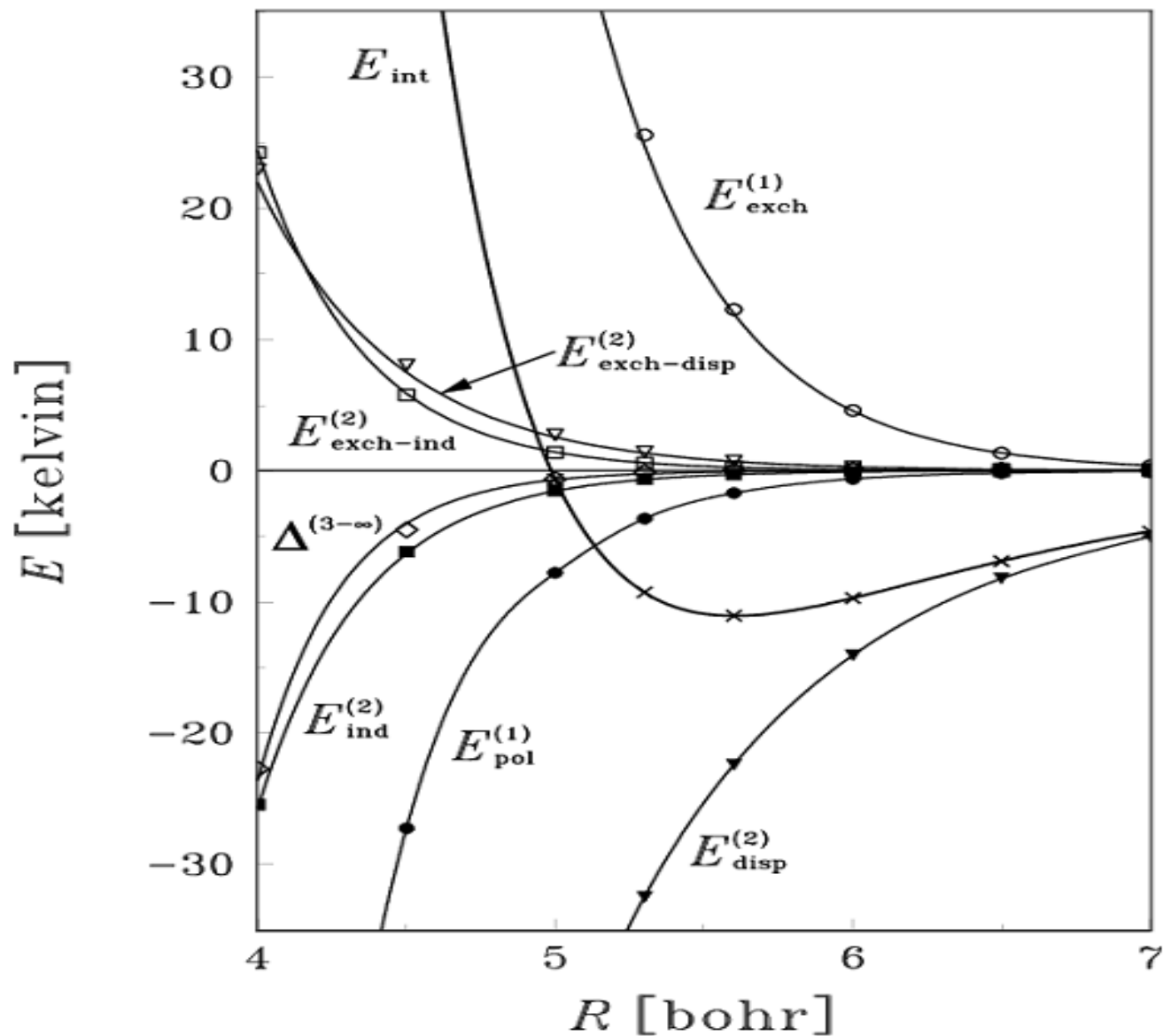
- Jest krótkozasięgowe — zanika wykładniczo z odległością jak $\sim R^\gamma e^{-\alpha R}$
- Dla małych odległości jest proporcjonalne do całki nakrywania się funkcji falowych A i B , a w praktyce, do nakrywania się gęstości elektronowej $\rho_{\text{el}}^A(\vec{r})$ molekuly A z gęstością elektronową $\rho_{\text{el}}^B(\vec{r})$ molekuly B :

$$E_{\text{exch}} \approx C \int \rho_{\text{el}}^A(\vec{r}) \rho_{\text{el}}^B(\vec{r}) d\vec{r}$$

gdzie C nie zależy od odległości pomiędzy monomerami A i B .

