Rzeszów, dnia 21.12.2020

dr Przemysław Kolek (dr nauk chemicznych)

AUTOREFERAT:

Od widm laserowo indukowanej fluorescencji, do geometrii i dynamiki wzbudzonych cząsteczek: badania cząsteczek kwasu antranilowego schłodzonych w naddźwiękowej wiązce molekularnej

Prezentacja dorobku i osiągnięć naukowych w związku z ubieganiem się o: nadanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie Nauk Chemicznych

> Rzeszów 2020

SPIS TREŚCI	Strona:
I. Dane personalne, stopnie i dyplomy oraz przebieg dotychczasowej pracy naukowej	3
I1. Dane personalne oraz stopnie i dyplomy naukowe	3
I2. Przebieg dotychczasowej pracy naukowej oraz aktywność naukowa w różnych ośrodkach naukowych, w tym zagranicznych	3
II. Omówienie osiągnięcia naukowego	5
II.1. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	5
II.2. Wprowadzenie	6
II.2.1. Cel i motywacja badań	6
II.2.2. Znaczenie i specyfika badań geometrii stanów wzbudzonych	6
II.2.3. Znaczenie i zastosowania kwasu antranilowego	7
II.2.4. Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym a właściwe fotofizyczne i fotochemiczne kwasu antranilowego	ości 8
II.3. Metody badawcze	9
II.3.1. Widma wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji LIF w naddźwiękowyc wiązkach molekularnych	h 10
II.3.2. Obliczenia kwantowochemiczne dla cząsteczek w stanach wzbudzonych	11
II.3.3. Modelowania czynników FC oraz zmian geometrii równowagowej na podstawie doświadczalnych intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych	; 11
II.4. Badania i ich wyniki	12
II.4.1. Badania widm wzbudzenia fluorescencji LIF w cząsteczek schłodzonych naddźwiękowej wiązce molekularnej	12
II.4.2. Anharmoniczność drgań	15
II.4.3. Efekty izotopowe i ich implikacje dla dynamiki cząsteczki	15
II.4.4. Obliczenia kwantowo chemiczne metodami HF, CIS, DFT, TDDFT i CC2 dla cząsteczek w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym	21
II.4.5. Modelowania czynników Francka-Condona	26
II.4.6. Modelowania zmian geometrii równowagowej na podstawie doświadczalnych intensywności pasm w widmach LIF	31
II.4.7. Analiza kompletności oraz dokładności modelowania	37
II.5. Podsumowanie i wnioski	42
II.6. Bibliografia	45
III. Inne osiągnięcia	47
III.1. Budowa i modernizacja aparatury do pomiarów widm technikami spektroskopi laserowej w naddźwiękowej wiązce molekularnej	i 47
III.1.1. Modernizacja aparatury do pomiarów widm LIF	47
III.1.2. Budowa uruchomienie aparatury do pomiarów widm LIF oraz widm disperse fluorescence w naddźwiękowej wiązce molekularnej	ed 47
III.2. Organizacja Pracowni Fizykochemii i Modelowania Molekularnego	52
III.3. Osiągnięcia dydaktyczne	52
III.4. Uczestnictwo w projektach finansowanych z Funduszy Strukturalnych oraz Funduszy Społecznych Unii Europejskiej	53
III.4.1. Rozwój potencjału naukowo-badawczego i bazy aparaturowej	53
III.4.2. Rozwój potencjału dydaktycznego	54
III.5. Umiejętności i kwalifikacje naukowo-badawcze	55

I. DANE PERSONALNE, STOPNIE I DYPLOMY NAUKOWE ORAZ PRZEBIEG DOTYCHCZASOWEJ PRACY NAUKOWEJ

1.1. DANE PERSONALNE ORAZ STOPNIE I DYPLOMY NAUKOWE

DANE PERSONALNE:

Imię i nazwisko:	Przemysław Kolek (Przemysław Jan Kolek)
Numer ORCID:	0000-0003-3838-5172
Stopień naukowy:	doktor nauk chemicznych
Adres służbowy:	Uniwersytet Rzeszowski
	Kolegium Nauk Przyrodniczych
	Instytut Nauk Fizycznych
	ul. Prof. Pigonia 1
	35-310 Rzeszów
Telefon służbowy:	+48 17 851-86-99
e-mail:	pkolek@ur.edu.pl

STOPNIE I DYPLOMY NAUKOWE:

Doktor nauk chemicznych, doktorat z wyróżnieniem:	Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2003 r.
Tytuł rozprawy doktorskiej:	"Widma elektronowo-oscylacyjne schłodzonych cząsteczek cyjanowych pochodnych aniliny"
Promotor:	prof. dr hab. Jan Najbar
Magister chemii	Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 1997 r.
Tytuł pracy magisterskiej:	"Badania stanów wzbudzonych wybranych wielopodstawionych pochodnych benzenu"
Promotor:	prof. dr hab. Jan Najbar

I.2. PRZEBIEG DOTYCHCZASOWEJ PRACY NAUKOWEJ ORAZ AKTYWNOŚĆ NAUKOWA W RÓŻNYCH OŚRODKACH NAUKOWYCH, W TYM ZAGRANICZNYCH

PRZEBIEG DOTYCHCZASOWEJ PRACY NAUKOWEJ

Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w instytucjach naukowych

01.10.1997 – <u>Staż asystencki na Uniwersytecie Jagiellońskim</u>
30.09.1998 na Wydziale Chemii_w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych.

01.10.1998 -	Studia doktoranckie na Uniwersytecie Jagiellońskim
28.02.2003	na Wydziale Chemii_w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
	w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych.
17.03.2003 -	Kontrakt postdoktorancki na Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria),
31.07.2005	w Instytucie Chemii Fizycznej w Grupie Astrochemii pod kierunkiem
	prof. dr Johna P. Maiera
01.10.2005 -	Zatrudnienie na stanowisku asystenta na Uniwersytecie Jagiellońskim,
30.09.2009	na Wydziale Chemii, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
	w Zespole Badań fotochemicznych i Luminescencyjnych.
01.10.2006 do	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Rzeszowskim,
chwili obecnej	w Instytucie Fizyki na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym, a od
	01.10.2019 w Kolegium Nauk Przyrodniczych, w Instytucie Nauk
	Fizycznych, a od 01.10.2018 na stanowisku starszego wykładowcy/adiunkta
	w grupie dydaktycznej

STAŻE I KONTRAKTY NAUKOWE ZAGRANICZNE I KRAJOWE

Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

17.03.2003 -	Kontrakt postdoktorancki na Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria),
31.07.2005	w Instytucie Chemii Fizycznej,
	w Grupie Astrochemii,
	kierownik: prof. dr John P. Maier
01.12.2003 -	Staż postdoktorancki na uniwersytecie: Université Paris-Est Marne la Vallée
29.02.2004	(Paryż, Francja) w Laboratorium Chemii Teoretycznej;
	staż postdoktorancki w ramach europejskiego programu:
	Marie Curie Research Trening Network, Theonet II,
	kierownik stażu: prof. dr hab. Pavel Rosmus
15.09.2008 -	Staż naukowy w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk (Warszawa)
31.09.2008	w Oddziale Fizyki Promieniowania i Spektroskopii,
	w Zespole Fotofizyki Molekularnej;
	kierownik stażu: prof. dr hab. Andrzej L. Sobolewski
01.10.2009 -	Staż naukowy na Uniwersytecie Jagiellońskim,
31.01.2010	na Wydziale Chemii_w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
	w Zespole Femtochemii,
	kierownik stażu: dr hab. Marek Mac

II. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

II.1 PUBLIKACJI Poniżej poda	E WCHODZA ano IF z roku wyc 07.(CE W SKŁAD OS lania, aktualną liczbę cy)8.2020), oraz punktację	SIĄGNIĘCIA ztowań według b MNiSW	azy Scopus (z dnia
H1.Katarzyna Piro <i>"Geometry cho CHEMICAL F</i> IF = 2,438	owska, Przemys anges upon S ₀ -2 PHYSICS LETTH Cyt = 13,	ław Kolek, Jakub Goc >S ₁ electronic excitati ERS, Vol. 387 (2004) Punkty MNiSW:	elon, Jan Najba <i>on of aniline de</i> 165-175 <u>Stare = 25,</u>	r* erivatives" Nowe = 70
H2.Przemysław K <i>"LIF excitatio JOURNAL OF</i> IF = 1,636	olek*, Sebastian <i>n spectra for SO</i> <i>MOLECULAR</i> Cyt = 6	n Leśniewski, Katarzy) –> <i>S1 transition of a</i> <i>SPECTROSCOPY, V</i> Punkty MNiSW:	rna Pirowska, J. nthranilic acid. ol. 249 (2008) <u>Stare = 25,</u>	an Najbar : <i>Detailed studies"</i> 100–112 Nowe = 70
H3.Sebastian Lesi Jan Najbar "Franck–Con anthranilic ac JOURNAL OF IF = 3,093	niewski, Przemy don analysis of i id: Evaluation o CHEMICAL P Cyt = 16	vsław Kolek*, Katarzy laser-induced fluoresc of geometry change up HYSICS, Vol. 130, (20 Punkty MNiSW:	The Pirowska, A sence excitation from $S_0 \rightarrow S_1$ exc 009) 054307-1- <u>Stare = 35,</u>	Andrzej L. Sobolewski, <i>espectrum of</i> <i>citation</i> " -054307-14, Nowe = 100
H4.Przemysław K Cias, Adam W " <i>LIF excitatio</i> <i>ND</i> ₂ in supers <i>JOURNAL OF</i> IF = 1,497	olek*, Sebastian Vęgrzynowicz, Ja n spectra for So onic-jet expansi F MOLECULAR Cyt = 5	n Leśniewski, Marcin an Najbar, $\rightarrow S_1$ transition of de on", SPECTROSCOPY, V Punkty MNiSW:	Andrzejak, Ma uterated anthra Vol. 264 (2010) <u>Stare = 25,</u>	uciej Góra, Paweł unilic acid COOD, 129–136, Nowe = 70
H5.Przemysław K Izabela Piotrov <i>"Isotopic effec</i> <i>in substituent</i> <i>CHEMICAL F</i> IF = 1,758	Colek*, Marcin A wska, cts in the S ₁ exite groups. Superso PHYSICS, Vol. 4 Cyt = 2	Andrzejak, Jan Najbar ed state of anthranilic mic-jet LIF spectrosco 50 (2015) 46-58, Punkty MNiSW:	, Małgorzata O acid deuterated opy and CC2 al Stare = 25,	strowska-Kopeć, d in various positions o initio study" Nowe = 70
H6.Przemysław K "Quantitative S_0 - $S_1(\pi\pi^*)$ exc versus TDDFT JOURNAL OF IF = 2,836	colek*, Marcin A ly adequate calc itation in intern T" F PHYSICAL CH Cyt = 3	Andrzejak, Rafał Haka sulations of the H-chel ally H-bonded o-anth HEMISTRY A, Vol. 12 Punkty MNiSW:	alla, Wojciech S late ring distort ranilic acid: Co 2 (2018) 6243- <u>Stare = 30,</u>	Szajna, tion upon the in the C2 coupled cluster 6255 Nowe = 100
H7.Przemysław K "Consistent F excitation in a JOURNAL OF Vol. 242 (2020) IF = 2,955	olek*, Marcin A ranck-Condon n nthranilic acid: QUANTITATT 0), 106747 (pgs Cyt = 1	Andrzejak, Tomasz Ud nodeling of geometry LIF spectroscopy aid VE SPECTROSCOPY . 1-16) Punkty MNiSW:	chacz, Paweł Sz changes for the led by CC2 or 1 & RADIATIVE Stare = 35,	zlachcic $S_0 \rightarrow S_1(\pi \pi^*)$ <i>TDDFT vibrations.</i> " <i>TRANSFER</i> , <u>Nowe = 100</u>
* - autor kor Punkty]	espondujący dla da MNiSW: Stare - Nowe	nej publikacji – zgodnie z punktacją obo - zgodnie z punktacją obov	wiązującą do 2018 wiązującą od 2019	3,

II.2. WPROWADZENIE

II.2.1. Cel i motywacja badań

Celem pracy było badanie geometrii i dynamiki cząsteczki kwasu antranilowego (*orto*-aminobenzoesowego) w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ i ilościowe wyznaczenie zmian geometrii równowagowej spowodowanych wzbudzeniem, w oparciu o wyniki doświadczalne. W szczególności, wyznaczenie zmian związanych ze znacznym wzmocnieniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H…O na skutek wzbudzenia, oraz deformacji tworzących je podstawników.

Badane zmiany związane są z wewnątrzcząsteczkową dyslokacją atomu wodoru, wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu pokrewną zjawisku w stanie wzbudzonym (excited-state intramolecular proton transfer ESIPT), które często powoduje emisję dualnej fluorescencji, silnie przesuniętej stokesowsko. Zjawiska te są dogłębnie badane zarówno ze względu na ich znaczenie dla fotochemii i spektroskopii, jak też na ich znaczenie w naukach biologiczno-medycznych oraz potencjalne zastosowania w inżynierii nanotechnologii i optoelektronice, do wytwarzania molekularnej, przełaczników molekularnych. Jedną z grup cząsteczek, w których występują te zjawiska, są α-hydroksylowe pochodne związków karbonylowych, w których grupy funkcyjne związane są ze sprzeżonym układem π -elektronowym. Najbardziej znane badania dotyczą dualnej fluorescencji cząsteczek kwasu salicylowego i jego pochodnych. Jednak od końcowych lat XX w. zaczęto badać pod tym katem także kwas antranilowy i jego pochodne, w dużej mierze ze względu na jego znaczenie jako fluorescencyjnej sondy molekularnej do badań układów białkowych.

Badania geometrii i dynamiki cząsteczek we wzbudzonych stanach elektronowych zaliczają się do ważnych zagadnień spektroskopii molekularnej i fotochemii, ponieważ dają one wgląd we właściwości wzbudzonych cząsteczek oraz w zmiany wywołane przez wzbudzenie elektronowe. Częstości oscylacji w stanie wzbudzonym dostarczają cenne informacje na temat dynamiki cząsteczki, w szczególności stałych siłowych wiązań, a co za tym idzie, tzw. *mocy* wiązań. Z kolei zmiany tych wielkości stanowią bardzo czułe, różnicowe wskaźniki zmian dynamiki cząsteczki pod wpływem wzbudzenia. Podobnie, dzięki korelacji pomiędzy długością wiązań a tzw. *mocq* wiązania, ich krotnością, energią i stałymi siłowymi, badania zmian geometrii dostarczają pośrednio informacje dotyczące tych wielkości, a także lokalizacji/delokalizacji wiązań, a poprzez to także struktury elektronowej cząsteczek, oraz właściwości i reaktywności chemicznej cząsteczek w stanach wzbudzonych. Doświadczalne badania powyższych zagadnień możliwe są jedynie za pomocą zawansowanych metod spektroskopii molekularnej, ponieważ krótkie czasy życia cząsteczek w stanach wzbudzonych oraz bardzo małe obsadzenie tych stanów uniemożliwiają użycie metod powszechnie stosowanych dla cząsteczek w stanie podstawowym.

II.2.2. ZNACZENIE I SPECYFIKA BADAŃ GEOMETRII STANÓW WZBUDZONYCH

Precyzyjne wyznaczenie geometrii cząsteczek w stanach wzbudzonych możliwe jest metodami wysokorozdzielczej spektroskopii UV-vis z rozdzielczością rotacyjną. Niestety w praktyce możliwe jest to tylko dla cząsteczek kilkuatomowych. Różnice geometrii równowagowej pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym dla cząsteczek kilkunastolub kilkudziesięcioatomowych można wyznaczyć na podstawie analizy intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych oraz modelowania całek Francka-Condona. Jakościowe rozważania na temat zmian geometrii w oparciu o intensywność pasm elektronowooscylacyjnych są bardzo popularne w fotochemii i spektroskopii. W literaturze znane są także modelowania struktury oscylacyjnej widm UV-vis na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych różnymi metodami, oraz w obrębie różnych modeli czynników Francka-Condona i/lub sprzężenia wibronowego Herzberga-Tellera¹⁻³. Niestety, ilościowe oszacowanie zmian geometrii cząsteczek wieloatomowych, na podstawie intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych w widmach doświadczalnych są trudnym zadaniem, które podejmowane jest dosyć rzadko^{4,5}. Wysoki stopień trudności takich badań doświadczalnych związany jest z koniecznością uzyskania widm UV-vis cząsteczek wieloatomowych, o dobrze rozdzielonej strukturze oscylacyjnej. Jest to osiągalne dla cząsteczek schłodzonych do temperatur kriogenicznych i izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych, w warunkach naddźwiękowych wiązek molekularnych, lub izolacji matrycowej w zestalonych gazach szlachetnych. Badania te wymagają wysokiej rozdzielczości spektralnej oraz czułości detekcji, osiągalnych dzięki spektroskopii laserowej.

Wyznaczone zmiany geometrii zwykle umożliwiają także obliczenie parametrów geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, ponieważ geometria stanu podstawowego jest na ogół znana z dobrą dokładnością, na podstawie pomiarów krystalograficznych, metodami dyfrakcji rentgenowskiej, elektronograficznych, lub spektroskopii mikrofalowej, które jednak nie mogą być zastosowane do badań cząsteczek w elektronowych stanach wzbudzonych.

Trudność obliczeń teoretycznych dla stanów wzbudzonych wiąże się z koniecznością przeprowadzenia optymalizacji geometrii i obliczeń drgań normalnych cząsteczki, z zastosowaniem metod chemii kwantowej, dających prawidłowy i zbalansowany opis struktury elektronowej stanu wzbudzonego oraz geometrii i struktury oscylacyjnej cząsteczki w tym stanie. Wymaga to uwzględnienia zarówno wielokonfiguracyjnej postaci elektronowej funkcji falowej dla stanu wzbudzonego, jak też statycznej oraz dynamicznej korelacji elektronów, co jest niezbędne także do prawidłowego opisu wiązania wodorowego.

II.2.3. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIA KWASU ANTRANILOWEGO

Pomimo, iż kwas antranilowy, podobnie jak kwas salicylowy, odkryto już w połowie XIX wieku, dopiero pod koniec XX w. odkryto unikatowe właściwości fotofizyczne i fotochemiczne jego molekuł w stanie wzbudzonym $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$. Umożliwiły one zastosowanie cząsteczek tej substancji, jako sond molekularnych do badań układów białkowych^{6,7} i jako filtru UV w kosmetykach, a jego pochodnych do produkcji polimerów przewodzących stosowanych m.in. w matrycach diod luminescencyjnych OLED.

Od początku XX w. kwas antranilowy jest na wielką skalę stosowany w przemyśle chemicznym, jako substrat do produkcji organicznych barwników azowych (w tym, niektórych wskaźników kwasowo-zasadowych), oraz do produkcji sacharyny, a później także środków ochrony roślin oraz inhibitorów korozji metali. Jest on na dużą skalę używany także w przemyśle spożywczym jako konserwant żywności, a jego estry wykorzystywane są jako substancje zapachowe w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym.

Pochodne kwasu antranilowego, ze względu na ich podobieństwo do salicylanów, mają zastosowania farmaceutyczne, jako ważna grupa niesteroidowych leków przeciwzapalnych i nieopioidowych środków przeciwbólowych. Wykorzystywane są także do produkcji sulfonamidów i diuretyków pętlowych. Rolę kwasu antranilowego w organizmach żywych, jako ważnego produktu pośredniego w procesie biosyntezy tryptofanu, poznano w II połowie XX w. Z tryptofanu z kolei, będącego ważnym aminokwasem, na dalszych etapach przemian biochemicznych powstaje wiele biocząsteczek o bardzo zróżnicowanym działaniu biologicznym, m.in. serotonina, melatonina, witamina B₃ (PP), oraz roślinne hormony wzrostu – auksyny. Kwas antranilowy stanowi także istotny składnik barwników występujących w soczewce oka.

Dzięki unikatowym właściwościom fotochemicznym, cząsteczki kwasu antranilowego wykorzystywane są jako molekularne sondy fluorescencyjne w procesie rezonansowego przekazywania energii wzbudzenia w układach białkowych^{6,7} (*fluorescence resonance energy*

transfer FRET). Wysoka wydajność fluorescencji, jej występowanie w dogodnym zakresie spektralnym bliskiego ultrafioletu oraz relatywnie małe rozmiary cząsteczki, ułatwiają wykorzystanie tego związku jako sondy fluorescencyjnej. Właściwości fluorescencyjne kwasu antranilowego zmieniają się w zależności nie tylko od polarności środowiska, ale także od aminokwasu z którym jest związana jego cząsteczka. Szczególnie, gdy jest ona związana z proliną lub tryptofanem, wydajność kwantowa fluorescencji zmniejsza się o rząd wielkości, jednak mechanizm tego zjawiska nie został jeszcze w pełni poznany.

11.2.4. Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym a właściwości fotofizyczne i fotochemiczne kwasu antranilowego

Pod wpływem wzbudzenia elektronowego w molekułach tworzących wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, angażujące grupy funkcyjne sprzężone z układem π -elektronowym, zazwyczaj następuje bardzo wyraźne wzmocnienie wiązania wodorowego. Często manifestuje się ono poprzez zjawiska wymienione poniżej.

- 1. Występowanie pasma dualnej fluorescencji, silnie przesuniętego stokesowsko (m.in. w cząsteczkach salilcylanu metylu^{8,9} i w innych pochodnych kwasu salicylowego).
- 2. Znaczne skrócenie całkowitej długości mostka wodorowego, dochodzące do 0.3Å.
- 3. Wyraźne przemieszczenie atomu wodoru na wiązaniu wodorowym i wydłużenie wiązania kowalencyjnego O–H, w którym on uczestniczy.
- 4. Drastyczne obniżenie częstości drgań rozciągających O–H, angażujących atom wodoru uczestniczący w wiązaniu wodorowym (nawet o ponad 1000 cm⁻¹).

Zjawisko dualnej fluorescencji cząsteczek salicylanu metylu było badane przez Wellera⁸, który po raz pierwszy zaproponował jako ich wyjaśnienie mechanizm wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym ESIPT. Jednak dogłębne badania pochodnych kwasu salicylowego metodami spektroskopii w zakresie ultrafioletu⁹⁻¹² oraz spektroskopii Ramana¹³ i spektroskopii w podczerwieni¹⁴ wskazały na zasadniczą rolę relaksacji oscylacyjnej, angażującej niskoczęstościowe drgania szkieletowe w wielu badanych cząsteczkach. Także badania z zakresu spektroskopii femtosekundowej¹⁵ wykazały, że skala czasowa tego procesu jest charakterystyczna dla przemieszczenia atomów szkieletu (atomów drugiego okresu), a nie lekkiego atomu wodoru.

Również obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały¹⁶⁻¹⁹, iż zarówno skrócenie całkowitej długości mostka wodorowego, dochodzące do około 0.3 Å, jak też wydłużenie wiązania kowalencyjnego wiązania O–H o 0.15Å, chociaż dosyć znaczne, są jednak wyraźnie mniejsze niż wymagane dla całkowitego przeniesienia protonu. Ponadto obliczenia wykazały, że zmiana momentu dipolowego przy wzbudzeniu π -elektronowym jest zazwyczaj niewielka. Nie można zatem mówić o przeniesieniu protonu, a jedynie o wewnątrzcząsteczkowym przemieszczeniu neutralnego atomu wodoru (*excited-state intramolecular hydrogen atom dislocation ESIHT*). Chociaż ostatecznie w wielu cząsteczkach, mechanizm zjawiska jest bardziej wieloaspektowy niż pierwotnie postulowany proces ESIHT, zwykle stosuje się odniesienie do zjawisk ESIHT i ESIPT, pomimo, iż często taka interpretacja jest uproszczona.

Kwas antranilowy jest jedną z modelowych molekuł dla badań własności stanów wzbudzonych cząsteczek aromatycznych, w których grupy funkcyjne sprzęgające się z układem π –elektronowym tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe w układzie N–H···O=C. W stanie wzbudzonym, hiperkoniugacja tych podstawników z układem aromatycznym powoduje znaczne wzmocnienie wiązania wodorowego. Kwas antranilowy wykazuje duże podobieństwo do kwasu salicylowego oraz innych α -hydroksylowych pochodnych związków karbonylowych, w których obserwowana jest emisja dualnej fluorescencji, silnie przesuniętej stokesowsko.

W cząsteczce kwasu antranilowego zmiany związane ze wzmocnieniem wiązania wodorowego pod wpływem wzbudzenia mają podobną naturę, jednak mniejsze natężenie, niż w pochodnych kwasu salicylowego, czyniąc z niej dogodną molekułę modelową do analogicznych badań. Chociaż kwas antranilowy nie emituje dualnej fluorescencji, jednak jest ona obserwowana w widmach emisyjnych jego pochodnych, a także jego kationu amoniowego w środowisku kwasowym o pH~1, związanego w postaci kompleksu inkluzyjnego z β -cyklodekstryną²⁰. Cząsteczka kwasu antranilowego jest cząsteczką modelową dla doświadczalnych badań zmian geometrii, ponieważ nie występują w niej zjawiska zakłócające w istotnym stopniu franck-condonowski rozkład intensywności pasm w widmie LIF przejścia S₀ \rightarrow S₁. Zamiany geometrii zachodzą bez konieczności pokonania bariery energetycznej, na pojedynczej powierzchni energii potencjalnej²¹ i nie występuje niskoenergetyczne przecięcie stanów π - π * i n- π *, które w pochodnych kwasu salicylowego często powoduje relaksację do stanu podstawowego oraz wygaszenie fluorescencji^{10,19}.

