

Spektroskopia w podczerwieni dostarcza najpełniejszych danych pomiarowych dotyczących złożonej dynamiki ruchów atomów w mostkach wodorowych. Najcenniejsze i najbardziej obiecujące wyniki badań otrzymuje się dokonując pomiaru przestrzennie zorientowanych próbek monokrystalicznych w szerokim zakresie temperatur, przy użyciu światła spolaryzowanego. Pomiar spolaryzowanych widm, kryształów molekularnych, które charakteryzują się zróżnicowanym rozkładem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, umożliwia dokładne zbadanie i interpretację nowych, niezwykle efektów spektralnych. Tematem mojej rozprawy doktorskiej było zbadanie własności spektralnych cyklicznych trimerów i tetramerów wiązań wodorowych w oparciu o widma w podczerwieni. Główna część badań oparta była na pomiarze efektów temperaturowych oraz *efektów samoorganizacji izotopowej H/D* w związanych wodorowo cyklach. Pomiar widm spolaryzowanych wykonano w szerokim zakresie temperatur, w zakresie częstości protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, dla kryształów molekularnych zawierających wodorowo związane cykliczne trimery, tetramery a nawet heksamery w sieci krystalicznej. Dowiedziono, że indywidualne własności spektralne monokryształów pozostają w ścisłej zależności ze strukturą elektronową dwóch różnych co do wielkości układów molekularnych. Mechanizm wibronowy, polegający na sprzężeniu ruchu protonów w mostkach wodorowych z ruchami elektronów z orbitali molekularnych typu π określa sposób, w jaki wiązania wodorowe w stanie wibracyjnie wzbudzonym są sprzężone ekscytonowo. W mechanizmie typu „tail-to-head”(TH), wszystkie wiązania wodorowe w cyklu są silnie sprzężone ekscytonowo za pośrednictwem π -elektronów. Z kolei mechanizm typu „side-to-side” (SS) umożliwia sprzężenie ekscytonowe naprzeciwległych par wiązań wodorowych w tetramerze oraz sąsiadujących wiązań wodorowych w trimerze. Udział każdego z mechanizmów, TH i SS jest zależny zarówno od struktury elektronowej asocjujących molekuł jak i od temperatury. Fakt ten wyjaśnia różnice dotyczące ewolucji temperaturowej na widmach badanych układów. Co więcej, mechanizm sprzężenia ekscytonowego zależy również od symetrii monokryształu oraz od składu izotopowego mostków wodorowych. Zbadano również zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach cyklicznych trimerów i tetramerów. Biorąc pod uwagę dwie grupy związków, różniących się strukturą elektronową można stwierdzić, że cecha ta ma kluczowe znaczenie w wyżej wspomnianym procesie. W przypadku związków zawierających duże układy π -elektronowe, jednakowe izotopy wodoru H lub D zajmują wszystkie mostki wodorowe w cyklu trimeru lub tetrameru. Dla związków z niewielkimi ugrupowaniami π elektronów, mechanizm *samoorganizacji izotopowej H/D* obejmuje pary naprzeciwległych wiązań wodorowych w tetramerze.