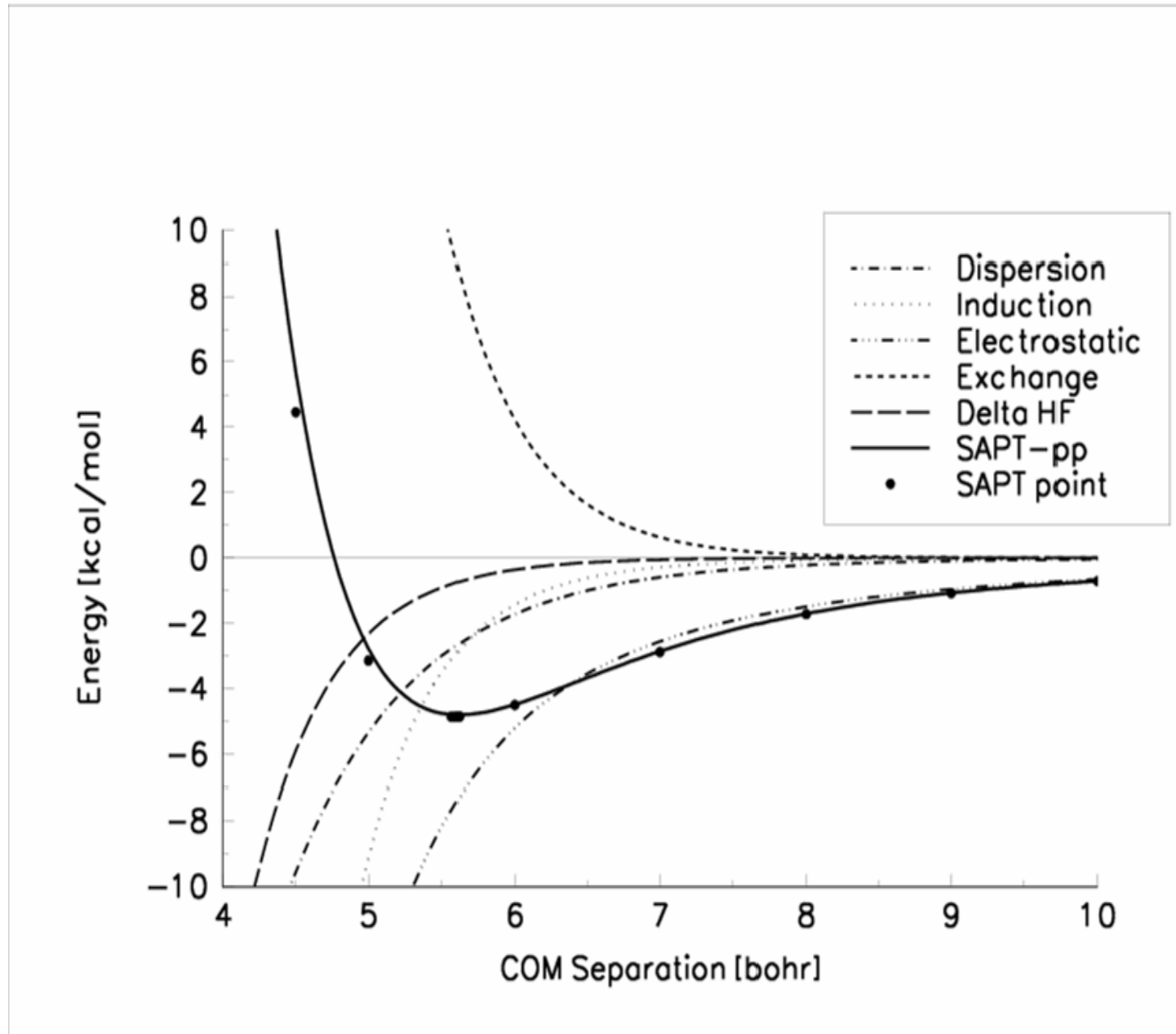
- W przypadku układów zamkniętopowłokowych jest zawsze odpychające. Molekuły i atomy zamkniętopowłokowe odpychają się na małych odległościach właśnie dzięki siłom wymiennym
- Jest trudne do dokładnego obliczenia, szczególnie dla dużych R

Składowe energii oddziaływania dla dimeru helu



Energia oddziaływania elektrostatycznego $E_{\text{elst}}^{(1)}$ oznaczona jest tu przez $E_{\text{pol}}^{(1)}$. Symbole $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$ i $E_{\text{exch-disp}}^{(1)}$ oznaczają (bardzo małe) składowe wymiennie-indukcyjną i wymiennie-dyspersyjną.

Składowe energii oddziaływania dla dimeru wody



Oddziaływanie rezonansowe

Oddziaływanie to występuje pomiędzy dwoma takimi samymi atomami lub molekułami jeśli znajdują się w różnych stanach kwantowych.