Jednak analogiczne badania kwasu antranilowego i jego pochodnych rozpoczęto znacznie później niż pochodnych kwasu salicylowego. Ostatnie systematyczne badania widm absorpcyjnych i fluorescencji kwasu antranilowego w serii rozpuszczalników, pokrywających szeroki zakres polarności (stałych dielektrycznych) przeprowadzono dopiero w XXI wieku²⁰. Badania cząsteczek kwasu antranilowego i jego dimeru w naddźwiękowych wiązkach molekularnych rozpoczęto także dopiero w XXI wieku. Prowadzono je różnymi technikami spektroskopii laserowej w grupie prof. Zwiera²²⁻²⁴, rejestrując: widmo wzbudzenia fluorescencji LIF, spektralnego wypalani dziur IR-UV, rezonansowej wielofotonowej jonizacji z selekcją masową REMPI/TOF, a także widma spektralnie rozdzielonej fluorescence) oraz podwójnego rezonansu IR-UV. Badania widm w naddźwiękowych wiązkach molekularnych dla izomerów *orto-*, *meta-* i *para-* kwasu antranilowego oraz ich kompleksów z wodą przeprowadził Kong i współpracownicy²⁵⁻²⁷. Ostatnio także spektroskopia, fotofizyka oraz ultraszybka kinetyka relaksacji stanu wzbudzonego antranilanu metylu^{28,29} przyciągnęła uwagę badaczy, ze względu na jego zastosowania jako filtru UV.

Chociaż wymienione powyżej doświadczalne badania cząsteczki kwasu antranilowego²²⁻²⁵ dostarczyły wiele informacji dotyczących dynamiki cząsteczki w stanie wzbudzonym, jednak nie dostarczyły ilościowych informacji strukturalnych dotyczących geometrii stanu wzbudzonego oraz zmian geometrii w wyniku wzbudzenia. Jedyne ilościowe wyniki dotyczące tych wielkości pochodziły z obliczeń kwantowo-chemicznych metodą TDDFT prof. Sobolewskiego i Domke²¹.

II.3. METODY BADAWCZE

<u>W badaniach wykorzystałem w sposób komplementarny i synergiczny wymienione</u> poniżej metody i techniki badawcze, wchodzące w skład trzech specjalności: eksperymentalnej i teoretycznej spektroskopii molekularnej oraz chemii kwantowej.

- 1. <u>Zawansowane metody spektroskopii wysokiej rozdzielczości</u> badania widm wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji LIF cząsteczek izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych i schłodzonych do temperatur kriogenicznych, w warunkach naddźwiękowej wiązki molekularnej.
- 2. <u>Modelowania wielowymiarowych czynników FC metodami spektroskopii teoretycznej,</u> w zaawansowanym modelu uwzględniającym także zmiany częstości drgań normalnych i efekt Duszyńskiego.
- 3. <u>Obliczenia kwantowo-chemiczne dla cząsteczek w elektronowych stanach wzbudzonych,</u> wielokonfiguracyjnymi metodami chemii kwantowej, uwzględniającymi ponadto dynamiczną korelację elektronów i adekwatnego modelowania wiązania wodorowego.

II.3.1. WIDMA WZBUDZENIA LASEROWO INDUKOWANEJ FLUORESCENCJI LIF W NADDŹWIĘKOWYCH WIĄZKACH MOLEKULARNYCH

Metoda naddźwiękowej wiązki molekularnej

Bogata i dobrze rozdzielona strukturę oscylacyjna, mogącą dostarczyć obszernych informacji doświadczalnych, potrzebnych do wyznaczania zmian geometrii równowagowej wieloatomowych, ujawniają dopiero widma czasteczek czasteczek izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych i schłodzonych do temperatur kriogenicznych. Ze względu na powyższe wymagania, widma schłodzonych i izolowanych czasteczek kwasu antranilowego oraz jej izotopomerów (izotopologów), badałem w warunkach naddźwiękowej techniki swobodnego, wiazki molekularnej, z użyciem impulsowego strumienia naddźwiękowego (pulsed supersonic beam/jet, supersonic free jet), z zastosowaniem helu jako gazu nośnego, w celu minimalizacji oddziaływań międzycząsteczkowych.

Metoda naddźwiękowej wiązki molekularnej (supersonic molecular beam) jest unikatową techniką, umożliwiającą uzyskanie cząsteczek schłodzonych do temperatur kriogenicznych, rzedu kilku kelwinów. Metoda ta nazywana jest także technika ekspansji naddźwiękowej (supersonic expansion) lub strumienia naddźwiękowego (supersonic jet). Technika ekspansji naddźwiękowej polega na gwałtownym rozprężaniu strumienia gazu, od ciśnienia kilku atmosfer, aż do wysokiej próżni ($p < 10^{-6}$ atm), wstrzykiwanego do komory próżniowej przez waski otwór zwany dyszą. Praktycznie nie napotykając oporu, strumień gazu ulega bardzo gwałtownemu adiabatycznemu rozprężaniu, powodującemu jego bardzo szybkie schładzanie. Następnie, w obszarze kinetycznym, następuje dalsze rozprężanie i schładzanie strumienia a energia chaotycznych ruchów cieplnych cząsteczek ulega zamianie na energię kinetyczną ich uporządkowanego ruchu w kierunku rozchodzenia się strumienia. W wyniku tego prędkość strumienia wielokrotnie przewyższa prędkość dźwięku w tak rozrzedzonym gazie, osiągając liczbę Macha nawet rzędu kilkuset. Bardzo szybkie rozprężanie i chłodzenie strumienia, prowadzi także do znacznego wydłużenia średniego czasu między zderzeniami, powodując, że przewyższa on wielokrotnie typowe czasy życia cząsteczek w elektronowych stanach wzbudzonych. Dlatego dzięki ekspansji naddźwiękowej uzyskuje sie czasteczki schłodzone do temperatury translacyjnej rzedu 0.1 K i temperatury rotacyjnej rzędu kelwina, oraz izolowane od oddziaływań międzycząsteczkowych.

Widma wzbudzenia laserowo indukowanej LIF

Pomiary spektroskopowe w tak rozrzedzonym gazie (w warunkach odpowiadających stężeniu substancji badanej rzędu 10^{-12} mol/dm³) wymagają zastosowania metod spektroskopii laserowej, zapewniających oprócz wysokiej rozdzielczości spektralnej, także bardzo wysoką czułość detekcji słabych sygnałów fluorescencji. Jedną z takich technik jest pomiar widm wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji LIF (*laser-induced fluorescence excitation spectra*). Zastosowanie zaawansowanej aparatury laserowej zapewnia zdolność rozdzielczą rzędu 100 000 i aparaturową rozdzielczość spektralną rzędu 10^{-4} nm, w ultrafiolecie, co jednostkach liczby falowej odpowiada około 0.1-0.2 cm⁻¹ i jest wielkością porównywalną ze stałymi rotacyjnymi cząsteczek kilkunastoatomowych. Powoduje to, że rozdzielczość widm LIF takich cząsteczek nie jest ograniczona rozdzielczością aparaturową, a tylko szerokością profilu rotacyjnego, wynikającą z fundamentalnych zależności fizycznych.

Badania widm LIF cząsteczek schłodzonych i izolowanych w naddźwiękowej wiązce molekularnej (*supersonic molecular beam*) przeprowadziłem w latach 2004-2010^{H2,H4} na aparaturze znajdującej się w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, opisanej w pracy[H2]. Natomiast późniejsze badania (w latach 2013-2019) przeprowadziłem na nowo zbudowanej przeze mnie aparaturze, opisanej w Sekcji III.1, znajdującej się w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej przy Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego.

II.3.2.OBLICZENIA KWANTOWOCHEMICZNE DLA CZĄSTECZEK W STANACH WZBUDZONYCH

Dla prawidłowego i zbalansowanego opisu stanu wzbudzonego $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$, który zdominowany jest przez wzbudzenie jednoelektronowe HOMO-LUMO, wymagane są obliczenia wielokonfiguracyjnymi metodami chemii kwantowej, uwzględniającymi wszystkie istotne konfiguracje pojedynczo wzbudzone. Ponadto, dla osiągnięcia wysokiej dokładności, a także dla adekwatnego modelowania układów z wiązaniem wodorowym, szczególnie ważne jest uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronów.

Obliczenia optymalizacji geometrii oraz drgań normalnych cząsteczek w stanie wzbudzonym wykonałem wymienionymi poniżej metodami chemii kwantowej.

- 1. Początkowo wykonałem obliczenia metodą mieszania konfiguracji pojedynczo wzbudzonych (*Configuration Interaction of Singly-excited configurations, CIS, SCI*).
- 2. Jako powszechnie stosowaną metodą obliczeniową dla wzbudzeń jednoelektronowych, obliczenia dla cząsteczki w stanie wzbudzonym wykonałem metodą TD-DFT z hybrydowym funkcjonałem korelacyjno-wymiennym B3LYP.
- 3. W celu osiągnięcia możliwie najlepszej jakości i zgodności wyników obliczeń kwantowochemicznych z danymi doświadczalnymi, wykonałem obliczenia przybliżoną perturbacyjną metodą sprzężonych klasterów CC2³⁰⁻³².

Obliczenia kwantowochemiczne metodami HF i CIS wykonano w początkowych pracach^{H1,H2} z użyciem baz Pople'a: 6-31G** i 6-31++G**. Natomiast w późniejszych pracach^{H3-H7}, obliczenia metodami DFT i CC2 wykonano z użyciem szeregu baz Dunninga: cc-pVXZ(X=D,T,Q) i aug-cc-pVXZ(X=D,T).

II.3.3. MODELOWANIA CZYNNIKÓW FC ORAZ MODELOWANIA ZMIAN GEOMETRII RÓWNOWAGOWEJ NA PODSTAWIE DOŚWIADCZALNYCH INTENSYWNOŚCI PASM ELEKTRONOWO-OSCYLACYJNYCH

Względne intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych badanego przejścia elektronowego, dane czynnikami Francka-Condona, uwarunkowane są przede wszystkim różnicami geometrii równowagowych pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym. Dlatego wstępne analizy intensywności doświadczalnych i modelowania czynników FC wykonałem w modelu 1-wymiaroym, opartego na modelu przesuniętych oscylatorów harmonicznych (*displaced harmonic oscillator model* DHO).

Następnie, w celu uzyskania możliwie wysokiej dokładności i wiarygodności wyników, przeprowadziłem obliczenia intensywności pasm w modelu wielowymiarowych czynników FC, uwzględniających nie tylko wpływ zmian geometrii równowagowej cząsteczki, lecz także wpływ zmian częstości drgań oraz efektu Duszyńskiego, związanego z tzw. "wymieszaniem drgań normalnych". Modelowanie intensywności pasm w badanych widmach LIF przeprowadziłem^{H1,H3,H7} w oparciu o macierzowe równania rekurencyjne do obliczeń wielowymiarowych czynników FC we współrzędnych kartezjańskich, wyprowadzone przez Doktorova³³, oraz z wykorzystaniem efektywnych algorytmów obliczeniowych, opracowanych przez Grunera³⁴ i Ruhoff'a^{35,36}.

Ponieważ niedoszacowanie wymodelowanych intensywności pasm wynika ze zbyt geometrii, obliczonych metodami chemii kwantowej, małych wartości zmian przeprowadziłem iteracyjnie, dopasowania parametrów przesunięcia we współrzędnych normalnych metodą najmniejszych kwadratów, do uzyskania optymalnej zgodności z doświadczalnymi intensywnościami pasm^{H3,H7}. Następnie, parametry przesunięcia, wyznaczone w ten sposób w oparciu o dane doświadczalne, oraz wektory drgań normalnych kwantowo-chemicznych, posłużyły do wyznaczenia różnic z obliczeń geometrii równowagowej badanej cząsteczki, pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym.

II.4. BADANIA I ICH WYNIKI

Modelowania czynników Francka-Condona w modelu wielowymiarowym^{H1} przeprowadziłem na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych *ab initio* dla przejść $S_0 \rightarrow S_1(\pi - \pi^*)$ w kwasie antranilowym, oprócz tego przeprowadzono analogiczne modelowania dla antranilanu metylu, kwasu salicylowego, oraz cyjanowych (nitrylowych) pochodnych aniliny. (Nadmieniam, że praca doktorska autora dotycząca widm LIF cyjanowych – nitrylowych pochodnych aniliny nie obejmowała modelowania czynników FC, ani w celu modelowania intensywności pasm w widmach, ani modelowania zmian geometrii, natomiast publikacja H1 nie obejmuje żadnych badań doświadczalnych, a jedynie obliczenia kwantowo-chemiczne i teoretyczne modelowania czynników FC.)

Ponieważ badane stany wzbudzone S₁ w rozważanych cząsteczkach^{H1} zdominowane są przez wzbudzenie HOMO-LUMO, podstawowym adekwatnym poziomem obliczeń ab initio jest metoda CIS dla stanu wzbudzonego i metoda Hartree-Focka dla stanu podstawowego. Modelowania te wskazały na znaczne wartości czynników FC przede wszystkim dla płaszczyznowych drgań wahadłowych podstawników, oraz a w mniejszym stopniu, dla zginających drgań pierścienia aromatycznego. Ponadto, wykazały one, że w widmach doświadczalnych duża intensywność pasm związanych z drganiami wahadłowymi podstawników, ma miejsce w przypadku izomerów podstawionych w pozycjach *orto*. Jednakże, powyższy fakt znajduje tylko w części odzwierciedlenie w intensywnościach pasm obliczonych poprzez modelowania czynników FC na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych. Efekt ten jest szczególnie wyraźny dla cząsteczek, w których pomiędzy podstawnikami występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, jak w cząsteczkach kwasu salicylowego, antranilowego i antranilanu metylu.

II.4.1. BADANIA WIDM WZBUDZENIA FLUORESCENCJI LIF CZĄSTECZEK SCHŁODZONYCH W NADDŹWIĘKOWEJ WIĄZCE MOLEKULARNEJ

Widma LIF badane w latach 2004-2010^{H2,H4} zarejestrowałem na aparaturze do pomiarów widm laserowo indukowanej fluorescencji w naddźwiękowych wiązkach molekularnych opisanej w pracy[H2], znajdującej się w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Natomiast widma LIF cząsteczek deuterowanych o różnym stopniu wymiany izotopowej^{H5} oraz dokładniejsze pomiary względnych intensywności pasm w widmie LIF kwasu antranilowego^{H7} zarejestrowałem w latach 2013-2019 – na nowo zbudowanej przeze mnie aparaturze do spektroskopii laserowej w naddźwiękowych wiązkach molekularnych (opisanej w Sekcji III.1), znajdującej się w Pracowni Spektroskopii Molekularnej, w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej przy Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Jako przedmiot dalszych badań, mających na celu uzyskanie spójnego i ilościowo adekwatnego modelowania zmian geometrii równowagowej w wyniku wzbudzenia, wybrałem cząsteczkę kwasu antranilowego. W widmach wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji LIF (*laser induced fluorescence excitation spectra*) kwasu antranilowego, zaobserwowałem od kilkudziesięciu do ponad stu pasm elektronowo-oscylacyjnych^{H2,H4,H5} w obrębie badanego przejścia elektronowego. Osiągnąłem to poprzez optymalizację warunków pomiarowych, uzyskując zmniejszenie rozproszeń wiązki laserowej, poprawę schłodzenia rotacyjnego i minimalizację efektów nasyceniowych. Dzięki powyższym działaniom, osiągnąłem szerokość spektralną profili rotacyjnych zredukowaną do około 1.5-1.7 cm⁻¹ dla większości pasm^{H2}, czyli do wartość około 2-3-krotnie mniejszą, niż we wcześniej publikowanych widmach²²⁻²⁵. Takie szerokości profili rotacyjnych w widmach badanej cząsteczki odpowiadają temperaturom rotacyjnym $T_{rot}\approx 0.3-0.5$ K,

w porównaniu do $T_{rot} \approx 2-3$ K uzyskiwanych we wcześniej publikowanych badaniach²²⁻²⁵. temu uzyskałem lepsze rozseparowanie pasm, niż typowo Dzieki uzyskiwane w naddźwiękowych wiązkach molekularnych. Zaowocowało to znacznie obszerniejszym zasobem danych spektralnych (zamieszczonych i przeanalizowanych w pracy [H2], a dla cząsteczek deuterowanych, w pracach [H4,H5]). Na podstawie tych danych wykryłem ponad 100 pasm elektronowo-oscylacyjnych w widmie LIF, oraz aktywność 10-ciu pełnosymetrycznych drgań normalnych (w porównaniu z zaledwie czterema zidentyfikowanymi we wcześniejszych badaniach^{22,25}).

Aby prawidłowo wyznaczyć względne intensywności pasm w widmach LIF, konieczne do wyznaczenia czynników FC na podstawie widm doświadczalnych, zastosowałem normalizację sygnału fluorescencji, polegającą na dzieleniu jego wartości przez wynik pomiaru natężenia wiązki wzbudzającej^{.H2,H4,H5,H7}. Taka normalizacja sygnału zapewnia eliminację wpływu zarówno fluktuacji energii wiązki laserowej (dochodzących do około 30%), jak też kilkukrotnie większych, systematycznych zmian jej energii.

Rozróżnienie pasm monomeru i dimeru

Istotną komplikacją w badaniach izolowanych cząsteczek kwasów karboksylowych jest ich silna tendencja do tworzenia dimerów, za pośrednictwem wiązań wodorowych pomiędzy grupami COOH. Identyfikacji pasm elektronowo-oscylacyjnych należących do nakładających się spektralnie przejść elektronowych monomeru oraz dimeru kwasu antranilowego (Rys 1), dokonałem na dwa sposoby^{H2}.

- Poprzez analizę progresji i złożeń występujących w obu widmach, a w szczególności progresji międzycząsteczkowego drgania o niskiej częstości (57 cm⁻¹), charakterystycznego dla dimeru (pasma oznaczone gwiazdką na Rys.1);
- 2) Poprzez taki dobór warunków pomiarowych, aby w serii widm zaobserwować narastanie systematycznych różnic intensywności pasm monomeru i dimeru.



Rys. 1. [H2] Widma LIF kwasu antranilowego rejestrowane w różnych temperaturach sublimacji próbki (dla różnych prężności par substancji). Dla ułatwienia analizy oscylacyjnej, od wartości liczby falowej na osi poziomej odjęto liczbę falową przejścia adiabatycznego $v_{00} = 28591 \text{ cm}^{-1}$. Pasma dimeru oznaczono gwiazdką. Symbole 1S,...8S oznaczają pełnosymetryczne drgania normalne, numerowane w kolejności wzrastającej częstości.

Ten drugi sposób był możliwy dzięki wykorzystaniu w przybliżeniu kwadratowej zależności stężenia dimeru w fazie gazowej od prężności par kwasu antranilowego, która rośnie wraz z temperatura sublimacji próbki. Tak więc w widmach rejestrowanych przy niskich temperaturach sublimacji próbki udało się prawie całkowicie wyeliminować pasma pochodzące od dimeru, a w temperaturze 80°C udało się zachować korzystne własności rejestrowanego widma: stosunkowo silny sygnał pochodzący od widma monomeru i wysoki stosunek sygnału do szumu (Rys.1). Wcześniej w literaturze opisane zostało rozseparowanie widm monomeru i dimeru, osiagniete technikami spektroskopii UV-vis z detekcją jonizacyjną, połączoną z selekcją masową tworzących się jonów molekularnych. Badania takie prowadzone były techniką spektralnego wypalania dziur a także techniką rezonansowej wielofotonowej jonizacji, połączonej z selekcją masową wytworzonych jonów, w oparciu o pomiar czasu przelotu jonów (REMPI/TOF)²² i jego dimeru²³. Jednak zastosowanie tych technik w moich badaniach było niemożliwe, ponieważ wymagałoby i bardzo kosztownej rozbudowy i przebudowy aparatury rozległej pomiarowej. Ponadto, uzyskane przeze mnie widma LIF charakteryzują się znacznie lepszvm rozdzieleniem spektralnym pasm, oraz wyższym stosunkiem sygnału do szumu. niż opublikowane w literaturze widma REMPI/TOF kwasu antranilowego^{22,23}.



Symulacja franck-condonowskich intensywności pasm w oparciu o dane doświadczalne

Rys. 2. [H2] Porównanie intensywności doświadczalnych w widmie LIF – widmo górne; i wymodelowanych na podstawie intensywności przejść podstawowych (symbol \circ) dla $v = 0 \rightarrow v = 1$ dla każdego z drgań – widmo środkowe; oraz intensywności obliczonych na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych metodą CIS i Hartree-Focka w modelu jednowymiarowych czynników FC – widmo dolne.

Uzyskane widma LIF stanowiły następnie dobry punkt wyjścia do przeprowadzenia franck-condonowskiej analizy widma, w sytuacji, gdy wcześniejsze próby wzmiankowane w literaturze zakończyły się niepowodzeniem²². Przeprowadzona analiza intensywności w widmach doświadczalnych (widmo górne na Rys.2) potwierdziła franck-condonowski rozkład intensywności pasm w badanych widmach^{H2}, oraz dominujący wpływ parametrów przesunięcia dla poszczególnych drgań na ten rozkład, przy zaniedbywalnym wpływie innych czynników (takich jak elekt Duszyńskiego lub rezonans Fermiego). Dowodzi tego symulacja franck-condonowskiego rozkładu intensywności pasm w oparciu o intensywności przejść podstawowych (*fundamental transitions*) $v = 0 \rightarrow 1$, przedstawiona jako środkowe widmo na Rys.2, która wykazuje bardzo dobrą zgodność z intensywnościami w widmie doświadczalnym. Analogiczne analizy przeprowadziłem dla izotopomerów deuterowanych w grupach funkcyjnych^{H4,H5}. W wyniku analizy intensywności zredukowanych parametrów przesunięcia dla poszczególnych drgań normalnych. Wielkości te stanowiły następnie podstawę wyznaczenia zmian geometrii równowagowej cząsteczki przy wzbudzeniu^{H3,H7}, w oparciu o wyniki doświadczalne.

Natomiast drastycznie zaniżone są intensywności pasm wymodelowane w oparciu o wartości zredukowanych parametrów przesunięcia, obliczonych na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych metodami CIS dla stanu wzbudzonego i Hartree-Focka dla stanu podstawowego (dolne widmo na Rysunku 2). Porównanie z opisaną powyżej symulacją, przeprowadzoną według tego samego modelu na podstawie wyników doświadczalnych, wskazuje jednoznacznie, że to właśnie różnica geometrii równowagowych obydwu stanów obliczona tymi metodami jest drastycznie zaniżona. Zatem, aby poprawić ten stan rzeczy, zasadne jest zastosowanie bardziej zaawansowanych metod chemii kwantowej, które omówiono w części dotyczącej obliczeń kwantowo-chemicznych.

II.4.2. ANHARMONICZNOŚĆ DRGAŃ

Innym istotnym zagadnieniem, które zbadałem dzięki poprawie dokładności wyznaczenia częstości pasm elektronowo-oscylacyjnych, są efekty anharmoniczne. Zwężenie profili rotacyjnych umożliwiło wyznaczenie położenia centrum pasm elektronowo-oscylacyjnych (zdefiniowanych całkowo, jako tzw. "środka ciężkości" pasm) z dokładnością około 0.2 cm⁻¹, dzięki czemu udało się zaobserwować efekty anharmoniczne, występujące w dwóch najważniejszych progresjach badanego widma^{H2,H4} ($v_{1S} = 253$ cm⁻¹ i $v_{3S} = 419$ cm⁻¹).

Rys. 3. [H2] Dopasowania zależności anharmonicznej dla progresji drgań: $v_{1S} = 253 \text{ cm}^{-1}$, $v_{2S} =$ 354 cm^{-1} i $v_{3S} = 419 \text{ cm}^{-1}$. Na poziomej osi zaznaczono wartości oscylacyjnej liczby kwantowej dla przejść w progresjach, a na osi pionowej – odstępstwa od częstości harmonicznych. Krzywymi ciągłymi zaznaczono parabole



dla najlepszego dopasowania parametrów anharmoniczności i przechodzące przez punkt (0,0).

Wykrycie tego niedużego anharmoniczności (określonego przez diagonalne parametry anharmoniczności rzędu dziesiątych centymetra odwrotnego^{H2}) jest dosyć rzadko osiągane w badaniach elektronowo-oscylacyjnych widm UV cząsteczek wieloatomowych tej wielkości.

