

Streszczenie pracy doktorskiej

Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni kryształów molekularnych, zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy wodorowo związanej molekuł.

Anna Polasz

Spektroskopia w podczerwieni z użyciem światła spolaryzowanego jest jedną z najskuteczniejszych metod badania sprzężeń pomiędzy wiązaniami wodorowymi w kryształach molekularnych. Najnowsze badania eksperymentalne oraz niedawno zaproponowane podejście teoretyczne wskazują, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy właściwościami spektralnymi w podczerwieni i molekularną strukturą elektronową układów tworzących nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych. Struktura elektronowa zasocjowanych cząsteczek określa sposób, w jaki zachodzi wibracyjne sprzężenie ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w łańcuchach.

W przypadku kryształów, których cząsteczki zawierają duże, zdelokalizowane układy π -elektronowe, sprzężone bezpośrednio z wiązaniami wodorowymi, sąsiadujące ze sobą wiązania wodorowe w łańcuchu są ze sobą silnie sprzężone ekscytonowo jak „ogon-dogłowy” (TH). Całkowicie symetryczne drgania protonów w wiązaniami wodorowych (drgania „w-fazie”) generują prąd elektronowy oscylujący wzdłuż każdego indywidualnego łańcucha molekularnego. Jednakże, stosunkowo słabe sprzężenie ekscytonowe „poprzez-przestrzeń” (SS), obejmuje dwa blisko położone wiązania wodorowe, które należą do dwóch różnych, sąsiadujących ze sobą łańcuchów. Sprzężenie typu „bok-do-boku” pojawiające się w efekcie działania sił van der Waalsa jest typowe dla układów molekularnych, które w swojej strukturze nie posiadają dużych układów π -elektronowych, ale jedynie niewielkie układy π -elektronowe, takie jak grupa karbonylowa lub tiokarbonylowa. Względny udział dwóch typów *sprzężenia Davydowa* jest zależny od temperatury.

Silne *sprzężenie Davydowa* typu TH, obejmujące wiązania wodorowe w pojedynczych łańcuchach, dominuje w niskich temperaturach, dla molekuł zawierających duże układy π -elektronowe. Wraz ze wzrostem temperatury maleje względny udział mechanizmu typu TH w generowaniu widma na korzyść sprzężenia typu SS, ze względu na zanik prądu elektronowego indukowanego w poszczególnych łańcuchach przez oscylujące protony, z uwagi na duże amplitudy ruchów termicznych atomów.

Dwa konkurujące ze sobą mechanizmy sprzężenia ekscytonowego, tj. TH i SS, są odpowiedzialne za pojawienie się w spolaryzowanych widmach temperaturowo zależnych efektów *rozszerzenia Davydowa*, jak również zależnych od temperatury efektów dichroizmu liniowego różnicujących właściwości polaryzacyjne dwóch przeciwnych gałęzi pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} .