Funkcja falowa dimeru AB dla dużych odległości nie jest wówczas iloczynem funkcji monomerów $\Psi_0^A \Psi_n^B$ lecz jest superpozycją dwóch struktur rezonansowych

$$\Psi^{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_0^A \Psi_n^B \pm \Psi_n^A \Psi_0^B)$$

Jest to oddziaływanie dalekozasięgowe – zanika z odległością jak $\sim 1/R^{2l+1}$

$$E_{\text{res}} \sim \frac{|\langle \Psi_0^A | \hat{M}_l^m | \Psi_n^A \rangle|^2}{R^{2l+1}}$$

gdzie l jest najmniejszą wartością l dla której element macierzowy $\langle \Psi_0^A | \hat{M}_l^m | \Psi_n^A \rangle$ nie zanika. Jest ono odwrotnie proporcjonalne do czasu życia stanu wzbudzonego.

Jeśli przejście dipolowe jest dozwolone, czyli $l=1$, to oddziaływanie rezonansowe zanika jak $\sim 1/R^3$.

Oddziaływanie Casimira (retardacyjne)

Jest to oddziaływanie typu dyspersyjnego, wynikające ze skończonej prędkości światła. Jest to więc efekt relatywistyczny. Oddziaływanie przenoszone jest przez wymianę (wirtualnych) fotonów

Dla małych odległości R oddziaływanie to maleje jak C_4/R^4 , gdzie stała C_4 jest proporcjonalna do $1/c^2$. Jest to wtedy bardzo mała poprawka do oddziaływania dyspersyjnego C_6/R^6 .

Dla bardzo dużych odległości $R > 100$ bohr efekt relatywistyczny całkowicie kasuje oddziaływanie dyspersyjne (Londona) i energia oddziaływania maleje jak $\sim 1/R^7$, a w szczególności jak

$$E_{\text{int}} \sim \frac{c \alpha_A(0) \alpha_B(0)}{R^7}$$

Oslabienie oddziaływania o jedną potęgę R wynika z faktu, że dipol indukowany oddziałuje z opóźnieniem z dipolem indukującym, który zdążył się już trochę w tym czasie przekreślić.

Oddziaływanie to odkryto w latach 1940 w Holandii (Vervay i Overbeek) badając własności koloidów. Teoretycznie wyjaśnił je Hendrik Casimir w 1948 roku jako efekt skończonej prędkości światła.

Oddziaływanie van der Waalsa atomu z powierzchnią

W przypadku oddziaływania atomu z dwuwymiarową cienką powierzchnią, np. grafenu, zależność od odległości mnoży się przez R^2 . Wynika to całkowania po tej powierzchni.

Zależność energii oddziaływania od odległości R od tej powierzchni. ma wówczas postać

$$E_{\text{int}}^{\text{atom-plaszczyna}} \sim \frac{C_4}{R^4}$$

W przypadku oddziaływania atomu z powierzchnią i wnętrzem ciała stałego (np. kryształu) zależność od odległości mnoży się przez R^3 . Wynika to z całkowania po półprzestrzeni zajętej przez to ciało stałe

$$E_{\text{int}}^{\text{atom-powierzchnia}} \sim \frac{C_3}{R^3},$$

gdzie R jest odległością atomu od powierzchni ciała. Efekt retardacji osłabia te oddziaływania o jedną potęgę R tak jak w przypadku oddziaływania atom-atom, np.

$$E_{\text{int,ret}}^{\text{atom-powierzchnia}} \sim \frac{C_4}{R^4}$$

Oddziaływanie van der Waalsa ciał makroskopowych

W przypadku oddziaływania dwóch powierzchni płaskich (półprzestrzeni), np. kryształów, zależność od ich odległości mnoży się dodatkowo przez R . Wynika to z sumowania (całkowania) po wnętrzu kryształu.

Zależność energii oddziaływania od odległości R pomiędzy kontaktującymi się powierzchniami ma wówczas postać

$$E_{\text{int}}^{\text{powierzchnia-powierzchnia}} \sim \frac{B_2}{R^2}$$

Jest to energia na jednostkę powierzchni kontaktu. W przeciwnym przypadku energia ta byłaby nieskończona.

Efekt retardacji osłabia tę energię oddziaływania o jedną potęgę R , tak jak w przypadku oddziaływania atom-atom czy atom powierzchnia,

$$E_{\text{int,ret}}^{\text{powierzchnia-powierzchnia}} \sim \frac{B_3}{R^3}$$

Wzory te wynikające z sumowania oddziaływań van der Waalsa $1/R^6$ zostały potwierdzone doświadczalnie.