Wyznaczenie parametrów anharmoniczności dla najważniejszych drgań normalnych aktywnych w widmie LIF, spowodowało dochodzącą do $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ korektę (Rys.3) poprzednio podawanych w literaturze przypisań dla dalszych pasm w progresjach ($\Delta v = 2,3,4$, itd) oraz w złożonych przejściach kombinacyjnych. Wpłynęło to w istotny sposób na wyniki analizy franck-condonowskiej oraz na wyznaczone zmiany geometrii równowagowej cząsteczki. Wielkość poprawek anharmonicznych w badanych progresjach porównałem z wynikami anharmonicznych obliczeń oscylacyjnych metodą CIS^{H2}. Analogiczną analizę przeprowadziłem dla izotopomeru deuterowanego w grupach funkcyjnych (ND₂, COOD)^{H3}.

II.4.3. EFEKTY IZOTOPOWE I ICH IMPLIKACJE DLA DYNAMIKI CZĄSTECZKI

Interpretację obserwowanych pasm oraz aktywność oscylacji pełnosymetrycznych potwierdzono na podstawie badań efektów izotopowych w widmach cząsteczek deuterowanych w grupach funkcyjnych^{H4,H5}. Najbardziej złożone z tych widm zawierały osiem (2³) nałożonych na siebie widm cząsteczek zawierających od jednego do trzech atomów deuteru, podstawionych w różnych pozycjach w grupach NH₂ i COOH (Rys.4)^{H5}.



Rys.4. [H5] Widma LIF próbek kwasu antranilowego częściowo deuterowanych w grupach funkcyjnych COOH i NH₂. Od wartości liczby falowej na osi poziomej odjęto liczbę falową przejścia adiabatycznego $v_{00} = 28591 \text{ cm}^{-1}$ dla izotopomeru niedeuterowanego HHH. Poniżej każdego widma umieszczono widmo symulowane w oparciu o częstości i intensywności przejść podstawowych dla ośmiu izotopomerów. Oznaczenia izotopomerów podają atomy H lub D występujące w pozycjach 1, 2 i 3: H(1)–N–H(2)…O=C–OH(3).

Analiza porównawcza tych widm oraz analiza progresji i przejść kombinacyjnych występujących w nałożonych na siebie widmach składowych(analogiczna jak w pracy [H2]), umożliwiły mi rozdzielenie wszystkich ośmiu widm składowych, ustalenie zmian częstości drgań aktywnych w widmach LIF, oraz przesunięć przejścia adiabatycznego w wyniku wymiany izotopowej^{H5}. Jednoznaczne przypisanie 8-miu widm składowych do konkretnych izotopomerów ustaliłem badając korelacje pomiędzy doświadczalnymi częstościami drgań aktywnych widmach LIF i częstościami oscylacji obliczonymi metodami chemii kwantowej, dzięki temu, że wykazują one monotoniczne uporządkowanie (Rys. 5) dla wszystkich badanych drgań, za wyjątkiem drgania v_{88} .



Rys.5 [H5] Korelacja częstości drgań aktywnych w widmach LIF i obliczonych metodą CC2.

Izotopowe zmiany częstości oscylacji, jako funkcja kartezjańskich wychyleń atomów w drganiach normalnych

Aby ilościowo powiązać zmianę częstości drgania normalnego z amplitudami ruchów atomów podlegających wymianie izotopowej w danym drganiu, nie tracąc jednocześnie z oczu prostej interpretacji fizycznej, wyprowadziłem proste oszacowanie zmian częstości^{H5}. Dla oscylacji zachowujących swoją niezmienioną charakterystykę, przeprowadziłem przedstawione poniżej rozumowanie^{H5}. W przybliżeniu harmonicznym częstość danego drgania jest proporcjonalna do pierwiastka z ilorazu stałej siłowej i masy zredukowanej dla tej

oscylacji. Jeśli charakterystyka danego drgania (modu) nie ulega zmianie pod wpływem wymiany izotopowej, to jedynym czynnikiem, który powoduje zmianę jego częstości, jest zmiana masy zredukowanej. Zapisując dla przykładu iloraz częstości danego drgania dla izotopomeru niepodstawionego, oznaczonego jako HHH i izotopomeru podstawionego (przykładowo trzema) atomami deuteru w grupach funkcyjnych (ND₂, COOD), oznaczonego jako izomer DDD, otrzymujemy równanie (1).

$$\frac{\nu_{\text{DDD},i}}{\nu_{\text{HHH},i}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{HHH},i}}{\mu_{\text{DDD},i}}}$$
(1)

Zatem problem obliczenia powyższego ilorazu częstości sprowadza się do zagadnienia obliczenia ilorazu mas zredukowanych dla rozważanego drgania w obu izotopomerach.

Aby obliczyć masy zredukowane drgań użyłem kartezjańskich wychyleń atomów z położeń równowagi, znormalizowanych zgodnie z równaniem (2), zgrupowane w postaci macierzy \mathbf{L}^{Cart} zawierającej zapisane kolumnowo wektory drgań normalnych.

$$|\vec{Q}_{\text{norm},i}^{\text{Cart}}|^2 = \sum_{k}^{3N} \Delta x_{\text{norm},ki}^2 = \sum_{k}^{3N} L_{\text{norm},ki}^{\text{Cart}, 2} = 1$$
(2)

Konsekwencją przyjęcia takiej normalizacji jest unormowanie wychyleń *k*-tego atomu w *i*-tym drganiu normalnym w układzie współrzędnych ważonych masowo ($\xi_{ki} = x_{ki}\sqrt{m_k}$), do pierwiastka z masy zredukowanej tego drgania (3), zgrupowane w postaci macierzy \mathbf{L}^{MW} .

$$|\vec{Q}_{i}^{MW}|^{2} = \sum_{k}^{3N} \Delta \xi_{ki}^{2} = \sum_{k}^{3N} L_{ki}^{MW,2} = \mu_{i}$$
(3)

Normalizacja ta podaje wprost udziały mas poszczególnych atomów w masie zredukowanej danego drgania. Masa zredukowana drgania może być traktowana jako średnia ważona mas atomowych, z wagami, równymi kwadratom unormowanych wychyleń atomów, we współrzędnych kartezjańskich. Zatem, masę zredukowaną każdego drgania normalnego można rozłożyć na sumę przyczynków pochodzący od atomów podlegających rozważanej wymianie izotopowej, oraz sumę pozostałych przyczynków. W wyrażeniach tych, kwadraty współrzędnych ważonych można przedstawić, jako kwadraty współrzędnych kartezjańskich pomnożone przez masy atomowe. Dla izomeru niepodstawionego izotopowo oraz podstawionego atomami deuteru wyrażenia te przybierają podaną poniżej postać (4).

$$\mu_{\text{HHH},i} = \sum_{k}^{3N-iso} L_{\text{HHH},ik}^{\text{MW},2} + \sum_{k}^{iso} L_{\text{HHH},ik}^{\text{MW},2} = \sum_{k}^{3N-iso} \Delta x_{\text{HHH},\text{norm},ik}^2 m_k + m_{\text{H}} \sum_{k}^{iso} \Delta x_{\text{HHH},\text{norm},ik}^2$$
$$\mu_{\text{DDD},i} = \sum_{k}^{3N-iso} L_{\text{DDD},ik}^{\text{MW},2} + \sum_{k}^{iso} L_{\text{DDD},ik}^{\text{MW},2} = \sum_{k}^{3N-iso} \Delta x_{\text{DDD},\text{norm},ik}^2 m_k + m_{\text{D}} \sum_{k}^{iso} \Delta x_{\text{DDD},\text{norm},ik}^2$$
(4)

Porównując oba wyrażenia, można przedstawić masę zredukowaną drgania cząsteczki deuterowanej, za pomocą masy zredukowanej drgania cząsteczki niepodstawionej, oraz różnicy przyczynków pochodzących od atomów ulegających wymianie izotopowej (5).

$$\mu_{\text{DDD},i} = \mu_{\text{HHH},i} + (m_{\text{D}} - m_{\text{H}}) \sum_{k}^{\text{iso}} \Delta x_{\text{HHH},\text{norm},ki}^2$$
(5)

Podstawiając powyższe wyrażenie do równania (1), otrzymałem ostatecznie równanie na iloraz częstości rozważanego drgania, jako funkcję masy zredukowanej drgania przed wymianą izotopową, oraz sumy kwadratów kartezjańskich wychyleń atomów podlegających wymianie na atomy deuteru (6).

$$\frac{\mathbf{v}_{\text{DDD},i}}{\mathbf{v}_{\text{HHH},i}} = f(\boldsymbol{\mu}_i, \sum_{k}^{iso} \Delta x_{\text{norm},ik}^2) = \sqrt{\frac{\boldsymbol{\mu}_{\text{HHH},i}}{\boldsymbol{\mu}_{\text{HHH},i} + (m_{\text{D}} - m_{\text{H}})\sum_{k}^{iso} \Delta x_{\text{norm},ik}^2}}$$
(6)

Relację tę sprawdziłem zarówno w oparciu o częstości drgań obliczone metodami chemii kwantowej, jak też na podstawie obszernych danych doświadczalnych (częstości 6-ciu drgań normalnych dla każdego z 8 izotopomerów). Graficzne sprawdzenie powyższej zależności w oparciu o wyniki obliczeń metodą CC2/ aug-ccpVTZ dla drgań aktywnych w widmach LIF (Rys. 6) wskazuje, że dla badanych drgań zależność ta spełniona jest z dobrą dokładnością, jednak pewne odchylenia od są zauważalne dla drgań 3S, 6S i 8S.



Przyczyny zauważalnych odchyleń od jednostkowego nachylenia odpowiednich zależności dla niektórych spośród analizowanych drgań, zarówno w przypadku porównania częstości obliczonych metodami chemii kwantowej oraz częstości doświadczalnych (Rys. 5), jak też ilorazu częstości od wychyleń atomów (Rys. 6), mogą wynikać z dwóch przyczyn. Po pierwsze, z niedokładnego odwzorowania amplitud ruchów atomów wodoru ulegających wymianie izotopowej. Tak więc zaniżony współczynnik nachylenia na Rys. 5 i Rys.6 dla drgań 3S, 5S i 8S może wynikać z zaniżonej amplitudy ruchów wymienianych atomów, w drganiach obliczonych metodami chemii kwantowej.

Rys. 6 [H5] Sprawdzenie zależności zmian częstości od sumy kwadratów wychyleń atomów wodoru ulegających wymianie izotopowej, w porównaniu z częstościami obliczonymi metodą CC2, dla drgań w widmie LIF.

Zjawisko międzyizotopowego wymieszania drgań

Druga przyczyna odchyleń od jednostkowego nachylenia wykresów zmian częstości (Rys. 5 i Rys. 6) wynika z tego, że powyższa prosta zależność (6) obowiązuje dla oscylacji cząsteczki, traktowanych jako drgania niezależnych oscylatorów. Jednak ścisłe rozwiązanie zagadnienia oscylacji wieloatomowych cząsteczek wymienionych izotopowo (w przybliżeniu Borna-Oppenheimera), wymaga przeprowadzenia jednoczesnej diagonalizacji macierzy kinematycznej i macierzy hessianu (macierz drugich pochodnych cząstkowych energii potencjalnej po współrzędnych), osobno dla obu cząsteczek różniących się podstawieniem izotopowym. Co prawda hessian obu cząsteczek jest identyczny, ale macierze kinematyczne obu cząsteczek są różne, co może to prowadzić do zmiany charakterystyki poszczególnych drgań normalnych, nawet znacznej, dla niektórych drgań. Te zmiany charakterystyki drgań można opisać za pomocą transformacji ortogonalnej, analogicznej do transformacji opisanej macierzą Duszyńskiego.

W celu sprawdzenia warunków stosowalności zaproponowanego przybliżenia (danego Równaniem 6) oraz aby wprowadzić ścisłą ilościową marę podobieństwa drgań normalnych pomiędzy cząsteczkami różniącymi się podstawieniem izotopowym, wprowadziłem macierz opisującą transformację wektorów drgań normalnych pomiędzy takimi cząsteczkami. Ponieważ zarówno dla cząsteczki niepodstawionej, jak też dla cząsteczek deuterowanych, układ wektorów drgań normalnych jest ortogonalny i znormalizowany do jedności, transformacja pomiędzy nimi jest ortogonalna. Transformacja ta w unormowanych współrzędnych ważonych, wyraża się za pomocą macierzy ortogonalnej \mathbf{R} . Dla przykładu zapisano tę macierz dla izotopomeru niepodstawionego HHH oraz izotopomeru z całkowicie deuterowanego w grupach funkcyjnych DDD (7).

$$\mathbf{R}_{\text{HHH}\leftarrow\text{DDD}} = \mathbf{L}_{\text{norm},\text{HHH}}^{\text{MW},\text{T}} \mathbf{L}_{\text{norm},\text{DDD}}^{\text{MW}}$$
(7)

Macierz R jest analogiem macierzy Duszyńskiego, której elementy podają wartości rzutów wektorów drgań normalnych cząsteczki w jednym stanie elektronowym, na wektory drgań normalnych cząsteczki w drugim stanie elektronowym. Natomiast elementy macierzy $\mathbf{R}_{\text{HHH}\leftarrow\text{DDD}}$ podają wartości rzutów odpowiednich wektorów drgań normalnych izotopomeru DDD na wektory drgań izomeru HHH i odwrotnie. Ponieważ kwadraty elementów macierzy ortogonalnej sumują się do jedności w każdej kolumnie i w każdym wierszu macierzy, elementy te stanowią ścisłą ilościową miarę udziału wektorów drgań normalnych jednego izotopomeru w wektorach drgań normalnych drugiego.

Graficznie przedstawienie kwadratów elementów macierzowych macierzy $\mathbf{R}_{\text{HHH}\leftarrow\text{DDD}}$, podające wartości udziałów wektorów drgań normalnych izotopomeru HHH w drganiach izotopomeru DDD (i wzajemnie) pokazano na Rys. 7. Pojawienie się dużych wartości pojedynczo w danym wierszu lub kolumnie w położeniu pozadiagonalnym, związane jest z dużymi zmianami częstości drgań pod wpływem deuterowania, co powoduje zmianę ich numeracji (drgania obu cząsteczek numerowane są automatycznie, zgodnie z rosnącą częstością). Natomiast występowanie w danym wierszu lub kolumnie kilku elementów znacznie różniących się od zera, wskazuje na brak jednoznacznego mapowania drgań obu izotopomerów. Efekt ten można nazwać wymieszaniem drgań normalnych pod wpływem podstawienia izotopowego lub międzyizotopowym wymieszaniem drgań normalnych.

Drgania aktywne W widmie LIF (oznaczone strzałkami na Rys. 7) wykazują małe zmiany swojej postaci, mierzone kwadratem maksymalnego elementu macierzowego, który jest nie mniejszy niż 0.88, a dla niektórych z tych drgań wartość ta osiąga 98-99%. Mały wpływ międzyizotopowego wymieszania drgań na badane drgania, uzasadnia dlaczego oszacowanie zmian częstości tych drgań na podstawie amplitudy ruchów wymienianych atomów wodoru (w przybliżeniu niezależnych drgań), tak dobrze odzwierciedla rzeczywiste czestości. zmiany Natomiast zjawisko to występuje w zakresie drgań pośrednich 0 częstościach (od 900 do 2000 cm⁻¹) oraz dla drgań pozapłaszczyznowych.



Mode number for the HHH isotopomer

Rys. 7 [H5] Kwadraty elementów macierzowych macierzy **R**_{HHH←DDD}. Wartości zostały obliczone na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych metodą CC2/aug-ccpVTZ. Drgania obu cząsteczek ponumerowano zgodnie z rosnącą częstością.

Implikacje przesunięć izotopowych przejścia adiabatycznego dla dynamiki cząsteczki

Dzięki identyfikacji widm wszystkich badanych izotopomerów, ustaliłem także wartości przesunięć przejścia adiabatycznego w widmie badanego pasma $S_0 \rightarrow S_1$ kwasu antranilowego^{H5} (Rys. 8, wykres po lewej). Dodatkową weryfikację tych ustaleń uzyskałem, porównując przesunięcia izotopowe przejścia adiabatycznego kwasu antranilowego i antranilanu metylu (Rys. 8 wykres po prawej), w którym grupa metylowa zastępuje atom wodoru z grupy karboksylowej.

Przesunięcie przejścia adiabatycznego wynika z wartości podwójnych różnic energii drgań zerowych $\Delta\Delta$ ZPE (*zero point energy ZPE*) pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym, a zarazem pomiędzy poszczególnymi izotopomerami cząsteczki. W cząsteczce kwasu antranilowego przesunięcia wynikające z wymiany izotopowej atomów wodoru w poszczególnych pozycjach w grupach funkcyjnych są w przybliżeniu addytywne^{H5}. Największy wkład do przesunięcia przejścia adiabatycznego (ok. 47 cm⁻¹) powoduje wymiana na deuter atomu wodoru, który zaangażowany jest w wiązanie wodorowe^{H5}, natomiast wymiana wszystkich atomów wodoru w grupach funkcyjnych (ND₂, COOD, w izotopomerze DDD^{H2}) powoduje przesunięcie o ok. 49 cm⁻¹. Tak duże przesunięcie spowodowane jest przez drastyczne obniżenie w stanie wzbudzonym, częstości drgania rozciągającego N–H, z udziałem atomu wodoru zaangażowanego w wiązanie wodorowe, co w przypadku deuterowania w tej pozycji powoduje duże zmiany ZPE^{H2}. Drganie to w widmach podwójnego rezonansu IR-UV (*Fluorescence-Dip Infrared Spectroscopy*) FDIR wykryto²² przy częstości 2900 cm⁻¹. Tak znaczące obniżenie częstości drgania v(N–H) wystąpiło na skutek wzmocnienia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, powodującego jednocześnie osłabienia wiązania N–H²².



Rys.8 [H5] Przesunięcia izotopowe przejść adiabatycznych kwasu antranilowego i antranilanu metylu. Oznaczenia izotopomerów kwasu antranilowego podają atomy H lub D występujące w pozycjach 1, 2 i 3: H(1)–N–H(2)…O=C–OH(3), a w antranilanie metylu HHM oznacza H(1)–N–H(2)…O=C–OCH₃(3). Od liczby falowej na osi poziomej, odjęto liczbę falową przejścia adiabatycznego dla izotopomeru niedeuterowanego (HHH dla kwasu antranilowego i HHM dla antranilanu metylu).

Istotne informacje dotyczące dynamiki cząsteczki udało się ustalić na podstawie badań przesunięć przejścia adiabatycznego pod wpływem deuterowania^{H5} dla wszystkich izotopomerów. Wartości tych przesunięć obliczone na podstawie energii poziomu zerowego poziomu oscylacyjnego ZPE w przybliżeniu harmonicznym, w oparciu o obliczenia kwantowochemiczne dawały dosyć znaczny rozrzut względem wartości doświadczalnych. Wynika to z faktu, że geometria równowagowa cząstki kwasu antranilowego w stanie podstawowym nie jest płaska ze wzgledu na niepłaska grupe aminowa. Aby prawidłowo obliczyć ZPE w deuterowanych izotopomerach kwasu antranilowego, przeprowadzono metodami MP2, CC2, CCSD oraz CCSD(T), obliczenia krzywej energii potencjalnej oraz energii bariery dla inwersji grupy aminowej, której wysokość oszacowano³⁷ na około 40-55 cm⁻¹. Przeprowadzone następnie modelowania energii zerowego poziomu oscylacyjnego w tak sparametryzowanym potencjale dwu-studniowym, dla oscylacji mających znaczny udział inwersji grupy aminowej, wykazały, że cząsteczka kwasu antranilowego jest dynamiczne płaska³⁷, ponieważ energia zerowego poziomu oscylacyjnego dla inwersji grupy aminowej jest około dwukrotnie większa niż energia bariery dla geometrii płaskiej. Obliczenia te doprowadziły do uzyskania dobrej zgodności pomiędzy doświadczalnymi i wymodelowanymi przesunięciami przejścia adiabatycznego w widmach deuterowych izotopomerów kwasu antranilowego. Zatem, dzięki spójności wyników doświadczalnych (dla

cząsteczek podstawionych izotopowo) z wynikami otrzymanymi na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych i teoretycznego modelu poziomów oscylacyjnych w potencjale dwustudniowym, wykazano, że cząsteczka kwasu antranilowego jest dynamicznie płaska już w stanie podstawowym³⁷. Powyższe wraz z faktem, że geometria równowagowa cząsteczki w stanie wzbudzonym jest płaska, wyjaśnia małą aktywność drgań pozapłaszczyznowych w widmach LIF, których tylko nieliczne parzyste nadtony zostały zaobserwowane^{H2}.

II.4.4. OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE METODAMI HF, CIS, DFT, TDDFT I CC2 DLA CZĄSTECZKI W STANIE PODSTAWOWYM I W STANIE WZBUDZONYM

Wybór użytych metod chemii kwantowej podyktowany był wymienionymi poniżej kryteriami. Przede wszystkim, dla prawidłowego opisu badanego stanu wzbudzonego $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$, zdominowanego przez wzbudzenie jednoelektronowe HOMO-LUMO, wystarczające jest uwzględnienie konfiguracji pojedynczo wzbudzonych. Ponadto, dla osiągnięcia wysokiej dokładności, a także dla adekwatnego modelowania układów z wiązaniem wodorowym, szczególnie istotne jest uwzględnienie dynamicznej korelacji elektronów. Oprócz tego, dla prawidłowego modelowania wartości czynników FC, w oparciu różnicę geometrii równowagowych obliczonych metodami *ab initio*, bardzo istotne jest zachowanie spójnego poziomu użytych metod chemii kwantowej, zarówno dla cząsteczki w stanie wzbudzonym, jak też w stanie podstawowym, oraz wykonanie obliczeń w tej samej bazie funkcyjnej.

Obliczenia optymalizacji geometrii oraz drgań normalnych dla cząsteczki kwasu antranilowego we wzbudzonym stanie elektronowym wykonano wymienionymi poniżej metodami chemii kwantowej.

- Początkowo wykonano obliczenia <u>metodą mieszania konfiguracji pojedynczo</u> wzbudzonych (*Configuration Interaction of Singly-excited configurations, CIS, SCI*), jako podstawową metodą pozwalającą na prawidłowy opis struktury elektronowej cząsteczki w badanym stanie wzbudzonym, a dla stanu podstawowego – metodą Hartee-Focka. Jednakże metody te nie uwzględniają korelacji elektronów a jedynie ich oddziaływanie pomiędzy sobą w modelu uśrednionego pola. W pracach [H1,H2] wykonałem obliczenia HF i CIS dla cząsteczki kwasu antranilowego. Celem zastosowania metod HF i CIS było przetestowanie trafności przewidywań tych metod w odniesieniu do szerokiej grupy cząsteczek^{H1} oraz obliczenia czynników FC dla kwasu antranilowego w modelu jednowymiarowym^{H2}. Natomiast w pracy [H3] celem było sprawdzenie, w jakim stopniu dopasowanie wartości czynników FC w oparciu o dane doświadczalne, skoryguje niedoskonałości obliczeń zmian geometrii i drgań normalnych.
- 2. Jako powszechnie stosowaną metodą obliczeniową dla wzbudzeń jednoelektronowych, wykonano obliczenia metodą TD-DFT(B3LYP) dla cząsteczki w stanie wzbudzonym, a dla stanu podstawowego metodą DFT(B3LYP), z hybrydowym funkcjonałem korelacyjno-wymiennym B3LYP. Teoria funkcjonału gęstości (*Density Functional Theory, DFT*) uwzględnia korelację elektronów, przy stosunkowo niskim koszcie obliczeniowym. Metoda ta, w połączeniu z rachunkiem zaburzeń periodycznie zależnych od czasu (*Time Dependent perturbation theory*), pozwala na prawidłowe modelowanie stanów zdominowanych przez konfiguracje pojedynczo wzbudzone. Początkowo (w pracy [H3]) wykorzystałem wyniki obliczeń TD-DFT(B3LYP) wykonane przez prof. Andrzeja Sobolewskiego, następnie w pracy [H4] użyłem wyniki obliczeń wykonanych przez dr hab. Marcina Andrzejaka, za pomocą programu Turbomole. Dzięki postępom programów obliczeniowych i technologii komputerowych, które znacznie poprawiły dostępność tej metody, w późniejszych pracach[H5-H7], obliczenia TD-DFT wykonałem samodzielnie za pomocą programu Gaussian.

