

Spektroskopia porficenu i jego pochodnych w warunkach naddźwiękowego rozprężania gazu przy użyciu konwencjonalnego grzania próbki i/lub techniki laserowego jej odparowywania

Ephriem Tadesse Mengesha

Promotor: Prof. dr hab. Jerzy Sepioł

Instytut Chemii Fizycznej, Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa

Abstrakt

Porficen (Pc) i jego izotopomery badano w naddźwiękowej wiązce molekularnej stosując laserowe wzbudzenie fluorescencji (LIF), pomiary fluorescencji dyspersyjnej wzbudzonej selektywnie do pojedynczych stanów wibronowych (SVLF) i dwukolorową spektroskopię „wypalania-dziur”, włączając w to również obliczenia kwantowo-mechaniczne geometrii i struktury wibronowej stanu podstawowego (S_0) i najniższego elektronowo wzbudzonego stanu (S_1). Porficen jest modelem dla koherentnego dwuprotonowego tunelowania w symetrycznej studni potencjału, o czym świadczy rozszczepienie tunelowe obserwowane w elektronowej absorpcji i emisji. Wyniki prowadzą do wiarygodnego oznaczenia modów niskoczęstotliwościowych w stanach elektronowych S_0 and S_1 . Wartości rozczepień tunelowych zostały określone dla stanów wibronowych stanu podstawowego. W przypadku modu A_{2g} wspomagającego tautomeryzację, wartości rozszczepienia tunelowego rosną wraz z wibracyjną liczbą kwantową. Zastąpienie jednego lub dwóch wodorów we wnęce z grupami NH przez deuterony prowadzi do drastycznego zmniejszenia rozszczepienia tunelowego. Różne wartości rozszczepienia tunelowego były obserwowane dla współwzbudzonych dwóch lub więcej wibracji.

Efekt słabego zaburzenia powodowany zastąpieniem protonów na obwodzie szkieletu porficyny poprzez deuterium był szczegółowo badany i został opisany dla próbki heterogenicznej ($Pc-d_{mix}$) o różnym stopniu zdeuterowania ale z dominującym udziałem obwodowo deuterowanego izotopologu $Pc-d_{12}$. W tym przypadku, zastosowano z sukcesem metodę desorpcji laserowej w celu badania próbki w wiązce naddźwiękowej. Badano fluorescencję $Pc-d_{mix}$ (LIF i SVLF) jak również przeprowadzono odpowiednie obliczenia. Wpływ symetrii molekularnej był analizowany porównując spektroskopie Pc , $Pc-d_{12}$ i $Pc-d_{11}$. Przesunięte w kierunku niebieskim (c.a. 32 cm^{-1}) widma $Pc-d_{12}$ pokazują podobne rozszczepienia tunelowe zarówno dla przejścia elektronowego 0-0 jak też aktywnego modu $2A_g$. Jednakże nieoczekiwany efekt zaobserwowano dla całkowicie symetrycznego modu $4A_g$. Jest on neutralny w Pc podczas gdy



INNOVATIVE ECONOMY
NATIONAL COHESION STRATEGY



EUROPEAN UNION
EUROPEAN REGIONAL
DEVELOPMENT FUND



w $Pc-d_{12}$ zwiększa rozszczepienie. Ten efekt można wyjaśnić analizując wektory przesunięcia atomów w modzie $4A_g$ po deuteracji.

Model symetrycznego sprzężenia modu (SMC) został zastosowany do śledzenia efektu sprzężenia modu na dwuwymiarowej powierzchni potencjału (jeden wymiar wzdłuż współrzędnej tunelowania i drugi wzdłuż współrzędnej modu wspomagającego $2A_g$) porficenu. Wyniki doświadczalne rozszczepienia tunelowego zostały dobrze odtworzone przez powyższy model.

Mocniejsze perturbacje zaobserwowano w zjawisku tunelowania protonów dla 2,7,12,17-cztero-tert-butylo-porficenu (TTPc) w naddźwiękowej wiązce molekularnej. Wyniki pomiarów widm LIF i SVLF dla TTPc wprowadzanego do wiązki molekularnej poprzez konwencjonalne grzanie piecyka a także obliczenia chemii kwantowej wskazują na obecność w fazie gazowej trzech izomerów: dwóch *trans* (jeden o symetrii C_{2h} i drugi o symetrii C_s) i trzeciego *cis* (o symetrii C_{2v}). Rozszczepienie tunelowe około 10 cm^{-1} zaobserwowano dla struktury *cis* podczas gdy nie zaobserwowano rozszczepienia dla obu form *trans*. Jest to w zgodzie z obliczoną najkrótszą długością wiązania NH...N formy *cis*. Interesującym jest, że widmo LIF mierzone z zastosowaniem desorpcji laserowej wskazuje na obecność w wiązce naddźwiękowej tylko izomeru *cis*.



INNOVATIVE ECONOMY
NATIONAL COHESION STRATEGY



EUROPEAN UNION
EUROPEAN REGIONAL
DEVELOPMENT FUND