3. W celu osiągnięcia możliwie najlepszej jakości obliczeń kwantowochemicznych i zgodności ich wyników z danymi doświadczalnymi, przeprowadzono obliczenia metodą sprzężonych klasterów CC2. Jak wszystkie metody sprzężonych klasterów, CC2 jest metodą wieloreferencyjną, ponadto stanowi ona perturbacyjne przybliżenie do metody CCSD (Coupled Cluster Singles-Doubles). W CC2 pojedyncze wzbudzenia właczone są wprost w wielokonfiguracyjną funkcję falową, tak jak w metodzie CCS (Coupled Cluster Singles). Natomiast wzbudzenia podwójne, istotne dla uwzglednienia korelacji dynamicznej, uwzględnione są w przybliżeniu, w sposób perturbacyjny, podobnie jak w metodzie wielociałowego rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta MP2. Metoda CC2 charakteryzuje się wysoką jakością obliczeń energii przejść elektronowych, oraz geometrii cząsteczek i częstości oscylacji, również dla cząsteczek w stanach wzbudzonych, a także struktury oscylacyjnej widm UV-vis^{1-3,5}. W pracach^{H5-H7} wykonałem obliczenia metodą CC2 za pomocą programu Turbomole, w mniejszych bazach funkcyjnych (aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ i aug-cc-pVTZ), natomiast obliczenia w największej bazie cc-pVQZ wykonał dr Marcin Andrzejak.

Obliczenia kwantowochemiczne (metodami HF i CIS) wykonano w początkowych pracach^{H1,H2} z użyciem baz funkcyjnych Pople'a z rozdzieloną powłoka walencyjną (*split-valence shell*), zawierających funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne: 6-31G**, 6-31++G**. Natomiast w późniejszych pracach^{H3-H7}, obliczenia metodami DFT i CC2 wykonano z użyciem szeregu korelacyjnie konsystentnych baz Dunninga (*correlation-consistent basis sets*) cc-pVXZ(X=D,T,Q) i aug-cc-pVXZ(X=D,T).

Energie elektronowych stanów wzbudzonych

Różnice dokładności metod chemii kwantowej widoczne są już przy porównaniu energii wzbudzenia do stanu elektronowego S₁. Energie przejść adiabatycznych z uwzględnieniem korekty ZPE na energie zerowego poziomu oscylacyjnego cząsteczki, obliczone metodami DFT(B3LYP) i TDDFT (3.50-3.58 eV) oraz CC2^{H6} (3.49-3.57 eV), wykazują zgodność do kilku setnych eV z wartością doświadczalną (3.54 eV) Siła oscylatora dla przejścia do tego stanu jest umiarkowana ($f \approx 0.1$). Natomiast energia wzbudzenia, obliczona jako różnica energii stanu podstawowego i wzbudzonego, zoptymalizowanych odpowiednio metodami HF i CIS, jest zawyżona ponad pół elektronowolta, a uwzględnienie poprawki ZPE nie przynosi istotnej poprawy.

Obliczenia kwantowo-chemiczne^{H7} wykazały, że energie kilku następnych stanów wzbudzonych n $\rightarrow \pi^*$ i jednego stanu $\pi \rightarrow \pi^*$ są o ponad 1 eV wyższe^{H7}, niż energia stanu S₁. Jednak przejścia do tych stanów są wzbronione przez symetrię dla stanów wzbudzonych $\sigma \rightarrow \pi^*$ lub $n \rightarrow \pi^*$ o symetrii A", a moment przejścia do następnego stanu $\pi \rightarrow \pi^*$ (A') jest bardzo mały ($f \approx 0.035$). Natomiast wzbudzenie $\pi \rightarrow \pi^*(A')$ o dużej sile oscylatora (f = 0.35) następuje przy energii 5,5–5,8 eV. Wyniki te wskazują, że badany stan wzbudzony S_1 można zakwalifikować jako stan L_a w notacji Platta, a drugi stan $\pi \rightarrow \pi^*$, o małym momencie przejścia ($f \approx 0.035$) jest stanem L_b , natomiast trzeci stan wzbudzony $\pi \rightarrow \pi^*$, o dużej sile oscylatora f = 0.35 ma charakter stanu B_b . Zatem, dwa pasma absorpcyjne w zakresie UV w rozpuszczalniku niepolarnym (cykloheksanie)²⁰, pierwsze o umiarkowanej absorbancji, przy $\lambda_{1, \text{ max}} = 333 \text{ nm} (3,7 \text{ eV})$, oraz mocne, $\lambda_{2, \text{ max}} = 247 \text{ nm} (5,0 \text{ eV})$, należy interpretować odpowiednio, jako przejścia $S_0 \rightarrow L_a$ i $S_0 \rightarrow B_b$. Natomiast słabe przejście $S_0 \rightarrow L_b$ jest prawdopodobnie niedostrzegalne, podobnie jak kilka wzbronionych przejść do stanów A", które związane sa ze wzbudzeniami lub $n \rightarrow \pi^*$ lub $\sigma \rightarrow \pi^*$. Powyższe wskazuje, że ewentualny wpływ sprzeżenia wibronowego na strukture oscylacyjną pasma $S_0 \rightarrow S_1$ jest niedostrzegalny, ze względu na dużą separację energetyczną stanu S1 od innych stanów wzbudzonych o odpowiedniej symetrii i dużym momencie przejścia.

Geometria cząsteczki w stanie podstawowym

Geometrie równowagowe stanu podstawowego obliczone metodami DFT(B3LYP) i CC2 w bazach tripple- ζ są bardzo zbliżone^{H6}, z wyjątkiem zauważalnych różnic parametrów dotyczących wiązania wodorowego i wiązania C=O w grupie karboksylowej. Natomiast geometria równowagowa obliczona metodą Hartree-Focka^{H1,H3}, w sposób zauważalny różni się od wyników pozostałych metod, szczególnie pod względem istotnych rozbieżności parametrów dotyczących wiązania wodorowego, oraz na ogół nieznacznych różnic alternacji wiązań w układzie π -elektronowym cząsteczki, nie przekraczających 1 pm. Geometrię cząsteczki w stanie podstawowym, obliczoną metodą CC2/aug-cc-pVTZ pokazano na Rys.9.

Rys.9. [H6]Geometria równowagowa cząsteczki kwasu antranilowego w stanie S₀, obliczona metodą CC2/aug-cc-pVTZ: a) długości wiązań [Á] b) katy walencyjne.

Metody CC2 i DFT przewidują występowanie słabego wiązania wodorowego O…H, o długości około 1.91 Å (CC2)^{H6}, 1.93 Å (DFT)^{H6}, które powoduje nieznaczną asymetrię grupy aminowej. Kąt



C–N–H z udziałem wolnego atomu wodoru jest większy o około 1° od analogicznego kąta, mierzonego do atomu wodoru uczestniczącego w wiązaniu wodorowym, a długość wiązania N–H uczestniczącego w wiązaniu wodorowym jest w obu metodach o około 0.5 pm większa, niż wolnego wiązania N–H. Natomiast w metodzie HF wpływ wiązania wodorowego w stanie podstawowym jest praktycznie niezauważalny^{H1,H3}, odległość O…H jest o około 9 pm większa niż w metodzie CC2 i wynosi 2.00 Å, a asymetria grupy aminowej jest niezauważalna.

Alternacja wiązań w układzie π -elektronowym świadczy o zauważalnym sprzężeniu podstawników z pierścieniem aromatycznym. Hiperkoniugacja ta powoduje także, że wiązanie C₂–COOH o długości ok. 1.46 Å, jest krótsze niż typowe pojedyncze wiązanie C–C o ok. 8 pm. Natomiast w pierścieniu aromatyczny osłabione jest wiązanie C₁–C₂ (1.42 Å)^{H6}, pomiędzy atomami węgla przy których znajdują się podstawniki. O sprzężeniu grupy aminowej z pierścieniem aromatycznym świadczy długość wiązania C₁–N (1.36 Å), krótsza niż w anilinie o około 3 pm, oraz bardzo niska bariera inwersji tej grupy i co za tym idzie, dynamicznie płaska geometria grupy aminowej³⁷ (Sekcja II.4.3).

Metody CC2 i DFT dają spójne przewidywania zarówno długości wiązań w układzie π -elektronowym jak też ich alternacji^{H6}, a różnice pomiędzy długościami wiązań zwykle nie przekraczają 0.5 pm. Większe rozbieżności dotyczą jedynie wiązania C=O (około 1.23 Å w CC2, 1.21 Å w DFT i 1.20 Å w HF). Związane jest to ze sprzężeniem grupy COOH pierścieniem aromatycznym, oraz z nieznacznym osłabieniem wiązania C=O na skutek istnienia słabego wiązania wodorowego, które w DFT jest nieznacznie słabsze, niż w CC2. Natomiast w metodzie HF^{H1,H3} sprzężenie π -elektronowe podstawników z pierścieniem jest zauważalnie słabsze niż w CC2 i DFT. Wiązanie C₂–COOH (1.47 Å) jest dłuższe o około 1 pm, niż w tamtych metodach, natomiast krótsze o ok. 1 pm są wymienione poniżej wiązania w pierścieniu aromatycznym: wiązanie C₁–C₂ (1.41 Å), a wiązania C₃–C₄ i C₅–C₆ (1.37 Å).

Geometria i dynamika cząsteczki w stanie wzbudzonym

W stanie wzbudzonym S₁, wiązanie wodorowe jest znacznie mocniejsze niż w stanie podstawowym. Zgodnie z wynikami obliczeń CC2 jego długość, $R(O \cdots H)$ wynosi 1.64 Å^{H6}, co wskazuje na występowanie dosyć silnego wiązania wodorowego. Natomiast zgodnie z wynikami obliczeń TDDFT, jego długość wynosi 1.74 Å^{H6}. Geometrię cząsteczki w stanie wzbudzonym, obliczoną metodą CC2/aug-cc-pVTZ pokazano na Rys.10. Ze względu na poziom zaawansowania i dokładność użytej metody ab initio, za najbardziej miarodajne uznać należy obliczenia metodą sprzężonych klasterów CC2^{31,32} w bazach cc-pVQZ lub augcc-pVTZ. Ponadto, miarodajność tych wyników, w odniesieniu do geometrii stanu S₁, potwierdzają obliczenia czynników FC i modelowania intensywności pasm^{H7} (Sekcja II.4.5).

Rys.10. [H6] Geometria równowagowa cząsteczki kwasu antranilowego w stanie wzbudzonym, obliczona metodą CC2/aug-cc-pVTZ: a) długości wiązań [Å], b) kąty walencyjne.

Dosyć silne wiązanie wodorowe powoduje znaczną asymetrię grupy aminowej, w której kąt C–N–H z udziałem wolnego atomu wodoru, jest większy o ponad 6° (w obu metodach) od analogicznego kąta



z udziałem atomu wodoru uczestniczącego w wiązaniu wodorowym. Ponadto, długość wiązania N–H uczestniczącego w wiązaniu wodorowym jest znacząco większa, o około 4 pm (CC2) lub o 3 pm (TDDFT), niż wolnego wiązania N–H. Natomiast metoda CIS przewiduje występowanie dosyć słabego wiązania wodorowego^{H1,H3}; odległość O…H wynosi 1.85 Å, asymetria kątów C–N–H wynosi tylko 3°, a asymetria wiązań N–H wynosi zaledwie 1 pm. Natomiast różnica obu kątów C–C–(COOH), która w stanie podstawowym była zaniedbywalnie mała, wynosi w stanie wzbudzonym 3.1°.

Znaczne wzmocnienie wiązania wodorowego, powodujące jednocześnie osłabienie uczestniczącego w nim wiązania N-H, znajduje potwierdzenie w obniżeniu częstości drgania rozciągającego v(N–H). W stanie podstawowym, częstości sprzeżonych drgań rozciągających N-H $(3394 \text{ cm}^{-1} \text{ i } 3542 \text{ cm}^{-1})^{22}$ są rozseparowane o około 150 cm⁻¹, co jest typową wartością rozszczepienia pomiędzy symetryczną i antysymetryczną kombinacją drgań rozciągających poszczególnych wiązań N-H w grupie aminowej. Obliczenia kwantowo-chemiczne wszystkimi metodami zastosowanymi dla tego stanu (HF^{H1,H3}, DFT^{H3,H6}, MP2³⁸, CC2^{H6}) dobrze odzwierciedlają wielkość tego rozszczepienia. Natomiast w stanie wzbudzonym, na skutek zaangażowania jednego z aminowych atomów wodoru w wiązanie wodorowe z grupą karboksylową, występują niesprzężone, zlokalizowane drgania rozciągające wiązań N-H. Zostało to potwierdzone przez analizy macierzy Duszyńskiego^{H3} oraz przekraczające 98% udziały drgań zlokalizowanych w dystrybucji energii potnecjalnej^{H4} (*potential energy* distribution PED). Drganie rozciągające wiązania N-H, z udziałem wolnego atomu wodoru, ma częstość²² 3460 cm⁻¹, typową dla v(N-H), a zarazem zbliżona do średniej częstości drgań v_{sym}(N-H) i v_{asym}(N-H) w stanie podstawowym. Natomiast doświadczalnie wyznaczona metodą podwójnego rezonansu IR-UV²², częstość drgania rozciągającego wiązania N-H z udziałem atomu wodoru zaangażowanego w wiazanie wodorowe, jest znacznie obniżona, aż do 2900 cm^{-1} , co wskazuje na istotne osłabienie tego wiązania. Właściwszą miarą osłabienia omawianego wiązania niż sama częstość oscylacji, może być różnica częstości obu drgań N-H, której doświadczalna wartość wynosi 560 cm⁻¹. Jest tak ze względu na znaczne

różnice pomiędzy doświadczalnymi i teoretycznymi częstościami oscylacji obliczonymi różnymi metodami, a zarazem także faktora skalującego częstości obliczone³⁹, szczególnie dla oscylacji o wysokich częstościach. Metoda CIS przewiduje drastycznie zaniżoną wartość tej różnicy^{H3}, wynoszącą tylko 255 cm⁻¹, czyli zaledwie o około 100 cm⁻¹ większą, niż typowa wartość rozszczepienia pomiędzy symetryczną i antysymetryczną kombinacją drgań rozciągających N–H w grupie aminowej. Wyniki analizy oscylacyjnej wykonanej metodami TDDFT^{H3,H6} i CC2^{H6}, znacznie lepiej odzwierciedlają tę różnicę częstości (TDDFT: 460–500 cm⁻¹, CC2: 715–760 cm⁻¹), przy czym, uzyskane wyniki sugerują że metoda TDDFT nieznacznie niedoszacowuje ten efekt, a metoda CC2 zauważalnie go przeszacowuje.

W stanie wzbudzonym S₁, sprzężenie π -elektronowe podstawników z pierścieniem aromatycznym jest znacznie silniejsze, niż w stanie podstawowym. Świadczy o tym przede wszystkim znaczne skrócenie wiązania C-COOH, którego długość wynosząca 1.43 Å (CC2^{H6}) i 1.45 Å (TDDFT^{H6}), jest praktycznie taka sama jak długość wiązań C₃-C₄ i C₅-C₆ w pierścieniu aromatycznym w tym stanie. Natomiast znacznie osłabione jest wiazanie C_1 – C_2 , które jest nietypowo wydłużone, jak na wiązanie aromatyczne w pierścieniu benzenowym i osiąga długość 1.46 Å (CC2) i 1.45 Å (TDDFT). Z kolei, wyniki obliczeń CIS przewidują nadmierne osłabienie tego wiazania C_1 – C_2 i wydłużenie go aż do 1.48 Å oraz prawie równe długości pozostałych wiązań w pierścieniu, o wartościach 1.40-1.41 Å. Tak znaczna alternacja wiązań w układzie π -elektronowym świadczy o silnej hiperkoniugacji, którą można interpretować jako znaczny udział struktury rezonansowej, w której wiązanie pomiędzy grupą karboksylową a pierścieniem występuje wiązanie podwójne, natomiast wiązanie C1-C2 w pierścieniu aromatycznym jest wiązaniem pojedynczym, oprócz tego zauważalnemu osłabieniu ulegają także wiązania C_3 – C_4 i C_5 – C_6 . Znaczące zmiany dotyczą osłabienia i wydłużenia wiązania C=O, co związane jest po części ze sprzężeniem grupy COOH pierścieniem aromatycznym, a po części wytworzeniem silnego wiązania wodorowego pomiędzy atomem tlenu, a grupą aminową. Ponieważ zjawiska te w największym stopniu uwzględnia metoda CC2, w mniejszym TDDFT, a w najmniejszym CIS, jako najbardziej wiarygodną wartość należy przyjąć długość wiązania C=O w stanie wzbudzonym obliczona metoda CC2 (1.27 Å), następnie 1.25 Å obliczoną metodą TDDFT, a pozostała wyraźnie mniejsza wartość wynosi 1.22 Å (CIS) jest najmniej wiarygodna.

Zależność obliczonych parametrów geometrii od użytych baz funkcyjnych

Aby prześledzić zależność obliczonych parametrów geometrii od użytych baz funkcyjnych, oraz w miarę możliwości zbliżyć się do limitu bazy zupełnej (*complete basis set limit* CBS), obliczenia DFT i CC2 wykonano z użyciem szeregu korelacyjnie konsystentnych baz Dunninga: cc-pVXZ(X=D,T,Q) i aug-cc-pVXZ(X=D,T). Można szacować, że odchylenie od limitu bazy zupełnej dla długości wiązań walencyjnych, obliczonych z użyciem baz aug-cc-pVTZ i cc-pVQZ jest wystarczająca z praktycznego punktu widzenia i zbliżona do 0.1 pm. Jest to uzasadnione, ponieważ dowiedziono w literaturze, że dla molekuł w stanach zamkniętopowłokowych, odchylenia mniejsze niż 0.1 pm od granicy bazy zupełnej, dla obliczonych długości wiązań, uzyskuje się metodą MP2 w bazie aug-cc-pVTZ, a metodą CCSD(T) w bazie cc-pVQZ⁴⁰. Natomiast dobrą zbieżność obliczeń DFT(B3LYP) uzyskuje się zwykle łatwiej niż w MP2.

Zależność najważniejszych parametrów geometrii od użytej bazy funkcyjnej, można prześledzić na przykładzie długości wiązania wodorowego O…H (Rys. 11), natomiast pełne zestawienia tych parametrów zawarte są w pracy [H6]. Wielkość ta jest tak symptomatyczna, ponieważ jest to największa różnica geometrii równowagowych pomiędzy badanymi stanami S_0 i S_1 , oraz jest ona jest ona bardzo czuła nie tylko na wybór metody, lecz także bazy. Ponadto, skrócenie wiązania wodorowego wymusza znaczne zmiany kątów walencyjnych (Rys. 12) w podstawnikach oraz przy atomach węgla C_1 i C_2 w pierścieniu aromatycznym.





Rys.11. [H6] Zależność odległości H…O (wykres górny) od baz funkcyjnych w obliczeniach CC2 i TDDFT oraz zmiany długości wiązania H…O w wyniku wzbudzenia.

Rys.12. Różnice geometrii równowagowych między stanami S₀ i S₁(π→π*), obliczone metodą CC2/aug-cc-pVTZ[H6]: a) zmiany długości wiązań [pm], b) zmiany kątów walencyjnych.

W obrębie wybranej metody kwantowo-chemicznej, bardzo dobrą zgodność obliczonych parametrów geometrii oraz ich różnic przy wzbudzeniu, osiąga się w większych bazach funkcyjnych. W metodzie CC2 zgodność wyników dla stanu podstawowego uzyskuje się począwszy od bazy cc-pVTZ, natomiast dla stanu wzbudzonego począwszy od bazy cc-pVTZ. W metodzie DFT zgodność wyników uzyskuje się już począwszy od bazy cc-pVTZ, obu stanach. Wyniki obliczone w bazach double-ζ wykazują większy rozrzut. Rozrzut wyników dla stanu wzbudzonego jest wyraźnie większy, niż dla stanu podstawowego. Jednak dzięki temu, że kierunek odchyleń wyników w poszczególnych bazach funkcyjnych od wartości asymptotycznej jest zwykle zachowany dla obu stanów elektronowych, obliczone zmiany geometrii równowagowej cechuje mniejszy rozrzut, niż wartości parametrów geometrii dla stanu wzbudzonego. Więc w przypadku obliczeń zmian geometrii równowagowych, istotnych dla modelowania czynników FC i intensywności pasm, zachodzi częściowa kompensacja błędów poprawiająca dokładność tych przewidywań.

II.4.5. MODELOWANIA CZYNNIKÓW FRANCKA-CONDONA

Wielowymiarowe czynniki FC uwzględniają nie tylko wpływ zmian geometrii równowagowej cząsteczki na intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych, lecz także wpływ zmian częstości drgań oraz efektu Duszyńskiego, związanego z tzw. "wymieszaniem drgań normalnych". Modelowanie intensywności pasm w badanych widmach LIF przeprowadziłem^{H1,H3,H7} w oparciu o równania rekurencyjne do obliczeń wielowymiarowych czynników FC we współrzędnych kartezjańskich, wyprowadzone przez Doktorova³⁰,

z wykorzystaniem efektywnych algorytmów obliczeniowych, opracowanych przez Grunera³⁴ oraz Ruhoff'a^{35,36} i współpracowników. Algorytmy te zaimplementowałem wspólnie ze współpracownikami, z dr Katarzyną Pirowską, w postaci procedur programu Matlab, zastosowałem w publikacji [H1], a zastosowane w późniejszych pracach [H3,H7] zaprogramowane zostały w postaci procedur programu Scilab wspólnie z dr-em Sebastianem Leśniewskim. W przeprowadzonych modelowaniach uwzględniłem ponad 4000 stanów oscylacyjnych cząsteczki we wzbudzonym stanie elektronowym, wśród nich mieszczą się nadtony do v = 6 dla dwóch najważniejszych drgań tworzących długie progresje (253 cm⁻¹ i 418 cm⁻¹), oraz nadtony do v = 2 dla wszystkich pozostałych drgań płaszczyznowych.

Porównanie widm wymodelowanych na podstawie obliczeń TDDFT oraz CC2 z widmem doświadczalnym LIF pokazano na Rys.13. Pokazuje ono, że różnice intensywności, pomiędzy widmami wymodelowanymi w oparciu o wyniki obliczeń tą samą metodą kwantowo-chemiczną w różnych bazach funkcyjnych, są małe i wynoszą co najwyżej kilka punktów procentowych. Natomiast znaczne rozbieżności występują pomiędzy widmami wymodelowanymi w oparciu o wyniki obliczeń różnymi metodami kwantowo-chemicznymi, oraz pomiędzy widmami wymodelowanymi a widmem doświadczanym. We wszystkich wymodelowanych widmach dwa drgania (253 cm⁻¹ i 418 cm⁻¹) generują bardzo silne pasma i tworzą dwie główne progresje. Oprócz tego, występują kombinacje nadtonów tych drgań z innymi drganiami pełnosymetrycznymi, które razem z wiodącymi progresjami, generują bogatą strukturę badanego pasma elektronowego, obejmującą ponad sto pasm elektronowo-oscylacyjnych o umiarkowanych lub niskich intensywnościach. Znaczne zagęszczenie pasm występuje począwszy od około 500 cm⁻¹ powyżej przejścia adiabatycznego, a szczególnie duże zagęszczenie występuje w zakresie powyżej 1000 cm⁻¹.



Rys.13. [H7] Porównanie widm wymodelowanych w wielowymiarowym modelu czynników FC (MFC), w oparciu o obliczenia TDDFT oraz CC2, z doświadczalnym widmem LIF spectrum (na szaro zaznaczono pasma elektronowo oscylacyjne w widmie LIF związane z nadtonami drgań pozapłaszczyznowych lub nieprzypisane).

Rys.14. [H3] Porównanie widm wymodelowanych w wielowymiarowym modelu czynników FC (MFC) i w modelu jednowymiarowym, w oparciu o obliczenia metodami CIS oraz TDDFT.

Widma wymodelowane na podstawie obliczeń TDDFT wyraźniej kontrastuja z widmem doświadczalnym, niż te otrzymane na podstawie obliczeń CC2. W porównaniu z wartościami doświadczalnymi, intensywności przejść podstawowych są znacznie zaniżone w widmach TDDFT, co powoduje jeszcze intensywności wyraźniejszy zanik ich nadtonów, ze wzrostem oscylacyjnej liczby kwantowej (za wyjątkiem zawyżonych intensywności dla pasm związanych z udziałem drgania 418 cm⁻¹). Widma wymodelowane na podstawie obliczeń CC2 wykazują znacznie lepsza zgodność z widmem doświadczalnym, zarówno pod względem ogólnej dystrybucji intensywności w widmie, jak też intensywności poszczególnych pasm. Natomiast najgorsza zgodność z widmem doświadczalnym, wskutek



drastycznego niedoszacowania intensywności pasm wykazują widma wymodelowane na podstawi obliczeń metodą CIS dla stanu wzbudzonego i Hartree-Focka^{H2,H3} dla stanu S₀, których porównanie z widmami TDDFT pokazano na Rys. 14. Tak drastyczne zaniżenie intensywności w widmach HF-CIS wynika z drastycznego niedoszacowania zmian geometrii równowagowych na skutek wzbudzenia, wyznaczonych tymi metodami^{H1,H3}. To z kolei wynika z niewłaściwego modelowania własności wiązań wodorowych, związanego z nieuwzględnieniem korelacji elektronów w obu tych metodach, ograniczających się do obliczeń w modelu uśrednionego pola wszystkich oddziaływujących elektronów.

W celu uwypuklenia wpływu pozostałych czynników, poza parametrami przesunięcia, na obliczone czynniki FC i na dopasowane zmiany geometrii, wykonano także obliczenia w modelu jednowymiarowym, niezależnych od siebie, przesuniętych oscvlatorów harmonicznych (displaced harmonic oscillator DHO). Porównanie widm wymodelowanych w obu modelach (pokazane na Rys.14) wskazuje, że uwzględnienie oprócz parametrów przesunięcia, dodatkowo wpływu pominiętych czynników, powoduje jedynie nieznaczne równice wymodelowanych widm. W oparciu o model jednowymiarowy przeprowadzono także modelowanie rozkładów intensywności nadtonów i przejść kombinacyjnych w widmach doświadczalnych^{H2,H4,H5} na podstawie intensywności przejść podstawowych (Sekcja II.4.1). Przeprowadzone analizy i porównania wykazały, że w badanych widmach efekt Duszyńskiego odgrywa małą rolę, a różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w obydwu modelach czynników FC (jedno- i wielowymiarowym) są nieznaczne^{H3,H7}. Ponadto, wykonanie obliczeń w modelu jednowymiarowym ułatwiło przeprowadzenie analizy wzajemnego wpływu obserwowanych intensywności pasm i zmian geometrii^{H7}.

Efekt Duszyńskiego wynika z różnic pomiędzy drganiami normalnymi cząsteczki w obu stanach elektronowych, a ich zmiana w wyniku wzbudzenia elektronowego nazywana jest "wymieszaniem drgań" normalnych (*mode mixing*). Ilościową miarą wymieszania drgań pod wpływem wzbudzenia jest macierz Duszyńskiego, reprezentująca transformację pomiędzy wektorami drgań normalnych cząsteczki w obu stanach. Elementami tej macierzy są rzuty wektorów drgań normalnych cząsteczki w jednym stanie elektronowym na wektory

drgań w drugim stanie. Ponieważ wektory te, wyrażone we współrzędnych ważonych pierwiastkami z mas atomów, są unormowane i ortogonalne, macierz Duszyńskiego jest macierzą ortogonalną. Zatem kwadraty elementów macierzy Duszyńskiego są ścisłą ilościową miarą wymieszania drań normalnych i podobieństwa modów drgań cząsteczki w obu stanach elektronowych. Podobnie macierzą ortogonalną jest macierz transformacji współrzędnych normalnych obliczonych różnymi metodami chemii kwantowej dla cząsteczki w tym samym stanie elektronowym. Na Rys. 15 przedstawiono w postaci graficznej macierze Duszyńskiego obliczone metodami Hartree-Focka i CIS oraz FDT i TD-DFT, a także macierze transformacji wektorów drgań normalnych obliczonych dla stanu podstawowego metodami Hartree-Focka i DFT, oraz dla stanu wzbudzonego, metodami CIS i TDDFT. W macierzach pokazanych na Rys. 15, wiesze i kolumny o numerach od 1 do 31 oznaczają drgania pełnosymetryczne, natomiast 14 pozostałych oznacza drgania pozapłaszczyznowe.



Rys.15. [H3] Mapy wartości bezwzględnych elementów macierzy Duszyńskiego (po lewej) oraz macierzy transformacji drgań normalnych: dla stanu podstawowego obliczonych metodami Hartree-Focka i DFT(B3LYP), oraz dla stanu wzbudzonego obliczonych metodami CIS i TD-DFT(B3LYP).

Silne wymieszanie drgań pod wpływem wzbudzenia elektronowego przewidywane jest przez obie grupy metod w prawie rozseparowanych blokach drgań pełnosymetrycznych: a) w zakresie średnich częstości (drgania o numerach 9-24 i częstościach w zakresie 1000-2000 cm⁻¹); b) w bloku drgań rozciągających C–H; oraz c) w dwuwymiarowym bloku drgań rozciągających N–H. Ponadto silne wymieszanie drgań obejmuje praktycznie wszystkie drgania pozapłaszczyznowe. Niektóre drgania rzutują się na dwa lub trzy drgania drugiego

stanu z prawie równymi udziałami (kwadratami wartości rzutów), dla tych drgań jednoznaczne ustalenie ich odpowiedników w drugim stanie jest niemożliwe. Jednak prawie wszystkie pasma o dużej intensywności związane są z drganiami płaszczyznowymi o częstościach poniżej 1000 cm⁻¹ lub są ich nadtonami, lub złożeniami. W małym stopniu ulegają one efektowi Duszyńskiego, co zostało potwierdzone zarówno na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, jak też poprzez analizę intensywności^{H2,H4,H5} w widmach doświadczalnych (Sekcja II.4.1). Ponadto ich identyfikacja jest niewątpliwa i dodatkowo potwierdzona przez badania przesunięć izotopowych^{H4,H5} (z wyjątkiem drgania 7S). Dlatego też intensywności przejść podstawowych o niskich częstościach niosą większość informacji o zmianach geometrii cząsteczki, w małym stopniu zakłóconych przez efekt Duszyńskiego.

Pod względem formalnym, transformacja wektorów drgań normalnych obliczonych różnymi metodami kwantowo-chemicznymi jest analogiczna do transformacji opisanej macierzą Duszyńskiego. Obliczone wektory drgań są wynikiem jednoczesnej diagonalizacji macierzy hessianu i macierzy operatora energii kinetycznej. Wektory drgań normalnych różnią się, a macierze obu tych transformacji nie są macierzami jednostkowymi, czyli transformacje te nie są identycznościowe, ponieważ przy niezmienionej postaci macierzy operatora energii kinetycznej, zmianie ulega macierz hessianu. Różnice dotyczące hessianów dwóch różnych stanów elektronowych opisują rzeczywiste zjawisko fizyczne, związane ze zmianami stałych siłowych wiązań, spowodowane wzbudzeniem elektronowym. Zaś istotna fizyczna różnica pomiędzy tymi przypadkami polega na tym, że różne hessiany obliczone dla cząsteczki w tym samym stanie elektronowym, dwiema metodami kwantowochemicznymi, wynikają z różnic dotyczących teoretycznego opisu tego samego fizycznego stanu cząsteczki. Jednak w obu przypadkach macierze transformacji są ortogonalne i stanowią ilościowa miare podobieństwa wektorów drgań normalnych, których transformacje opisuja. Można zatem stwierdzić, że transformacja wektorów drgań normalnych obliczonych różnymi metodami kwantowo-chemicznymi opisuje w pewnym sensie efekt wymieszania drgań normalnych pomiędzy metodami kwantowo chemicznymi.

Macierze transformacji pomiędzy wektorami drgań obliczonymi różnymi metodami kwantowo-chemicznymi przyjmują podobną postać blokowo-diagonalną do macierzy Duszyńskiego. Dosyć dobra zgodność obliczonych wektorów drgań normalnych występuje pomiędzy wynikami uzyskanymi dla cząsteczki w stanie podstawowym metodami HF i DFT(B3LYP). Natomiast znaczne różnice występują pomiędzy drganiami obliczonymi metodą CIS a pozostałymi metodami we wzbudzonym stanie elektronowym cząsteczki. Występują one w prawie rozseparowanych blokach drgań pełnosymetrycznych: w zakresie średnich częstości, w bloku drgań rozciągających C-H; oraz w dwuwymiarowym bloku drgań rozciągających N-H. Ponadto silne wymieszanie drgań obejmuje praktycznie wszystkie drgania pozapłaszczyznowe. Znaczne rozbieżności pomiedzy wektorami drgań obliczonymi metodą CIS i metodą TD-DFT mogłyby utrudniać jednoznaczną identyfikację drgań aktywnych w widmie w zakresie średnich częstości. Na szczęście oscylacje obliczone metodami DFT lub TDDFT i CC2 wykazują zauważalnie lepszą zgodność dla tego samego stanu elektronowego cząsteczki i pozwalają na jednoznaczną identyfikację drgań aktywnych w widmie LIF. Ponadto, prawie wszystkie pasma o dużej intensywności występują w zakresie poniżej 1000 cm⁻¹ albo są nadtonami lub złożeniami. W małym stopniu ulegają one efektowi Duszyńskiego, co zostało potwierdzone zarówno przez modelowania czynników FC na podstawie wyników obliczeń kwantowochemicznych^{H3,H7} (Sekcja II.4.5), jak też poprzez analize danych doświadczalnych^{H2} (Sekcja II.4.1). Ponadto ich identyfikacja jest niewątpliwa i dodatkowo potwierdzona przez badania przesunięć izotopowych. Dlatego też intensywności przejść podstawowych o niskich częstościach niosą większość informacji o zmianach geometrii czasteczki, w małym stopniu zakłóconych przez efekt Duszyńskiego.

II.4.6. MODELOWANIA ZMIAN GEOMETRII RÓWNOWAGOWEJ NA PODSTAWIE DOŚWIADCZALNYCH INTENSYWNOŚCI PASM W WIDMACH LIF

Dopasowanie czynników Francka-Condona, do uzyskania zgodności z doświadczalnymi intensywnościami pasm elektronowo-oscylacyjnych

Ponieważ ustaliłem, że niedoszacowanie wymodelowanych intensywności pasm wynika ze zbyt małych wartości zmian geometrii, obliczonych metodami chemii kwantowej, przeprowadziłem dopasowania parametrów przesunięcia we współrzędnych normalnych, do uzyskania optymalnej zgodności z doświadczalnymi intensywnościami pasm^{H3,H7}. Przebieg modelowania zmian geometrii poprzez dopasowanie zredukowanych parametrów przesunięcia przedstawiono na Rys. 16. Dopasowania czynników FC wykonałem iteracyjnie, metoda najmniejszych kwadratów, poprzez optymalizacje wartości zredukowanych parametrów przesunięcia dla wybranych, najważniejszych drgań normalnych, dla których danych doświadczalnych to umożliwiała. ilość wiarygodnych Algorytmy, które zaimplementowałem wspólnie z dr-em Sebastianem Leśniewskim, w postaci procedur programu Scilab, zastosowałem w publikacji [H3] i [H7].



Rys.16. Schemat modelownia zmian geometrii poprzez optymalizację parametrów przesunięcia i czynników FC, do uzyskania zgodności z doświadczalnymi intensywnościami pasm.

W ostatecznej wersji^{H7}, dopasowanie objęło parametry przesunięcia dla 7-miu drgań pełnosymetrycznych o częstościach poniżej 900 cm⁻¹. Natomiast dla pozostałych 24-ech drgań płaszczyznowych, wartości parametrów przesunięcia wynikające z obliczeń kwantowochemicznych, pozostawiono bez zmian z dwóch powodów. Po pierwsze, dla tego, że nawet małe wartości parametrów przesunięcia w tych 24-ech współrzędnych normalnych mogą zawierać istotne, chociaż rozproszone informacje o zmianach geometrii, pomimo, że nie udało się ich zweryfikować doświadczalnie. Po drugie, ponieważ mogą one pełnić ważną funkcję, dla kompensacji błędów^{H7} spowodowanych użyciem współrzędnych kartezjańskich, zamiast krzywoliniowych współrzędnych wewnętrznych w modelowaniach zmian geometrii na podstawie dopasowania czynników FC. Podobnie jak w opisanych powyżej obliczeniach czynników FC, w modelowaniach zmian geometrii uwzględniłem ponad 4000 stanów oscylacyjnych cząsteczki we wzbudzonym stanie elektronowym. Optymalizacji poddano parametry przesunięcia tylko takich oscylacji, które można wyznaczyć na podstawie przynajmniej kilku pasm spełniających powyższe kryteria. Na Rys. 17 pokazano widma wymodelowane^{H7}, na podstawie wyselekcjonowanych w ten sposób pasm (oznaczonych symbolem ○).



Rys.17 [H7] Widma wymodelowane poprzez dopasowanie wartości zredukowanych parametrów przesunięcia w wielowymiarowym modelu czynników FC (MFC), do uzyskania zgodności z doświadczalnymi intensywnosćiami pasm w widmie LIF (widma górne), z pomocą drgań normalnych obliczonych metodami TDDFT oraz CC2.

Odwrotne modelowanie Francka-Condona: obliczanie zmian geometrii równowagowych, na podstawie doświadczalnie wyznaczonych wartości parametrów przesunięcia

Dysponując wartościami zredukowanych parametrów przesunięcia Δ_i , zoptymalizowanymi w wielowymiarowym modelu czynników Francka-Condona (MFC), obliczono składowe wektora zmian geometrii we współrzędnych normalnych. Na ich podstawie obliczono różnice geometrii równowagowych we współrzędnych kartezjańskich, a następnie obliczono zmiany długości wiązań i kątów walencyjnych w cząsteczce.

związki i Najłatwiej prześledzić podać ilościowe zależności pomiędzy intensywnościami pasm a parametrami przesunięcia i zmianami geometrii w modelu 1-wymiarowym (oznaczonym jako model Δ -FC), ponieważ zachowują one swój sens fizyczny, a w analizowanym przypadku zachowują one także dominujący wpływ na wartości czynników FC i intensywności pasm, również w modelu MFC. W modelu tym zmiana geometrii równowagowej pod wpływem wzbudzenia elektronowego, w każdej współrzędnej normalnej Q_i opisana jest w modelu przesuniętego oscylatora harmonicznego (*displaced* harmonic oscillator DHO) za pomocą zredukowanego parametru przesunięcia Δ_i . Ponadto zakłada się, że współrzędne i częstości oscylacji poszczególnych drgań nie ulegają zmianie pod wpływem wzbudzenia (nie różnią się dla cząsteczki w obu stanach elektronowych). Interpretacja w oparciu o ten model jest uzasadniona, ponieważ odstępstwa od niego spowodowane wpływem zmian częstości oscylacji i efektu Duszyńskiego na intensywności pasm w badanym widmie, są bardzo nieznaczne. Wykazano to zarówno na podstawie analizy intensywności w widmie doświadczalnym^{H2} (Sekcja II.4.1), też jak poprzez obliczenia czynników FC^{H3,H7} na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych (Sekcja II.4.5).

W modelu 1-wymiarowym Δ -FC, względne natężenie pasma $I(v_i {}_0^{\nu})$, tzn. natężenie podzielone przez natężenie przejścia adiabatycznego 0-0, dla wzbudzenia *v*-tego nadtonu *i*-tego drgania normalnego v_i , przyjmuje najprostszą formę, daną równaniem (8).

$$I(v_i {\stackrel{\nu}{}}_0) = \frac{\Delta_i^{2\nu}}{\nu!}$$
(8)

W równaniu tym Δ_i jest zredukowanym parametrem przesunięcia dla *i*-tego drgania normalnego (w *i*-tej współrzędnej normalnej) i jest on równy pierwiastkowi kwadratowemu parametru Huanga-Rhysa (w modelu DHO). Parametry Δ_i mają zasadnicze znaczenie dla wielkości czynników FC i intensywności pasm. Zachowują one swoje fizyczne znaczenie również w modelu MFC, chociaż ich wpływ na natężenia pasm jest uwikłany w skomplikowane równania rekurencyjne³³⁻³⁶, obejmujące dodatkowo macierze diagonalne zawierające częstości drgań normalnych cząsteczki w stanie podstawowym i wzbudzonym, oraz macierz Duszyńskiego dla tego przejścia elektronowego. Ponadto, model MFC redukuje się do modelu Δ -FC, jeżeli częstości drgań normalnych pozostają niezmienione w obu stanach elektronowych, a macierz Duszyńskiego jest równa macierzy jednostkowej. Natężenia pasm dla złożonych przejść kombinacyjnych są dane w postaci iloczynu odpowiednich wyrażeń opisanych równaniem (8), dla wzbudzeń wszystkich drgań normalnych uczestniczących w danym wzbudzeniu kombinacyjnym.

Zredukowany parametr przesunięcia jest związany równaniem (9) z różnicami geometrii równowagowych obu stanów elektronowych, a występujący w tym równaniu $\sqrt{\mu_i v_i}$ można zastąpić przez $\sqrt[4]{\mu_i k_i}$, znany z teorii kwantowego oscylatora harmonicznego.

$$\Delta_{i} = \sqrt{\frac{2\pi^{2} v_{i}}{hc}} D_{\text{ex, }i}^{\text{MW}} = \sqrt{\frac{2\pi^{2} \mu_{i} v_{i}}{hc}} D_{\text{ex, }i}^{\text{Cart}}$$
(9)

W równaniu tym parametr $D_{\text{ex, }i}^{\text{Cart}}$ jest *i*-tą składową wektora zmian geometrii \vec{D} we współrzędnej normalnej Q_i , dla cząsteczki we wzbudzonym stanie elektronowym, wyrażonej za pomocą kartezjańskich wychyleń atomów z położeń równowagi Δx_k , dla k = 1,...,3N. Natomiast parametr $D_{\text{ex, }i}^{\text{MW}}$ jest składową wektora \vec{D} we współrzędnej Q_i , wyrażonej za pomocą wychyleń atomów z położeń równowagi, $\xi_k = x_k \sqrt{m_k}$, ważonych pierwiastkami z mas atomowych odpowiednich atomów i unormowanych do jedności.

Najwygodniej jest obliczyć parametry $D_{ex, i}^{MW}$, stosując transformację macierzową (10), w której $M^{\frac{1}{2}}$ jest diagonalna macierzą o wymiarze $3N \times 3N$, zawierającą pierwiastki z mas atomowych. a macierz \mathbf{L}^{MW} zawiera normowane do jedności i zapisane kolumnowo wektory drgań normalnych, we współrzędnych ważonych masowo.

$$\vec{D}_{\rm ex}^{\rm MW} = \mathbf{L}_{\rm ex}^{\rm MW, T} \left(\vec{\xi}_{\rm ex}^{\rm eq} - \vec{\xi}_{\rm gr}^{\rm eq} \right) = \mathbf{L}_{\rm ex}^{\rm MW, T} M^{\frac{1}{2}} \left(\vec{x}_{\rm ex}^{\rm eq} - \vec{x}_{\rm gr}^{\rm eq} \right)$$
(10)

Przekształcając równanie (10) otrzymano równanie macierzowe (11).

$$\Delta \vec{x}^{\rm eq} = \vec{x}_{\rm ex}^{\rm eq} - \vec{x}_{\rm gr}^{\rm eq} = M^{-1/2} \mathbf{L}_{\rm ex}^{\rm MW} \vec{D}_{\rm ex}^{\rm MW}$$
(11)

Aby obliczyć zmiany geometrii równowagowej we współrzędnych kartezjańskich na podstawie danych doświadczalnych, do równania (11) podstawiono wektor o składowych $D_{\text{ex, i}}^{\text{MW}}$, obliczonych przez przekształcenie równania (9).

Zmiany geometrii równowagowych cząsteczki, spowodowane wzbudzeniem, wymodelowane na podstawie doświadczalnych intensywności pasm w widmie LIF

Największa zmiana geometrii równowagowej polega na skróceniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Na podstawie przeprowadzonych badań ustaliłem, że najbardziej wiarygodnym oszacowaniem wielkości tej zmiany jest skrócenie odległości aminowego atomu wodoru od atomu tlenu o $\Delta R(O \cdots H) = -31 \text{ pm } \pm 1.5 \text{ pm}^{H7}$. Wartość tę ustalono na podstawie dopasowania czynników Francka-Condona do intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych w widmie LIF, z wykorzystaniem drgań normalnych obliczonych metodą CC2 (FC fit: LIF+CC2^{H7}). Wielkość tą wyznaczono w wielowymiarowym modelu czynników Francka-Condona (MFC), z uwzględnieniem rozrzutu wyników spowodowanych wykonaniem obliczeń w serii baz funkcyjnych oraz błędów pomiaru intensywności doświadczalnych. Natomiast dopasowania przeprowadzone z wykorzystaniem obliczeń DFT i TD-DFT^{H3,H7} (FC fit: LIF+DFT) dały wartości w zakresie –(29-32) pm.

<u>Uzyskanie powyższej zgodności wyników jest istotnym osiągnięciem modelowania</u> <u>zmian geometrii poprzez dopasowanie czynników FC do doświadczalnych intensywności</u> <u>pasm w widmie LIF, z wykorzystaniem drgań normalnych, obliczonych dwiema wysokiej</u> <u>klasy metodami chemii kwantowej. Jest ono szczególnie warte odnotowania, w porównaniu</u> <u>do zmian geometrii obliczonych różnymi metodami chemii kwantowej, które są nie tylko</u> <u>wyraźnie niedoszacowane, lecz także wykazywały bardzo duże rozbieżności.</u> Wartości te, dla skrócenia odległości O…H, kształtowały się w granicach od –14.6 pm^{H3} w metodach HF i CIS, poprzez –22.6 pm²¹ w DFT(B3LYP) i TDDFT/cc-pVDZ, oraz –(19.1-19.8) pm^{H6} w tych samych metodach lecz w bazach cc-pVTZ i aug-cc-pVXZ(X=D,T), aż do –(27.3-28.6) pm^{H6} metodzie CC2, w bazach cc-pVXZ(X=D,T) i aug-cc-pVXZ(X=D,T).

Rys. 18. [H7] Zmiany długości wiązania O…H ustalone na podstawie dopasowania czynników FC do danych doświadczalnych (FC fit: LIF+TDDFT i FC fit: LIF+CC2), oraz na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych [H7].

Porównanie zmian długości wiązania wodorowego O…H, obliczometodami kwantowo-chemicznvch nymi^{H6}, oraz wyników modelowań przez dopasowanie czynników Francka-Condona^{H7}, w modelu 1-wymiarowym i wielowymiarowym: (FC fit: LIF+CC2, FC fit: LIF+DFT), z użyciem serii baz funkcyjnych pokazano na Rys. 18. Rozbieżności zmian odległości O····H, spowodowane użyciem różnych baz funkcyjnych, przy wykorzystaniu tej samej metody chemii kwantowej, jest wielkości 3-4 pm (symbole dla TDDFT i • CC2 na Rys. 18). Natomiast, rozbieżności pomiędzy



wynikami dopasowania czynników FC do danych doświadczalnych, występuje tylko nieznaczny rozrzut, nie przekraczający 1 pm, a po wykluczeniu wyników wymodelowanych z użyciem bazy cc-pVDZ, jest wielkości kilku dziesiątych pikometra.

Skrócenie wiązania wodorowego wymusza zbliżenie podstawników i deformacje kątów walencyjnych, manifestujące się poprzez występowanie w widmie LIF progresji drgań wahadłowych podstawników, z pewnym udziałem ich deformacji. Najbardziej wiarygodne wartości zmian geometrii daje modelowanie FC fit: LIF+CC2^{H7}. Wyniki uzyskane w tym modelu z użyciem bazy aug-cc-pVTZ pokazane na Rys.19, Natomiast pełne zestawienia tych parametrów zawarte w pracy [H7], wskazują że wyniki analogicznego modelowania z bazą cc-pVQZ nie różnią się znacząco.

Rys.19. Różnice geometrii równowagowych cząsteczki pomiędzy stanami S₀ i S₁ na podstawie dopasowania parametrów do przesuniecia danych doświadczalnych w modelu wielowymiarowym FC-fit: LIF+CC2, z wykorzystaniem drgań normalnych obliczonych metoda CC2/aug-cc-pVTZ[H7]: a) zmiany długości wiązań[pm], b) zmiany kątów walencyjnych.



Zmiany geometrii w modelu

FC fit: LIF+TDDFT^{H7}, pokazane na Rys.20 są zbliżone do wyników FC fit: LIF+CC2, chociaż na ogół zauważalnie mniejsze, a różnice nie przekraczają 1 pm dla zmian długości wiązań i 1° dla kątów walencyjnych. Należy odnotować, że rozbieżności pomiędzy wynikami modelowań FC fit: LIF+CC2^{H7} i FC fit: LIF+TDDFT^{H7} są znacząco mniejsze, niż dochodzące do 2 pm dla zmian długości wiązań walencyjnych i 2° dla kątów walencyjnych^{H6}rozbieżności pomiędzy zmianami geometrii obliczonymi tylko na podstawie optymalizacji geometrii tymi

metodami chemii kwantowej.

Rys.20. Różnice geometrii równowagowych cząsteczki pomiędzy stanami S₀ i S₁ na podstawie dopasowania parametrów przesunięcia do danych doświadczalnych modelu w MFC, FC-fit: LIF+TDDFT, z wykorzystaniem drgań normalnych obliczonych metodą TDDFT/aug-cc-pVTZ[H7]: a) zmiany długości wiązań [pm] b)zmiany kątów walencyjnych.

Zgodnie z wynikami



modelowania FC fit: LIF+CC2^{H7}, największa deformacja polega na zmniejszeniu kąta C₂–C₁– N o około 7,5°, a pozostałe deformacje o wielkościach 3°-5° dotyczą kątów walencyjnych w pierścieniu aromatycznym^{H3,H7}, kąta C₁–N–H z udziałem atomu wodoru uczestniczącego w wiązaniu wodorowym oraz kąta C₃–C₂–(COOH). Oprócz tego, pod wpływem wzbudzenia zachodzi wydłużenie wiązania N–H, uczestniczącego w wiązaniu wodorowym, o około 5 pm, oraz zmiany alternacji wiązań w układzie π -elektronowym. Zmiany te polegają przede wszystkim na dochodzącym do 5 pm wydłużeniu wiązań C₁–C₂, C₃–C₄ i C₅–C₆ w pierścieniu aromatycznym, oraz wiązania C=O w grupie karboksylowej o niespełna 4 pm. Natomiast znacznemu skróceniu, o około 3 pm, ulega wiązanie C–C łączące grupę karboksylową z pierścieniem, wskazując na znaczne wzmocnienie sprzężenia π -elektronowego grupy karboksylowej z pierścieniem aromatycznym. Rozważania geometryczne prowadzą do wniosku, ze skrócenie wiązania wodorowego jest możliwe głównie dzięki deformacjom kątów walencyjnych, prowadzących do zbliżenia podstawników ku sobie. Przede wszystkim, zmniejszenie kąta C_2 – C_1 –N daje około 40-50% wkładu do skrócenia odległości O…H i prawie cały wkład do zbliżenia atomów tlenu i azotu. Następne 35-40% skrócenia odległości O…H należy przypisać zmniejszeniu kąta C_1 –N–H.

Geometria cząsteczki w stanie wzbudzonym wymodelowana na podstawie intensywności doświadczalnych

Zmiany geometrii wyznaczone poprzez dopasowanie czynników FC do intensywności pasm w widmach LIF, można także wykorzystać do wyznaczenia parametrów geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, ponieważ geometria stanu podstawowego jest znana z dobrą dokładnością, zarówno na podstawie badań doświadczalnych, jak też obliczeń różnymi metodami chemii kwantowej, dla których zgodność pomiędzy różnymi metodami jest znacznie lepsza niż dla stanu wzbudzonego.

Ze względu na poziom zaawansowania i dokładność użytej metody ab initio, za najbardziej miarodajne uznać należy obliczenia metoda sprzężonych klasterów CC2, ponadto lepszą zgodność jej wyników w odniesieniu do geometrii stanu wzbudzonego potwierdzają także wyniki obliczeń czynników FC i modelowania intensywności pasm^{H7} (Sekcja II.4.5). Jako najdokładniejsze oszacowanie geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym S1 należy przyjąć geometrię pokazaną na Rys. 21. Wyznaczono ją na podstawie modelowania zmian geometrii poprzez dopasowanie czynników FC do intensywności w widmach LIF, w modelu wielowymiarowym, przeprowadzone z pomocą drgań normalnych obliczonych metodą CC2 (FC fit: LIF+CC2/cc-pVQZ)^{H7}, oraz w oparciu o geometrię cząsteczki w stanie podstawowym, obliczoną metodą CC2/cc-pVQZ^{H6}. Taki wybór jest uzasadniony, ponieważ dowiedziono w literaturze, że dla molekuł w stanach zamknietopowłokowych, odchylenia mniejsze niż 0.1 pm od granicy bazy zupełnej (complete basis set limit, CBS limit) dla obliczonych długości wiązań, uzyskuje się metodą MP2 w bazie aug-cc-pVTZ, a metodą CCSD(T) w bazie cc-pVQZ⁴⁰. Uznaje się, że metoda CC2 daje wyniki o lepszej dokładności niż MP2, oraz porównywalne a w niektórych aspektach lepsze niż CCSD^{31,32}. Przyjąć zatem należy, że jej wymagania dotyczące jakości i rozmiaru baz funkcyjnych, są zbliżone do wyżej wymienionych. Ponadto wyniki obliczeń CC2/aug-ccpVTZ i CC2/cc-pVQZ^{H6} cechują się bardzo dobrą zgodnością pomiędzy sobą, podobnie jak wyniki modelowań zmian geometrii poprzez dopasowanie czynników FC do widm LIF przeprowadzone w oparciu o drgania normalne obliczone tymi metodami^{H7}.

Rys.21. Geometria równowagowa cząsteczki kwasu antranilowego w stanie wzbudzonym S₁, wyznaczona jako suma geometrii stanu podstawowego[H6] (CC2/cpVQZ) i zmian geometrii przy wzbudzeniu (FC fit:LIF+CC2 [H7]): a) długości wiązań [Å], b) kąty walencyjne.

W stanie wzbudzonym S_1 , wiązanie wodorowe jest znacznie mocniejsze, niż w podstawowym stanie elektronowym^{H6}. Zgodnie z wynikami modelowań FC-fit:



LIF+CC2 odległość O···H ulega skróceniu do 1.60 \pm 0.015 Å^{H7}, co wskazuje na występowanie dosyć silnego wiązania wodorowego, szczególnie zważywszy na trudność zbliżenia grup COOH i NH₂, wynikającą ze znacznej sztywności szkieletu cząsteczki. Jest ono zatem znacznie krótsze, niż w stanie podstawowym (S₀: 1.91 Å CC2), a ponadto wartość 1.60 Å (S₁:

CC2+FC fit), wyznaczona w oparciu o wyniki doświadczalne jest zauważalnie mniejsza, niż wartość uzyskana poprzez optymalizację geometrii stanu wzbudzonego metodą CC2 (1.64 Å)^{H6}.

Dosyć silne wiązanie wodorowe powoduje znaczną asymetrię grupy aminowej, w której kąt C–N–H z udziałem wolnego atomu wodoru jest większy o ponad 6.7°, od analogicznego kąta z udziałem atomu wodoru uczestniczącego w wiązaniu wodorowym, a różnica obu kątów C–C–N wynosi 8°. Ponadto, długość wiązania N–H uczestniczącego w wiązaniu wodorowym jest znacząco większa, o około 4.5 pm, niż wolnego wiązania N–H. Natomiast różnica obu kątów C–C–(COOH) charakteryzujących położenie grupy karboksylowej względem pierścienia aromatycznego, która w stanie podstawowym była zaniedbywalnie mała, wynosi w stanie wzbudzonym 3.6°.

Alternacja wiązań w układzie π -elektronowym jest zbliżona do wyników obliczonych metodą CC2. W stanie wzbudzonym S_1 sprzężenie π -elektronowe grupy karboksylowej z pierścieniem aromatycznym jest znacznie silniejsze, niż w stanie podstawowym. Świadczy o tym przede wszystkim znaczne skrócenie i wzmocnienie wiązania C-COOH, którego długość wynosząca 1.43 Å (bez zmian względem wyników CC2^{H6}) i jest praktycznie taka sama jak długość wiązań C_3 – C_4 i C_5 – C_6 w pierścieniu aromatycznym w stanie wzbudzonym. W pierścieniu aromatycznym największą długość 1.47 Å (zgodnie z dopasowaniem FC fit: LIF+CC2) osiąga wiązanie C_1 - C_2 . Tak znaczna alternacja wiązań w układzie π -elektronowym świadczy o silnej hiperkoniugacji, którą można interpretować jako znaczny udział struktury rezonansowej, w której wiązanie pomiędzy grupą karboksylową a pierścieniem występuje wiązanie podwójne, natomiast wiązanie C1-C2 w pierścieniu aromatycznym jest wiązaniem pojedynczym, oprócz tego zauważalnemu osłabieniu ulegają także wiązania C₃-C₄ i C₅-C₆. Znaczące zmiany dotyczą osłabienia i wydłużenia wiązania C=O do 1.27 Å, co związane jest po części ze sprzężeniem grupy COOH pierścieniem aromatycznym, a po części wytworzeniem silnego wiązania wodorowego pomiędzy atomem tlenu, a grupą aminową.

II.4.7. ANALIZA KOMPLETNOŚCI ORAZ DOKŁADNOŚCI MODELOWANIA

Wkład poszczególnych oscylacji oraz kompletność modelowania zmian geometrii równowagowych cząsteczki

Aby ocenić wkład zmian geometrii w poszczególnych współrzędnych normalnych do całkowitych zmian geometrii równowagowej, przeanalizowałem wzajemną zależność zredukowanych parametrów przesunięcia Δ_i i parametrów przesunięcia dla drgań normalnych wyrażonych we współrzędnych kartezjańskich D_i^{Cart} lub ważonych D_i^{MW} , oraz intensywności przejść podstawowych, w modelu 1-wymiarowym (DHO) czynników FC. Podejście takie jest wystarczające, ponieważ wpływ czynników nie uwzględnionych w tym modelu na intensywności pasm w badanym widmie jest zaniedbywalnie mały. Przekształcenie równań (8) i (9) prowadzi do kwadratowej zależności intensywności przejść podstawowych (dla $v = 0 \rightarrow 1$), od parametrów przesunięcia Δ_i , danej równaniem (12).

$$I(v_{i\ 0}^{\ 1}) = \Delta_{i}^{2} = \frac{2\pi^{2}}{hc} v_{i} D_{\text{ex, }i}^{\text{MW}^{2}} = \frac{2\pi^{2}}{hc} \mu_{i} v_{i} D_{\text{ex, }i}^{\text{Cart}^{2}}$$
(12)

Współczynnik proporcjonalności $\mu_i v_i$ zwiększa wpływ zmian geometrii we współrzędnych normalnych związanych z drganiami o wysokiej częstości i dużej masie zredukowanej na intensywności odpowiadających im przejść podstawowych. Dominujący wpływ ma wzrost częstości, w granicach od około 250 cm⁻¹ do ponad 3500 cm⁻¹ (dla płaszczyznowych drgań cząsteczki kwasu antranilowego). Jest on w pewnym stopniu osłabiony przez spadek masy zredukowanej drgań, od wartości około 4-7 unitów dla drgań

o niskich częstościach (poniżej około 900 cm⁻¹), do 1 unita dla wysokoczęstościowych drgań rozciągających z udziałem atomów wodoru.

Przekształcenie równania (12) umożliwia obliczenie wartości bezwzględnej zmiany geometrii dla danej współrzędnej normalnej, we współrzędnych kartezjańskich (13).

$$\left| D_{\text{ex }i}^{\text{Cart}} \right| = \sqrt{\frac{hc}{2\pi^2}} \frac{I(v_i^{-1})}{\mu_i v_i}$$
(13)

Zależność od pierwiastka kwadratowego w równaniu (13) powoduje, że błąd względny parametrów przesunięcia we współrzędnych kartezjańskich jest o połowę mniejszy, niż błąd względny pomiarów doświadczalnej intensywności pasm.

Wagę zmian geometrii dla poszczególnych współrzędnych normalnych objętych procedurą dopasowania czynników FC, można przedstawić ilościowo, analizując kwadraty elementów wektora zmian geometrii $(D_i^{Cart})^2$. Jest tak, ponieważ są one addytywne a ich suma jest niezmiennicza względem ortogonalnych transformacji współrzędnych normalnych i jest równa kwadratowi jego długości.

Suma kwadratów elementów wektora D_i^{Cart} , które poddano dopasowaniu czynników FC oznaczono jako kwadrat długości (normy) wektora $\vec{D}_{exFCfit}^{\text{Cart}}$, podzielona przez kwadrat normy całego wektora D_i^{Cart} wyraża się równaniem (14). W równaniu tym zamiast kwadratów poszczególnych elementów można podstawić doświadczalną intensywność przejść podstawowych $v_i=0\rightarrow 1$, podzieloną przez iloczyn masy zredukowanej i częstości.

$$\frac{\left\|\vec{D}_{\text{ex FCfit}}^{\text{Cart}}\right\|^{2}}{\left\|\vec{D}_{\text{ex Total}}^{\text{Cart}}\right\|^{2}} = \frac{\sum_{i=FC\,fit} \left(D_{\text{ex}\,i}^{\text{Cart}}\right)^{2}}{\sum_{j} \left(D_{\text{ex}\,j}^{\text{Cart}}\right)^{2}} = \frac{\sum_{i=FC\,fit} \frac{I(v_{i}\,0)}{\mu_{i}v_{i}}}{\sum_{j} \frac{I(v_{j}\,0)}{\mu_{j}v_{j}}}$$
(14)

1.

Procentowe udziały kwadratów zredukowanych parametrów przesunięcia Δ_i dla poszczególnych współrzędnych normalnych, w całkowitej sumie ich kwadratów (oznaczone jako Δ lub \blacktriangle), oraz analogiczne udziały kwadratów elementów D_i^{Cart} (oznaczone jako \circ lub \bullet), w ich całkowitej sumie kwadratów pokazano na Rys.22.

Rys.22. [H7] Udziały kwadratów parametrów przesunięcia Δ_i i kwadratów przesunięć kartezjańskich w znormalizowanych do jedności (do 100%) odpowiednio: sumarycznej intensywności przejść podstawowych i kwadracie całkowitych zmian geometrii. Oznaczenia: wyniki *ab intio*: Δ,0; dopasowania FC-fit: ▲,●). Zielony prostokąt obejmuje drgania podlegające dopasowaniu parametrów przesunięcia.

Na Rys.22 prześledzić można wpływ czynnika $1/\mu_i v_i$ w Równaniu (14), który powoduje, że wkład oscylacji



o niskich częstościach (>500 cm⁻¹ i typowych masach zredukowanych $\mu_i = 3-4$ unity) do sumy kwadratów zmian geometrii kartezjańskiej, jest wyraźnie większy, niż ich wkład do sumy kwadratów zredukowanych parametrów przesunięcia. Natomiast dla drgań o wyższych częstościach na ogół występuje efekt przeciwny. Ten drugi przypadek występuje także dla drgania 417 cm⁻¹, ze względu na jego bardzo dużą masę zredukowaną (około 7 unitów), której dorównuje tylko masa zredukowana dla drgania karbonylowego (1686 cm⁻¹).

Siedem parametrów przesunięcia podlegających optymalizacji^{H7} (objęte zielonym prostokątem na Rys. 22, dla oscylacji o częstościach poniżej 900 cm⁻¹, z pominięciem drgania 459 cm⁻¹ o zerowym parametrze przesunięcia), reprezentuje ponad 80% sumy kwadratów kartezjańskich zmian geometrii, a długość wektora \vec{D}_{exFCht}^{Cart} złożonego z tych składowych, stanowi ponad 0.9 całkowitej długości wektora zmian geometrii \vec{D}_{exTot}^{Cart} . Zatem 7 spośród 31 składowych (liczba drgań pełnosymetrycznych) tego wektora wnosi dominujący wkład do całkowitych zmian geometrii równowagowych cząsteczki. Ponadto sumaryczny wkład zaledwie 3 najważniejszych współrzędnych normalnych (dla drgań 256 cm⁻¹, 364 cm⁻¹ i 417 cm⁻¹), stanowi około 65% sumy kwadratów zmian geometrii, a długość wektora złożonego z tych składowych stanowi około 0.8 długości całkowitych zmian geometrii.

Obliczenia dystrybucji energii potencjalnej (*potential energy distribution* PED) wskazują, że drgania mające największy udział w zmianach geometrii, odpowiadają głównie wahadłowym wychyleniom podstawników jako całości, z pewnym udziałem deformacji zginających w obrębie podstawników^{H4,H7}. Analiza PED dla drgania 256 cm⁻¹ wykazuje 55% owy udział ruchu wahadłowego grupy COOH i 20%-owy udział zginania kąta C–C=O, a dla drgania 364 cm⁻¹: 40%-owy udział ruchu wahadłowego grupy NH₂ względem pierścienia aromatycznego. Przy innym wyborze współrzędnych wewnętrznych użytych do obliczeń dystrybucji energii potencjalnej (*potential energy distribution* PED), te dwa pierwsze drgania odpowiadają przede wszystkim zmianie długości wiązania wodorowego O···H, która ma ponad 80%-owy udział PED w obu drganiach. Z kolei drganie 417 cm⁻¹ polega na jednoczesnym wychyleniu obu podstawników w tym samym kierunku (ruch wahadłowy grupy NH₂ 33% i ruch wahadłowy grupy COOH 22%), które w nieznacznym stopniu zmienia długość wiązania wodorowego. Natomiast przy alternatywnym wyborze współrzędnych wewnętrznych w obliczeniach PED, drganie to ma dominujący udział (PED: 75%) deformacji chelatowego pierścienia, zbudowanego z obu podstawników poprzez wiązanie wodorowe.

Udział zmian geometrii związanych ze współrzędnymi normalnymi podlegającymi optymalizacji poprzez dopasowanie do intensywności doświadczalnych, oraz zmian geometrii dla pozostałych współrzędnych normalnych, wynikające wprost z obliczeń kwantowochemicznych, wyliczyłem explicite dla poszczególnych współrzędnych wewnętrznych, jak pokazano w pracy^{H7}. Wyniki te wskazują, że wyznaczone zmiany długości wiązania wodorowego N-H...O, oraz zmiany wartości kątów szkieletowych w cząsteczce, stopniu wynikaja z dopasowania czynników FC w przeważajacym do danvch doświadczalnych. Natomiast zmiany długości wiązań w układzie π -elektronowym w większym stopniu zależą od czynników FC, wyznaczonych na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych i nie podlegających dopasowaniu do danych doświadczalnych. Wynika to z faktu, że pośród współrzędnych normalnych włączonych do optymalizacji czynników FC, prawie wszystkie mają dominujący udział deformacji katów walencvinych w dystrybucji energii potencjalnej PED^{H4,H7}, jedynie drganie o częstości doświadczalnej 713 cm⁻¹ (726 cm⁻¹ CC2) ma dominujący udział PED dla rozciągania wiązań. Natomiast niezbyt liczne pasma związane z drganiami rozciągającymi o częstościach powyżej 900 cm⁻¹, mają nieduże intensywności oraz występują w zakresie widma LIF obfitującym w wiele pasm elektronowo-oscylacyjnych. Ponadto mogą podlegać zauważalnemu wymieszaniu drgań pod wpływem wzbudzenia. Pasma te nie zostały uwzględnione w dopasowaniu parametrów przesunięcia^{H7}, ponieważ drgania te mają niewielki sumaryczny udział w zmianach geometrii czasteczki, a oprócz tego, wymienione powyżej okoliczności mogą powodować występowanie zjawisk zakłócających związek intensywności tych pasm z wartościami odpowiednich parametrów przesuniecia.

Zmiany geometrii wyznaczone na podstawie dopasowania czynników FC do widm doświadczalnych mają zbliżone wartości, niezależnie od użycia drgań normalnych obliczonych metodami CC2 lub TDDFT. Natomiast zauważalne, chociaż stosunkowo niewielkie rozbieżności pomiędzy całościowymi oszacowaniami zmian geometrii wynikają przede wszystkim z rozbieżności pomiędzy metodami CC2 i TDDFT dla składowej zmian geometrii związanej z parametrami przesunięcia dla pozostałych 24 drgań normalnych, których nie włączono w procedurę dopasowania czynników FC do danych doświadczalnych. Niemniej jednak, parametry przesunięcia dla pozostałych 24-ech współrzędnych normalnych niosą istotne, chociaż rozproszone informacje dotyczące zmian geometrii, szczególnie w odniesieniu do zmian długości wiązań w układzie π -elektronowym. Ponadto są one istotne, ze względu na kompensację ewentualnych błędów wynikających z wykonania obliczeń czynników FC z użyciem współrzędnych kartezjańskich, zamiast z użyciem krzywoliniowych współrzędnych wewnętrznych. Z obu powodów pozostawiłem bez zmian wartości czynników FC dla pozostałych drgań, nie włączonych w dopasowanie czynników FC do wartości doświadczalnych.

Błędy spowodowane użyciem współrzędnych kartezjańskich zamiast krzywoliniowych współrzędnych wewnętrznych

Aby oszacować błędy wynikające z użycia współrzędnych kartezjańskich, zamiast krzywoliniowych współrzędnych wewnętrznych, przeprowadziłem następującą analizę^{H7} transformacji wykorzystywanych w obliczeniach czynników FC i modelowania zmian geometrii za ich pomocą. Podsumowując transformacje opisane w Równaniami (8)-(11), należy zauważyć, że opisują one zamknięty cykl, złożony z trzech etapów. W pierwszym etapie, obliczono zredukowane parametry przesunięcia we współrzędnych normalnych i czynniki Francka-Condona, na podstawie następujących wyników obliczeń kwantowochemicznych: geometrii równowagowych cząsteczki w obu stanach elektronowych, a właściwie ich różnic oraz obliczonych drgań normalnych. W drugim etapie, przeprowadzono dopasowanie parametrów przesunięcia metodą najmniejszych kwadratów, optymalnej zgodności wymodelowanych intensywności w celu osiagniecia pasm z wartościami doświadczalnymi. W końcowym etapie, obliczono zmiany geometrii równowagowych. wzbudzenia elektronowego, pod wpływem na podstawie zoptymalizowanych wartości parametrów przesunięcia. Ze względu na powyższe, błędy wyznaczonych zmian geometrii, spowodowane użyciem współrzędnych kartezjańskich w opisanym powyżej cyklu obliczeń, znosiłyby się całkowicie, gdyby dopasowanie do danych doświadczalnych nie zmieniło początkowych wartości zmian geometrii, obliczonych metodami chemii kwantowej. W takim przypadku kompensacja błędów zmian geometrii była by całkowita i dokładna, pomimo iż użycie współrzędnych kartezjańskich mogłoby spowodować niedokładności obliczonych czynników FC i wymodelowanych intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych. Przedstawione rozumowanie wskazuje, że błędy zmian geometrii wyznaczonych poprzez dopasowanie czynników FC, spowodowane użyciem współrzędnych kartezjańskich, nie zależą od całkowitej wartości zmian geometrii, a jedynie od wielkości korekty tych zmian, względem ich początkowej wartości, obliczonej

Obliczenia parametrów przesunięcia we współrzędnych kartezjańskich oparte są o faktoryzację zmian geometrii równowagowych, za pomocą skończonych wychyleń atomów w poszczególnych drganiach normalnych. Błędy mogą powstawać, ponieważ faktoryzacja krzywoliniowych przemieszczeń, związanych z deformacjami kątów, przybliża je za pomocą prostoliniowych, kartezjańskich wychyleń atomów w poszczególnych drganiach normalnych. Wychylenia te są styczne do rzeczywistych krzywoliniowych wychyleń, właściwych dla drgań zginających. W przypadku analitycznych drgań normalnych, są one dokładnie styczne, a w przypadku numerycznych obliczeń drgań normalnych, polegających

na numerycznym różniczkowaniu hessianu, są bardzo dobrym przybliżeniem tych stycznych, ponieważ typowy krok numeryczny dla wychyleń atomów w tych obliczeniach, jest rzędu 10^{-3} Å, co odpowiada zmianom kątów walencyjnych o około 0.05°. Powyższa faktoryzacja powoduje błędy polegające na wydłużeniu wiązań walencyjnych, na skutek liniowego przybliżenia deformacji kątowych. Następnie błędy te muszą zostać skompensowane, poprzez błędne poprawki do paramentów przesunięcia dla drgań rozciągających angażujących te wiązania. Powoduje to wprowadzenie błędów do wartości czynników FC i intensywności pasm dla drgań rozciągających. Rozważania trygonometryczne^{H7} prowadzą do ilościowego oszacowania błędów zmian długości wiązań spowodowanych zmianą kąta α o wartość $\Delta \alpha$ (dla kąta utworzonego przez grupę atomów B–A–B'). Błędnie wydłużone wiązanie osiąga długość *R*', daną Równaniem (15), gdzie *R* jest rzeczywistą długością tego wiązania.

$$R'(\Delta \alpha) = \frac{R}{\cos \Delta \alpha} \tag{15}$$

Zgodnie z tym równaniem, powstały błąd długości wiązania: $\Delta R_{\rm err}(\Delta \alpha) = R'(\Delta \alpha) - R$, dla typowych wiązań w układzie aromatycznym, o długości 140 pm, i dla $\Delta \alpha = 1^{\circ}$ jest znikomo mały i wynosi 0.021 pm^{H7}. Jednak błąd ten wzrasta w przybliżeniu kwadratowo ze wzrostem $\Delta \alpha$ i dla $\Delta \alpha = 10^{\circ}$ osiąga wartość około sto razy większą: $\Delta R_{\rm err}(10^{\circ}) = 2.16$ pm, co stanowi już wielkość istotną. Jednakże taka wielkość błędu powstaje jedynie, jeśli deformacja kąta o $\Delta \alpha$ powoduje krzywoliniowe przemieszczenie tylko jednego ramienia kąta, a drugie ramię pozostaje w niezmienionym położeniu. Ma to miejsce, jeśli rozważamy ruch atomu wodoru lub innego lekkiego atomu (a w przybliżeniu także ruch lekkiego podstawnika) względem sztywnego szkieletu cząsteczki. Natomiast najmniejsze błędy powstają, jeżeli deformacja kąta o $\Delta \alpha$ powoduje dwa równe przemieszczenia obu atomów (lub grup atomów) B i B' o $\frac{1}{2}\Delta \alpha$. Wówczas, ze względu na w przybliżeniu kwadratowa zależność $\Delta R_{\rm err}$ od $\Delta \alpha$. długości obu wiązań są obarczone błędami, które są jednak 4 razy mniejsze, niż w poprzednim przypadku. Ponieważ poprawki dla kątów walencyjnych wyliczone w trakcie dopasowania czynników FC nie przekraczają 1° dla dopasowania FC fit: LIF+CC2 i 1.7° dla dopasowania FC fit: LIF+TDDFT, maksymalne błędy wynikające z takiej poprawki $\Delta \alpha$, wynoszą 0.021 pm i 0.061 pm odpowiednio w drugim przypadku. Nawet biorąc pod uwagę kumulację błędów wynikających z deformacji kilku kątów, wypadkowe błędy nie przekraczają 0.05 pm dla dopasowania FC fit: LIF+CC2 oraz 0.15 pm dla dopasowania FC fit: LIF+TDDFT. Kumulacja błędów mogłaby być istotna, dla cząsteczek zawierających długie łańcuchy alifatyczne, a nie dla badanej cząsteczki o dosyć sztywnym szkielecie aromatycznym. Tak więc, błędy te pozostają nieznaczne i mniejsze niż błędy doświadczalne, oraz niż rozrzut wyników na skutek użycia różnych baz funkcyjnych w tych modelowaniach.

Innym istotnym zagadnieniem jest wpływ błędów, spowodowanych użyciem współrzędnych kartezjańskich, na wymodelowanie wartości czynników FC i intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych. Z jednej strony, zamiany kątów walencyjnych, wynoszące typowo do 5° dla kątów szkieletowych, a maksymalnie dochodzące do 7.4° (dla kąta C₂C₁N) są znaczne i mogłoby wydawać się, że będą one powodować znaczne błędy czynników FC. Jednak z drugiej strony, rozważania geometryczne wskazują, że faktyczne krzywoliniowe przemieszczenia atomów są około 2-krotnie mniejsze, zatem zamiast maksymalnych błędów długości wiązań, o wartościach 0.53 pm w pierwszym przypadku i 1.2 pm w drugim, można spodziewać się błędów nawet 4-krotnie mniejszych. Ponadto, zauważalne wartości czynników FC i intensywności pasm związanych ze szkieletowych prawie o rząd wielkości większych, bo o wartościach około 5 pm. Zatem błędne wydłużenie wiązań nawet o 0.5 pm nie powoduje istotnych zmian intensywności pasm w wymodelowanych widmach.

II.5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Dzięki komplementarnemu i synergicznemu wykorzystaniu zaawansowanych metod badawczych, zarówno doświadczalnych, jak też teoretycznych, przeprowadziłem badania struktury oscylacyjnej widm LIF kwasu antranilowego i jego deuterowanych pochodnych oraz wyznaczyłem zmiany geometrii równowagowej towarzyszące wzbudzeniu elektronowemu. Uzyskane wyniki i osiągnięcia badawcze można zestawić w trzech grupach.

Wyniki i osiągnięcia doświadczalne

- 1. Rejestracja szczegółowych danych spektralnych w widmach laserowo indukowanej fluorescencji LIF cząsteczek kwasu antranilowego oraz jego izotopomerów, schłodzonych do temperatur kriogenicznych w warunkach naddźwiękowej wiązki molekularnej.
- 2. Rozróżnienie pasm wibronowych należących do nałożonych spektralnie widm przejść $S_0 \rightarrow S_1$ monomeru kwasu antranilowego, jego dimeru oraz jego 8-miu izotopomerów.
- 3. Zbadanie efektów anharmonicznych o istotnym znaczeniu dla identyfikacji pasm elektronowo-oscylacyjnych w badanych widmach.
- 4. Pomiary wiarygodnych intensywności pasm, wykonane dzięki: zmniejszeniu rozproszeń wiązki laserowej, poprawie stosunku sygnału do szumu, redukcji efektów nasyceniowych, oraz normalizacji sygnału fluorescencji z uwzględnieniem zarówno systematycznych zmian, jak też fluktuacji natężenia wiązki laserowej.

Wyniki i osiągnięcia teoretyczne

- 1. Obliczenia geometrii równowagowej oraz drgań normalnych cząsteczeki we wzbudzonym stanie elektronowym, zaawansowanymi metodami chemii kwantowej: TDDFT oraz CC2, uwzględniającymi wielokonfiguracyjny charakter stanu wzbudzonego, korelację elektronów i specyfikę wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.
- 2. Wykonanie modelowań czynników Francka-Condona w modelu 1-wymiarowym oraz wielowymiarowym, na podstawie obliczeń metodami TDDFT oraz CC2 w serii baz funkcyjnych (aug)-cc-pVXZ(X=D,T,Q).
- 3. Wyprowadzenie równania opisującego zmiany częstości drgań normalnych pod wpływem wymiany izotopowej, w zależności od mas zredukowanych dla drgań normalnych oraz amplitud wychyleń poszczególnych atomów w poszczególnych drganiach.
- 4. Zastosowanie ortogonalnej macierzy rzutowania współrzędnych normalnych, (będącej analogiem macierzy Duszyńskiego) do wzajemnej identyfikacji i ilościowego porównania drgań normalnych obliczonych różnymi metodami chemii kwantowej oraz dla cząsteczek podstawionych izotopowo.

Wyniki i osiągnięcia uzyskane dzięki komplementarnemu i synergicznemu wykorzystaniu zarówno doświadczalnych jak też teoretycznych metod badawczych

- 1. Uzyskanie spójnych ilościowo modelowań czynników FC i oszacowań zmian geometrii równowagowej na skutek wzbudzenia, na podstawie doświadczalnych intensywności pasm w widmach LIF, oraz drgań normalnych obliczonych metodami chemii kwantowej.
- 2. Przebadanie rozrzutu wyników modelowań zmian geometrii równowagowych spowodowanych użyciem: różnych modeli czynników FC, różnych metod chemii kwantowej oraz serii baz funkcyjnych.
- 3. Oszacowanie wkładu doświadczalnych intensywności pasm do zmian geometrii równowagowej i zbadanie kompletności wymodelowanych zmian geometrii.
- 4. Analiza i dyskusja błędów spowodowanych niedokładnością wyników doświadczalnych, oraz wykonaniem modelowań we współrzędnych kartezjańskich, zamiast użycia krzywoliniowych współrzędnych wewnętrznych.

W widmach LIF wykryłem aktywność 10-ciu płaszczyznowych drgań normalnych cząsteczki kwasu antranilowego w stanie wzbudzonym $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$, spośród których tylko 4 były wcześniej wykryte i zidentyfikowane^{22,25}. Główną przyczyną aktywności drgań pełnosymetrycznych (płaszczyznowych) w widmach LIF, są różnice geometrii równowagowej cząsteczki, pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym.

W celu sprawdzenia identyfikacji pasm w widmach LIF, przebadałem anharmoniczność drgań oraz efekty izotopowe w widmach LIF, spowodowane deuterowaniem grup NH₂ i COOH w cząsteczce kwasu antranilowego. Badania przesunięć izotopowych dla drgań normalnych pod wpływem wymiany izotopowej atomów wodoru w różnych pozycjach, umożliwiły wyprowadzenie równania opisującego zmiany częstości drgań normalnych pod wpływem wymiany izotopowej. Oprócz tego przeprowadziłem badania złożonych efektów, związanych z przesunięciami przejścia adiabatycznego pod wpływem deuterowania cząsteczki w różnych pozycjach. Dostarczyły one dane doświadczalne^{H5}, które w połączeniu z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych i modelowaniami energii zerowego poziomu oscylacyjnego ZPE wykazały, że cząsteczka kwasu antranilowego jest dynamicznie płaska już w stanie podstawowym, ze względu na energię zerowego poziomu oscylacyjnego i bardzo niską barierę energetyczną dla inwersji grupy aminowej³⁷.

Doświadczalne intensywności pasm w widmach LIF, wsparte drganiami normalnymi obliczonymi za pomocą metod chemii kwantowej, stały się podstawą modelownia zmian geometrii równowagowych w wyniku wzbudzenia elektronowego. Zarówno wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych, jak też modelowania czynników FC i zmian geometrii na podstawie widm doświadczalnych, wskazują że największa zmiana geometrii równowagowej polega na skróceniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Celem przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych i modelowań czynników FC było uzyskanie wiarygodnego oszacowania wielkości zmian geometrii, co stanowi istotny problem badawczy, zarówno z punktu widzenia chemii kwantowej, jak też doświadczalnej i teoretycznej spektroskopii molekularnej. Szczególnie, że we wcześniejszych badaniach wielkości tych zmian, przewidywane z wykorzystaniem różnych metod chemii kwantowej, wykazywały między sobą zasadnicze rozbieżności.

Modelowania czynników FC na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych wykazały, że obliczone intensywności pasm, a także wartości zmian geometrii równowagowych, są drastycznie zaniżone w metodach HF i CIS^{H2,H3} oraz wyraźnie zaniżone w DFT i TDDFT(B3LYP)^{H3,H7}. Zasadne stało się zatem użycie znaczenie dokładniejszej metody CC2, będącej perturbacyjnym przybliżeniem metody sprzężonych klasterów CCSD, a ponadto, przeprowadzenie dopasowania parametrów FC, w celu uzyskania zgodności z eksperymentalnie wyznaczonymi intensywnościami pasm w widmach LIF. To ostatnie umożliwiło wyznaczenie parametrów FC w oparciu o wyniki doświadczalne. Następnie, z pomocą drgań normalnych, obliczonych dzięki analizie oscylacyjnej metodami chemii kwantowej, obliczono parametry zmian geometrii we współrzędnych kartezjańskich oraz zmiany długości wiązań i kątów walencyjnych^{H3,H7}.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustaliłem, że najbardziej wiarygodnym oszacowaniem skrócenia odległości aminowego atomu wodoru od atomu tlenu jest wartość $\Delta R(0 \cdots H) = -31 \text{ pm } \pm 1,5 \text{ pm } do około 1.60 \text{Å}^{H7}$ w stanie wzbudzonym. Wartość tą ustalono na podstawie dopasowań czynników Francka-Condona do intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych w widmie LIF, z wykorzystaniem drgań normalnych obliczonych metodą CC2 (FC fit: LIF+CC2^{H7}). Wielkość ta wyznaczona została w wielowymiarowym modelu czynników Francka-Condona (MFC), z uwzględnieniem rozrzutu wyników spowodowanych wykonaniem obliczeń w serii baz funkcyjnych oraz błędów pomiaru intensywności doświadczalnych. Natomiast dopasowania przeprowadzone z wykorzystaniem obliczeń DFT i TD-DFT^{H3,H7} dały wartości w zakresie –(29-32) pm (FC fit: LIF+DFT).

Skrócenie wiązania wodorowego umożliwiają głównie zmiany kątów walencyjnych, dochodzące do 7.5° (dla kąta C₂–C₁–N), oraz dla pozostałych kątów dochodzące do 5°. Dotyczą one przede wszystkim wahadłowego przemieszczenia podstawników oraz deformacji podstawników, a także deformacji pierścienia aromatycznego. Natomiast zmiany alternacji wiązań w układzie π -elektronowym dochodzą do 5 pm. Przede wszystkim uwagę zwraca wzmocnienie sprzężenia π -elektronowego grupy karboksylowej z pierścieniem aromatycznym, które jest znacznie silniejsze w stanie wzbudzonym S₁, niż w stanie podstawowym. Świadczy o tym wyraźne skrócenie i wzmocnienie wiązania C–COOH, którego długość, wynosząca 1.43 Å w stanie wzbudzonym, osiąga wartość zbliżoną do dłuższych wiązań w pierścieniu aromatycznym.

<u>Uzyskanie powyższej zgodności wyników jest wartym odnotowania osiągnięciem</u> <u>modelowania zmian geometrii równowagowej, poprzez dopasowanie czynników Francka-</u> <u>Condona, opartego na komplementarnym i synergicznym wykorzystaniu doświadczalnych</u> <u>oraz teoretycznych metod badawczych</u>. Najistotniejszym osiągnięciem opracowanej metody jest uzyskanie oszacowań zmian geometrii opartych na podstawach doświadczalnych, dla kilkunastoatomowej cząsteczki, w której pomimo znacznej sztywności szkieletu molekularnego, występują duże zmiany geometrii, wynikające ze wzmocnienia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Ponadto, oszacowania te cechują się małymi rozbieżnościami, pomiędzy zmianami geometrii wyznaczonymi poprzez dopasowania parametrów FC do danych doświadczalnych z pomocą teoretycznie obliczonych drgań normalnych^{H7}. <u>Rozbieżności te są znacznie mniejsze, niż rozbieżności pomiędzy</u> odpowiednimi wartościami zmian geometrii, obliczonymi metodami chemii kwantowej^{H6}.

Opracowana metodologia daje spójne oszacowanie zmian geometrii, pod warunkiem spełnienia określonych kryteriów. Po pierwsze, wykonania możliwie dokładnych pomiarów intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych widmie wzbudzenia laserowo W indukowanej fluorescencji LIF, dla cząsteczek izolowanych do oddziaływań międzycząsteczkowych i schłodzonych do temperatur kriogenicznych w warunkach naddźwiękowej wiązki molekularnej. Po drugie, zastosowania odpowiednich modeli czynników FC. Po trzecie, użycia do obliczeń drgań normalnych, metod chemii kwantowej odpowiednio wysokiej klasy, które uwzględniają w sposób jakościowo prawidłowy specyfikę wzbudzonego stanu elektronowego, dynamiczną korelację elektronową i naturę wiązania wodorowego w stanie wzbudzonym.

W celu oszacowania wiarygodności i dokładności uzyskanych wyników oraz zbadania wielkości i przyczyn rozbieżności pomiędzy nimi, przeprowadzono pogłębioną analizę uzyskanych wyników obliczeń kwantowo-chemicznych^{H6} oraz wyników modelowań czynników FC i zmian geometrii^{H7}. Ustalono, że zmiany geometrii obliczone metodą CC2 pokrywają około 90%, a obliczone metodą TDDFT – około 60% zmian geometrii wyznaczonych na podstawie wyników doświadczalnych.

Największą dokładnością i wiarygodnością oszacowania zmian geometrii charakteryzują się niewątpliwie wyniki dopasowania czynników FC do doświadczalnych intensywności pasm z pomocą drgań normalnych obliczonych metodą CC2. Jest tak ze względu na to, iż same obliczenia CC2 dają dosyć dokładne oszacowanie badanych zmian, a dzięki temu stanowią one bardzo dobry punkt wyjścia do przeprowadzonego dopasowania parametrów FC (FC fit: LIF+CC2). Niemniej jednak, dopasowanie czynników FC, do uzyskania zgodności z doświadczalnymi intensywnościami pasm, pozwala na uzyskanie zadowalającej dokładności oszacowania zmian geometrii, także w oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne metodą TDDFT, która cechuje się uwzględnieniem znacznej części korelacji elektronowej przy dosyć niskim koszcie obliczeniowym.

Rozrzut wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, spowodowany użyciem różnych baz funkcyjnych (przy wykorzystaniu tej samej metody chemii kwantowej) jest zauważalny w obliczeniach geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, a zatem także w wynikających z nich przewidywaniach zmian geometrii równowagowych pod wpływem wzbudzenia. Natomiast, tylko nieznaczny rozrzut występuje pomiędzy wynikami dopasowania czynników FC z pomocą drgań normalnych obliczonych w różnych bazach funkcyjnych. Dzięki temu, dla prawidłowego modelowania zmian geometrii poprzez dopasowanie czynników FC, nie jest konieczne użycie bardzo dużych baz funkcyjnych do obliczeń drgań normalnych.

II.6. BIBLIOGRAFIA

- 1 Bloino, J.; Biczysko, M.; Crescenzi, O.; Barone, V. Integrated computational approach to vibrationally resolved electronic spectra: Anisole as a test case. J. Chem. Phys. **2008**, 128, 244105(1-15).
- 2 Barone, V.; Bloino, J.; Biczysko, M.; Santoro, F.; Fully integrated approach to compute vibrationally resolved optical spectra: from small molecules to macrosystems. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 540-554
- 3 Santoro, F.; Mortaheb, F.; Lepelmeier, J.; Boesl, U.; Heiz, U.; Kartouzian A. High-resolution absorption and electronic circular dichroism spectra of (R)-(+)-1-phenylethanol. Confident interpretation based on the synergy between experiments and computations. *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 715–723.
- 4 Stuhlmann B, Grassle A, Schmitt M. Determination of the geometry change of 5-cyanoindole upon electronic excitation from a combined franck-condon/rotational constants fit. *Phys Chem Chem Phys* **2014**;*16*:899–905.
- 5 Gmerek F, Stuhlmann B, Alvarez-Valtierra L, Pratt DW, Schmitt M. Electronic spectra of 2- and 3tolunitrile in the gas phase. II. geometry changes from franck-condon fits of fluorescence emission spectra. J Chem Phys **2016**;144(1–8):084304.
- 6 Turchiello, R. F.; Lamy-Freund, M. T.; Hirata, I. Y.; Juliano, L.; Ito A. S. Ortho-aminobenzoic acid as a fluorescent probe for the interaction between peptides and micelles. *Biophys. Chem.* **1998**, *73*, 217–225.
- 7 Ito, A. S.; Turchiello, R. F.; Hirata, I. Y.; Cezari, M. H. S.; Meldal, M.; Juliano, L. Fluorescent properties of amino acids labeled with ortho-aminobenzoic acid. *Biospectrosopy*, **1998**, *4*, 395–402.
- 8 Weller, A. Fast reactions of excited molecules. Prog. React. Kinet. Mech. 1961, 1, 187–197.
- 9 Heimbrook, L.; Kenny, J. E.; Kohler, B. E.; Scott, G. W. Lowest excited singlet-state of hydrogen bonded methyl salicylate. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 280–289.
- 10 Bisht, P. B.; Petek, H.; Yoshihara, K.; Nagashima, U. Excited state enol-keto tautomerization in salicylic acid: A supersonic free jet study. J. Chem. Phys. 1995, 103, 5290–5307.
- 11 Nagaoka, S.; Nagashima, U. Intramolecular proton transfer in various electronic states of othohydroxybenzaldehyde. *Chem. Phys.* **1989**, *136*, 153–163.
- 12 Lahmani, F.; Zehnacker-Rentien, A. Effect of substitution on the photoinduced intramolecular proton transfer in salicylic acid. J. Phys. Chem. A **1997**, 101, 6141–6147
- 13 Peteanu, L. A.; Mathies, R. A. Resonance Raman intensity analysis of the excited-state proton transfer in 2-hydroxyacetophenone. J. Phys. Chem. 1992, 96, 6910–6916.
- 14 Yahagi, T.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. Infrared Spectroscopy of the OH Stretching Vibrations of Jet-Cooled Salicylic Acid and Its Dimer in S0 and S1. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 10673-10680.
- 15 Herek, J. L.; Pedersen, S.; Banares, L.; Zewail, A. H. Femtosecond real-time probing of reactions. IX. Hydrogen-atom transfer. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9046–9061.
- 16 Vener M.V., Scheiner S. Hydrogen bonding and proton transfer in the ground and lowest excited singlet states of o-hydroxyacetophenone. *J Phys Chem* **1995**; 99: 642–649
- 17 Sobolewski, A. L.; Domcke, W. Ab initio study of excited-state intramolecular proton dislocation in salicylic acid. *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 257–265.
- 18 Sobolewski, A. L.; Domcke, W. Ab initio potential-energy functions for excited state intramolecular proton transfer: a comparative study of o-hydroxybenzaldehyde, salicylic acid and 7-hydroxy-1-indanone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3065–3072.

- 19 Sobolewski, A. L.; Domcke; W. On the mechanism of rapid non-radiative decay in intramolecularly hydrogen-bonded pi systems. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *300*, 533-539.
- 20 Stalin, T.; Rajendiran, N. Intramolecular charge transfer associated with hydrogen bonding effects on 2aminobenzoic acid. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 2006, 182, 137–150.
- 21 Sobolewski, A. L.; Domcke, W. Intramolecular hydrogen bonding in the S1($\pi\pi^*$) excited state of anthranilic acid and salicylic acid: TDDFT calculation of excited-state geometries and infrared spectra. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10917–10922.
- 22 Southern, C. A.; Levy, D. H.; Florio, G. M.; Longarte, A.; Zwier, T. S. Electronic and infrared spectroscopy of anthranilic acid in a supersonic jet. J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 4032–4040.
- 23 Southern C. A., Levy D. H, Stearns J. A., Florio G. M., Longarte A., Zwier T. S. Spectroscopic Consequences of Localized Electronic Excitation in Anthranilic Acid Dimer. J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 4599-4609
- 24 Stearns J. A., Das A., Zwier T. S., Hydrogen atom dislocation in the excited state of anthranilic acid: probing the carbonyl stretch fundamental and the effects of water complexation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2605-2610.
- 25 Wu, C.; He, Y.; Kong, W. Two-color two-photon REMPI and ZEKE spectroscopy of supersonically cooled o-aminobenzoic acid. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 351–356.
- 26 Y. He, C. Wu, W. Kong, A Theoretical and Experimental Study of Water Complexes of m-Aminobenzoic Acid MABA (H2O)n (n = 1 and 2). J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 748-753.
- 27 Y. He, C. Wu, W. Kong, Theoretical and experimental studies of water complexes of p- and oaminobenzoic acid. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 2809-2815
- 28 Rodrigues N. d.N., Cole-Filipiak N. C., Blodgett K. N., Abeysekera C., Zwier T. S., Stavros V. G. Wavepacket insights into the photoprotection mechanism of the UV filter methyl anthranilate. *Nature Comunications*, 2018, 9 5188 1-8
- 29 Rodrigues N. d.N., Cole-Filipiak N. C., Turner M.A., Krokidi K., Thornton G.L., Richings G. W., Hine N. D., Stavros V. G. Substituent position effects on sunscreen photodynamics: A closer look at methyl anthranilate. *Chem. Phys.*, 2018, 515, 596-602.
- 30 Christiansen O, Koch H, Jørgensen P. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.* 1995;243:409–18.
- 31 Hättig C . Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-theidentity approximation. J. Chem. Phys. 2003; 118: 7751–61.
- 32 Köhn A, Hättig C. Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation. J. Chem. Phys. 2003; 119:5021–36.
- 33 Doktorov, E. V.; Malkin, I. A.; Man'ko, V. I. Dynamical symmetry of vibronic transitions in polyatomic molecules and Franck-Condon principle. J. Mol. Spectr. 1975, 56, 1-20.
- 34 Gruner, D.; Brumer, P. Efficient evaluation of harmonic polyatomic Franck-Condon factors. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 310-314.
- 35 Ruhoff, P. T. Recursion relations for multidimensional Franck-Condon overlap integrals. *J. Chem. Phys.* **1994**, *186*, 355-374.
- 36 Ruhoff, P. T.; Ratner, M. A. Algorithms for computing Franck-Condon overlap integrals. *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *77*, 383-392.
- 37 Andrzejak, M.; Kolek, P. Theoretical modeling of deuteration-induced shifts of the 0–0 bands in absorption spectra of selected aromatic amines: The role of the double-well potential. J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 12770–12782.
- 38 Maciel, B. C. M.; Chaudhuri, P. An ab initio quantum chemical characterization of structure and vibrational spectra of anthranilic acid. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 1709–1718.
- 39 Yoshida H.; Ehara A.; Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 477–483.
- 40 Heckert, M.; Kállay, M.; Tew, D. P.; Klopper, W.; Gauss, J. Basis-set extrapolation techniques for the accurate calculation of molecular equilibrium geometries using coupled-cluster theory. J. Chem. Phys. 2006, 125, 044108

III. INNE OSIĄGNIĘCIA

Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

III.1. BUDOWA ORAZ MODERNIZACJA APARATURY DO POMIARÓW WIDM TECHNIKAMI SPEKTROSKOPII LASEROWEJ W NADDŹWIĘKOWEJ WIĄZCE MOLEKULARNEJ

III.1.1 MODERNIZACJA APARATURY DO POMIARÓW WIDM LIF

Przeprowadziłem modernizację aparatury do pomiarów widm laserowo indukowanej fluorescencji w naddźwiękowej wiązce molekularnej, opisanej w pracy[H2], znajdującej się w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Modernizacja przeprowadzona w latach 2008-2011 obejmowała następujące zadania.

- 1. Zastąpienie systemu sterowania eksperymentem i przetwarzania sygnału opartego na kartach systemu CAMAC pochodzących z lat '80, przez nowoczesny system starowania zbudowany w oparciu o szybkie procesory cyfrowego przetwarzania sygnału (DSP) i mikrokontrolery ATMega.
- 2. Zintegrowanie z istniejącym układem eksperymentalnym, nowego dedykowanego przestrajalnego generatora drugiej harmonicznej (*second harmonic generator* SHG) działającego w oparciu o wysokiej jakości kryształ BBO (β-Ba(BO₂)₂, β-boran baru) o nieliniowych własnościach optycznych. Ta część modernizacji została przeprowadzona w ramach projektu ATOMIN "*Badanie układów w skali atomowej: nauki ścisłe dla innowacyjnej gospodarki*" POIG.02.01.00-12-023/08.

III.1.2. BUDOWA I URUCHOMIENIE APARATURY DO POMIARÓW WIDM LIF ORAZ WIDM DISPERSED FLUORESCENCE W NADDŹWIĘKOWEJ WIĄZCE MOLEKULARNEJ

W latach 2010-2015 zaprojektowałem, zbudowałem i uruchomiłem aparaturę do badań widm wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji (*laser-induced fluorescence excitation spectra* LIF), oraz widm spektralnie rozdzielonej fluorescencji z pojedynczych poziomów wibronowych fluorescencji (*single vibronic level dispersed fluorescence*), w naddźwiękowej wiązce molekularnej (w swobodnym strumieniu naddźwiękowym, *supersonic free jet*). Widok ogólny aparatury pokazano na Rysunku 23, natomiast schemat budowy aparatury przedstawiono na Rysunku 24.

Należy nadmienić, że jest to w unikatowa aparatura w skali Polski, gdyż aparatura do spektroskopii laserowej w naddźwiękowych wiązkach molekularnych znajduje się (wedle mojej wiedzy) jedynie w czterech instytucjach naukowych w kraju: 1) w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie (Zakład Fotochemii i Spektroskopii); 2) na wydziale Chemii UJ w Krakowie (Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii); 3) na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ (Instytut Fizyki, Zakład Fotoniki), 4) zbudowana przeze mnie, w Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego (Uniwersyteckie Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej, Instytut Nauk Fizycznych).

Aparatura ta stanowi część wyposażenia naukowo-badawczego Pracowni Spektroskopii Molekularnej wchodzącej w skład CIiTWTP Uniwersytetu Rzeszowskiego. Została ona sfinansowana z Europejskich Funduszy Regionalnych, jako część projektu: "Uniwersyteckie Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej" w ramach Regionalnej Strategii Innowacji Województwa Podkarpackiego na lata 2007-2013 (RPPK.01.03.0 0-18-0 01/10).



Rys. 23 Aparatura do badań widm LIF i Dispersed Fluorescence w naddźwiękowych wiązkach molekularnych.

Rys. 24. Schemat blokowy aparatury do badań widm wzbudzenia fluorescencji LIF i widm dispersed fluorescence w naddźwiękowej wiązce molekularnej.

W oparciu o moje dotychczasowe doświadczenie w dziedzinie spektroskopii laserowej oraz techniki wysokiej próżni i naddźwiękowych wiązek molekularnych zaprojektowałem aparaturę do badań spektroskopowych cząsteczek schłodzonych do temperatur

kriogenicznych i izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych w wyniku rozprężania gazu w strumieniu naddźwiękowym. Następnie we współpracy z producentami i dostawcami aparatury laserowej, aparatury wysokiej próżni oraz elektronicznej aparatury kontrolnopomiarowej brałem udział w opracowaniu szczegółowego projektu tej aparatury. Przeprowadziłem to uwzględniając aktualne informacje dotyczące możliwości technicznych i wariantów dostępnych obecnie rodzajów poszczególnych urządzeń, oraz ich cen w ramach dostępnego budżetu.

Poniżej zamieszczam opis zbudowanej aparatury, a także krótkie informacje dotyczące wymaganych parametrów i kryteriów wyboru najważniejszych rodzajów poszczególnych urządzeń, możliwych do wykorzystania w opisanej aparaturze oraz dokonany spośród nich wybór konkretnych rozwiązań technicznych, które zostały ostatecznie zastosowane.

Blok wysokiej próżni wraz z układem naddźwiękowej wiązki molekularnej

Częścią aparatury zaprojektowaną i wykonywaną indywidualnie, na potrzeby określonego wariantu eksperymentu, jest blok wysokiej próżni wraz z dyszą strumienia naddźwiękowego i układem dozowania próbki (Rys. 25). Aby uzyskać warunki ekspansji naddźwiękowej, konieczne jest utrzymanie w komorze próżniowej warunków wysokiej próżni, o ciśnieniu poniżej 10⁻³ lub 10⁻⁴ milibara (hPa). Wykonano komorę próżniową o objętości około 10 dm³, wyposażoną w dwa kwarcowe okienka optyczne, służące do wprowadzania wiązki laserowej oraz dwa okienka o dużej średnicy umieszczone pod kątem prostym do wiązki lasera, służące do zbierania sygnału fluorescencji.

Rys. 25. Blok wysokiej próżni wraz z układem naddźwiękowej wiązki molekularnej: po lewej komora próżniowa osadzona na pompie dyfuzyjnej, po prawej widok z góry na cylindryczną głowicę z piecykiem na próbkę i zaworem strumienia naddźwiękowego.

Układ dozowania próbki wraz z dyszą strumienia naddźwiękowego zamontowany jest wewnątrz cylindrycznej głowicy, wsuwanej od góry do komory próżniowej (Rys. 25 po prawej). Gaz nośny, wstrzykiwany do komory próżniowej przez wąską dyszę wyposażoną w impulsowy zawór, tworzy strumień naddźwiękowy skierowany bezpośrednio w kierunku pompy dyfuzyjnej, aby ułatwić odpompowanie wstrzykniętego gazu, unikając odbić od ścian komory. Jako zawór impulsowy zastosowano najczęściej wykorzystywany w technice naddźwiękowych wiązek molekularnych iglicowy zawór elektromagnetyczny. Zawór ten wyposażony został w iglicę o długości 6 cm, zaopatrzoną w wymienne końcówki teflonowe, umożliwiające pracę w temperaturze do ok. 300°C, oraz metalowe – odporne na znacznie wyższe temperatury, a także w kilka wymiennych dysz o średnicy 0.3–1.5 mm. W pobliżu dyszy umieszczono piecyk na próbkę. Zarówno piecyk, jak też końcówka dyszy i obszar, w którym następuje mieszanie par próbki z gazem nośnym są ogrzewane oporowo i termostatowane niezależnie od siebie. Natomiast elektromagnetyczny napęd zaworu impulsowego umieszczono za grubą ścianą, w której umieszczono obwody cieczy chłodzącej. Taka konstrukcja umożliwia bezawaryjną pracę zaworu impulsowego w szerokim zakresie temperatur, od temperatury pokojowej nawet do około 500°C. W celu wyeliminowania większości zanieczyszczeń z gazu nośnego, a szczególnie śladów pary wodnej, łatwo tworzącej kompleksy z badaną substancją, zastosowałem jako gaz nośny hel wymrażany za pomocą ciekłego azotu.

W celu utrzymania warunków wysokiej próżni, niezbędnych do wytworzenia strumienia naddźwiękowego, komora próżniowa jest odpompowywana przez układ pomp o dużej mocy: pompę dyfuzyjną o szybkości pompowania 6000 dm³/s, połączoną z pompą rotacyjną o szybkości pompowania 65 m³/h.

Możliwe zastosowanie jako pompy wysokiej próżni, pompy turbomolekularnej o odpowiednio dużej szybkości pompowania, byłoby znacznie droższe. Ponadto pompa ta byłaby narażona na duże impulsowe zmiany ciśnienia gazu i uszkodzenia związane z możliwością niestabilnej pracy zaworu impulsowego dozującego strumień naddźwiękowy, szczególnie w wysokich temperaturach. Dużą odporność na silne impulsy gazu wykazywałby jednostopniowy układ pompujący wykorzystujący pompę mechaniczną systemu Root'a, dającą próżnię w granicach 10⁻³ lub 10⁻⁴ milibara w najlepszym przypadku. Jednak również takie rozwiązanie byłoby znacznie droższe od zastosowanego układu.

Przestrajalny układ laserowy wysokiej rozdzielczości

Badania widm wzbudzenia fluorescencji w naddźwiękowej wiązce molekularnej zaliczane są do metod spektroskopii optycznej wysokiej rozdzielczości. Prowadzenie ich w ekstremalnie rozrzedzonym ośrodku, jakim jest wiązka naddźwiękowa rozprężająca się w komorze wysokiej próżni, wymaga wykorzystania laserowego źródła światła lub promieniowania UV. Źródła te muszą spełniać bardzo wysokie wymagania dotyczące parametrów spektralnych i geometrycznych emitowanej wiązki laserowej, które zapewniają możliwość przestrajania długości fali promieniowania w sposób ciągły, a także dużej powierzchniowej gęstości energii w przekroju poprzecznym wiązki.

Rys. 26 Przestrajalny układ laserowy wysokiej rozdzielczości. Po lewej: głowica lasera pompujący Nd:YAG, wraz z generatorami II i III-ej harmonicznej: SHG i THG. Po prawej: przestrajalny laser barwnikowy wysokiej rozdzielczości, wyposażony w przestrajalny generator II harmonicznej, UVX-1.

Zastosowany układ laserowy przedstawiono na Rys. 26. Jako laser przestrajalny wysokiej rozdzielczości wykorzystano laser barwnikowy Quantel Tunable Dye Laser TDL+, wyposażony w dwie wymienne siatki dyfrakcyjne (1800 i 2400 rys/mm). Do pompowania optycznego tego lasera wykorzystano laser Nd:YAG Quantel Brilliant B, wyposażony w generator II harmonicznej SHG (λ =532 nm) oraz w generator III harmonicznej THG (λ =355 nm), po lewej na Rys. 26.

Opisana powyżej konfiguracja układu laserowego zapewnia przestrajalność w całym zakresie światła widzialnego. Aby osiągnąć przestrajalność w zakresie ultrafioletu, wykorzystałem zintegrowany z laserem barwnikowym przestrajalny generator drugiej harmonicznej Ultra Violet eXtension-1 (UVX-1), wyposażony w trzy wymienne kryształy BBO, zapewniające pokrycie zakresu spektralnego λ =220-380 nm. Tak skonfigurowany układ laserowy wytwarza wysokorozdzielczą wiązkę laserową o szerokości linii spektralnej 0.06-1.8 cm⁻¹ (w zależności od zakresu spektralnego) w możliwie szerokim zakresie spektralnym (220-780nm).

Inne możliwe konfiguracje układu laserowego, wykorzystujące nieliniowe metody mieszania częstości optycznych, z wykorzystaniem dwóch wiązek laserowych: przestrajalnej wiązki lasera barwnikowego oraz wiązki lasera pompującego, wymagałyby zastosowania znacznie droższego układu, co podniosłoby koszt całej aparatury laserowej o około 30-50%. W jeszcze większym stopniu zwiększyłoby koszty zastosowanie zamiast lasera barwnikowego, lasera działającego w oparciu nieliniowe metody mieszania częstości optycznych w optycznym rezonatorze parametrycznym (*optical parametric oscillator* OPO). Do istotnych zalet tych układów laserowych zaliczyć należy uzyskanie przestrajalnej laserowej wiązki światła i bliskiej podczerwieni (przez proces *down conversion*) oraz wyższej energii wiązki w zakresie UV, a także w przypadku lasera OPO, dostępności bardzo szerokiego zakresu spektralnego i możliwości szybkiego przestrajania. Niemniej jednak pomimo tych zalet, zmuszony byłem ograniczyć się do prostszego układu laserowego, na który pozwalał całościowy budżet.

Blok sterowania eksperymentem oraz detekcji i elektronicznego przetwarzania sygnału

Funkcjonowanie aparatury do pomiarów widm LIF i widm rozdzielonej spektralnie fluorescencji (*Dispersed Fluorescence*) w naddźwiękowych wiązkach molekularnych wymaga zastosowania zaawansowanego układu detekcji sygnału o wysokiej czułości, oraz synchronizacji impulsów laserowych z pulsacyjna pracą zaworu strumienia naddźwiękowego i bramkowaniem elektronicznego układu detekcji sygnału z dokładnością nanosekundową.

Do pomiaru widm wzbudzenia fluorescencji zastosowano bramkowany fotopowielacz chłodzony elementem Peltiera. Sygnał z fotopowielacza przetwarzany jest całkowo w trybie prądowym, co w połączeniu z precyzyjnym bramkowaniem zapewnia wysoką czułość, możliwość rejestracji krótkich sygnałów (5-50 nanosekund) w szerokim zakresie dynamicznym, oraz eliminację szumu występującego w długim czasie pomiędzy krótkim impulsami fluorescencji. Aby znormalizować sygnał fluorescencji, uwzględniając fluktuacje energii wiązki wzbudzającej, wartość sygnału fluorescencji dzielona jest przez wartość energii wiązki wzbudzającej, mierzonej za pomocą miernika energii wiązki laserowej.

Widma rozdzielonej spektralnie fluorescencji z pojedynczych poziomów wibronowych (*single-vibronnic-level dispersed fluorescence*) rejestrowane są za pomocą układu detekcyjnego złożonego z monochromatora oraz fotopowielacza i układu elektronicznego. Ponieważ sygnał fluorescencji po przejściu przez monochromator charakteryzuje się bardzo niską intensywnością, fotopowielacz i układ elektroniczny pracują w trybie zliczania fotonów. Ze względu na bardzo słaby sygnał, konieczny niestety kompromis pomiędzy intensywnością sygnału a rozdzielczością rejestrowanych widm, nie jest w pełni zadowalający.

III.2. ORGANIZACJA PRACOWNI FIZYKOCHEMII I MODELOWANIA MOLEKULARNEGO

Zorganizowałem Pracownię Fizykochemii i Modelowania Molekularnego wchodzącą w skład CIiTWTP Uniwersytetu Rzeszowskiego, której obecnie jestem kierownikiem. Wyposażenie aparaturowe pracowni obejmuje urządzenia pomiarowe do badań optycznych, spektroskopowych, elektrochemicznych oraz badań własności koligatywnych cieczy i faz powierzchniowych. Oprócz tego pracownia została wyposażona w oprogramowanie do modelowania molekularnego metodami półempirycznymi oraz metodami ab initio chemii kwantowej.

III.3. OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE

AUTORSTWO SKRYPTÓW ORAZ MATERIAŁÓW DYDAKTYCZNYCH.

"Chemia, skrypt drukowany na potrzeby studentów kierunku Inżynieria Materiałowa" Przemysław Kolek Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2014 ISBN: 978-83-938523-5-2 (262 strony). charakter udziału– autor, udział 100%.

2. Współautorstwo rozdziału w monografii:

"*Spektroskopia UV cząsteczek schłodzonych w strumieniu naddźwiękowym*" Przemysław Kolek, Katarzyna Pirowska, Jan Najbar. charakter udziału – udział 40%, współautor rozdziału, zamieszczonego w monografii: "*Fotochemia i spektroskopia optyczna. Ćwiczenia laboratoryjne*", (strony: 165-177), Pod redakcją: Jana Najbara i Andrzeja Turka, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009 ISBN: 978-83-01-15977-1 stanowiącego materiały do ćwiczenia prowadzonego w ramach zajęć laboratoryjnych z przedmiotu *Zaawansowane metody chemii fizycznej* na kierunku Chemia Uniwersytetu Jagiellońskiego.

- <u>Autorstwo materiałów dydaktycznych</u> do wykładu i zajęć laboratoryjnych z przedmiotu <u>Chemia dla kierunku Inżynieria Materiałowa</u> na Uniwersytecie Rzeszowskim. Charakter udziału– autor, udział 100%.
- 4. <u>Współautorstwo materiałów dydaktycznych</u> do wykładu i zajęć laboratoryjnych z <u>przedmiotu Spektroskopia materiałów</u>, autorzy: dr Przemysław Kolek, dr Izabela Piotrowska, dr Małgorzata Ostrowska-Kopeć, dla kierunku *Inżynieria Materiałowa* na Uniwersytecie Rzeszowskim. Charakter udziału – współautor, udział 33%

5. <u>Autorstwo materiałów dydaktycznych</u> do wykładu, ćwiczeń rachunkowych i zajęć laboratoryjnych z przedmiotu <u>Wprowadzenie do spektroskopii</u>, dla kierunku Systemy <u>Diagnostyczne w Medycynie</u> na Uniwersytecie Rzeszowskim. Charakter udziału – autor, udział 100%

DOŚWIADCZENIE DYDAKTYCZNE NA UCZELNIACH KRAJOWYCH I ZAGRANICZNYCH

Prowadzenie zajęć dydaktycznych z przedmiotów związanych z chemią, chemią fizyczną oraz spektroskopią molekularną

1. Współprowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu *Chemia fizyczna*, a po rozdzieleniu, prowadzenie przedmiotów: *Chemia fizyczna-I* i *Chemia fizyczna-II* na kierunku *Chemia* Uniwersytetu Jagiellońskiego.

^{1. &}lt;u>Autorstwo skryptu:</u>

2. Prowadzenie ćwiczeń rachunkowych/audytoryjnych w języku angielskim z przedmiotów:

Physical chemistry – exercises
Theoretical chemistry and spectroscopy – exercises

dla kierunku Chemie na Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria).

- 3. Współprowadzenie wykładu monograficznego z przedmiotu *Spektroskopia laserowa* dla specjalności *Fotochemia i Spektroskopia* na kierunku *Chemia* Uniwersytetu Jagiellońskiego.
- 4. Współprowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu: Zaawansowane metody chemii fizycznej dla specjalności Fotochemia i Spektroskopia na kierunku: Chemia Uniwersytetu Jagiellońskiego, a w ramach tych zajęć prowadzenie ćwiczenia: Spektroskopia UV cząsteczek schłodzonych w strumieniu naddźwiękowym.
- 5. Prowadzenie zajęć z przedmiotu Chemia:
 - wykładów,
 - ćwiczeń rachunkowych/ audytoryjnych
 - ćwiczeń laboratoryjnych

dla kierunków:

- Fizyka Techniczna
- Inżynieria Materiałowa
- Systemy Diagnostyczne w Medycynie
- Edukacja Techniczno-Informatyczna

na Uniwersytecie Rzeszowskim.

- 6. Prowadzenie zajęć:
 - wykładów,
 - ćwiczeń rachunkowych/ audytoryjnych
 - ćwiczeń laboratoryjnych

z przedmiotów związanych ze spektroskopia molekularną prowadzonych na Uniwersytecie Rzeszowskim:

- Spektroskopia molekularna dla kierunku Fizyka
- Spektroskopia materiałów dla kierunku Fizyka Techniczna oraz kierunku Inżynieria Materiałowa
- Wprowadzenie do spektroskopii dla kierunku Systemy Diagnostyczne w Medycynie
- Spektroskopia w badaniach biologiczno-chemicznych dla kierunku Systemy Diagnostyczne w Medycynie.

III.4. UCZESTNICTWO W PROJEKTACH FINANSOWANYCH Z FUNDUSZY STRUKTURALNYCH ORAZ FUNDUSZY SPOŁECZNYCH UNII EUROPEJSKIEJ

III.4.1. ROZWÓJ POTENCJAŁU NAUKOWO-BADAWCZEGO I BAZY APARATUROWEJ

Uczestniczyłem wymienionych poniżej projektach infrastrukturalnych, mających na celu rozwój potencjału naukowo-badawczego i bazy aparaturowej, a współfinansowanych z funduszy Unii Europejskiej.

 Uczestnictwo w projekcie ATOMIN "Badanie układów w skali atomowej: nauki ścisłe dla innowacyjnej gospodarki"_POIG.02.01.00-12-023/08, prowadzonego przez Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej oraz Wydział Chemii UJ, w okresie 2009-2012. Projekt przygotowany przez pracowników WFAIS i WCH UJ, finansowany z programu Unii Europejskiej: Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, działanie 2.1. "Rozwój ośrodków o wysokim potencjale badawczym".

Charakter uczestnictwa: wykonawca, pracownik naukowo-badawczy,

Mój udział w projekcie polegał na <u>przeprowadzeniu modernizacji aparatury do pomiarów widm</u> <u>wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji w naddźwiękowej wiązce molekularnej</u> (opisanej w Sekcja III.1.1), znajdującej się na Wydziale Chemii UJ (w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych), która została przeprowadzona w ramach funduszy przeznaczonych na rozbudowę i modernizację aparatury Laboratorium Fotochemii i Szybkich Technik Kinetycznych.

 Uczestnictwo w projekcie "Uniwersyteckie Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej" finansowany z Funduszy Rozwoju Regionalnego Unii Europejskiej, w ramach Regionalnej Strategii Innowacji Województwa Podkarpackiego na lata 2007-2013, (RPPK.01.03.0 0-18-0 01/10).

Charakter uczestnictwa: wykonawca, pracownik naukowo-badawczy

A) osoba odpowiedzialna za <u>zaprojektowanie i uruchomienie zestawu aparaturowego</u> <u>do pomiarów widm w naddźwiękowych wiązkach molekularnych</u> (w ramach Pracowni Spektroskopii Molekularnej w Laboratorium Spektroskopii Materiałów CIiTWTP).

Przebieg tego projektu opisano sekcji III.1.2.

B) osoba odpowiedzialna za <u>zaprojektowanie i uruchomienie Pracowni Fizykochemii</u> <u>i Modelowania Molekularnego</u> w ramach Laboratorium Spektroskopii Materiałów CIiTWTP a obecnie kierownik tej pracowni.

Zorganizowałem Pracownię Fizykochemii i Modelowania Molekularnego (opisaną w Sekcji III.2), wchodzącą w skład CliTWTP przy UR, której obecnie jestem kierownikiem

III.4.2. ROZWÓJ POTENCJAŁU DYDAKTYCZNEGO

Uczestniczyłem wymienionych poniżej projektach, mających na celu rozwój potencjału dydaktycznego uczelni wyższych, a współfinansowanych z Funduszy Społecznych Unii Europejskiej.

 Uczestnictwo w programie "UR – Nowoczesność i Przyszłość Regionu", realizowanego na Uniwersytecie Rzeszowskim, a finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Działanie 4.1 "Wzmocnienie i rozwój potencjału dydaktycznego uczelni oraz zwiększenie liczby absolwentów kierunków o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy" Priorytetu IV "Szkolnictwo wyższe i nauka". Okres trwania projektu: 2010-2016.

Charakter uczestnictwa w projekcie:

- a) autor skryptu z przedmiotu chemia,
- b) autor materiałów dydaktycznych do przedmiotu chemia,
- c) współautor materiałów dydaktycznych do przedmiotu spektroskopia materiałów,
- d) uczestnik specjalistycznego kursu języka angielskiego w ramach działania "Budowa potencjału dydaktycznego Uniwersytetu Rzeszowskiego na poziomie europejskim".
- Uczestnictwo w Programie "NANO Nowoczesna Atrakcyjna oferta edukacyjna Nowo Otwartego kierunku "Inżynieria Materiałowa" na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego" Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Narodowa Strategia spójności. Okres trwania projektu: 2010-2016.

Charakter uczestnictwa w projekcie: autor i osoba prowadząca kurs wyrównawczy z chemii dla studentów kierunku Inżynieria Materiałowa.

III.5. UMIEJĘTNOŚCI I KWALIFIKACJE NAUKOWO-BADAWCZE

Specjalności:	chemia fizyczna: spektroskopia molekularna, fotochemia, obliczenia kwantowo- chemiczne			
Techniki badań eksperymentalnych	Wieloletnie doświadczenie w zakresie technik <u>spektroskopii laserowej</u> w naddźwiękowych wiązkach molekularnych:			
	 technika swobodnego, impulsowego strumienia naddźwiękowego supersonic jet (supersonic pulsed free jet) widma laserowo indukowanej fluorescencji laser-induced fluorescence excitation spectra LIF spektroskopia zaniku promieniowania we wnęce rezonansowej Cavity Ring- Down Spectroscopy CRDS spektroskopia wielofotonowej rezonansowej jonizacji z detekcją spektrometrem masowym czasu przelotu REMPI-TOF 			
	Wieloletnie doświadczenie w zakresie pracy z aparaturą laserową:			
	 przestrajalne systemy laserowe wysokiej rozdzielczości wykorzystujące lasery barwnikowe 			
	 – przestrajalne systemy laserowe wysokiej rozdzielczości wykorzystujące nieliniowe metody mieszania częstości optycznych (<i>optical parametric</i> <i>oscillator</i>) OPO i generatory wyższych harmonicznych SHG i THG, 			
	Wieloletnie doświadczenie w pracy z aparaturą i technikami wysokiej próżni:			
	 komory wysokiej próżni i mierniki próżni systemy pomp wysokiej próżni, działające w oparciu o: pompy dyfuzyjne, pompy turbomolekularne, pompy Roota 			
Metody obliczeniowe chemii kwantowej:	Obliczenia kwantowo chemiczne <i>ab initio</i> dla cząsteczek we wzbudzonych stanach elektronowych:			
	 wielokonfiguracyjną metodą samouzgodnionego pola w kompletnej przestrzeni aktywnej Complete Active Space Self-Consistent Field CASSCF wielokonfiguracyjnymi metodami rachunku zaburzeń 2-nd order Complete Active Space Perturbation Theory CASPT2, 3-rd order Complete Active Space Perturbation Theory CASPT3 wieloreferencyjną metodą oddziaływania konfiguracji i wieloreferencyjną metodą sprzężonych klasterów Multi-Reference Configuration Interaction MR CI, Multi-Reference Coupled Cluster MR CCSD metodami opartymi o teorię rachunku zaburzeń periodycznie zależnych od czasu w połączeniu z teorią funkcjonału gęstości Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT przybliżoną perturbative Coupled Cluster CC2 Umiejętność obsługi programów do obliczeń kwantowo-chemicznych: Gaussian, Molcas, Molpro, Turbomole 			
Znajomość języków obcych:	angielski – bardzo dobra (FCE 1998), rosyjski – dobra, niemiecki – podstawowa			

Prenpar Kleh Podpis wnioskodawcy