

Streszczenie rozprawy doktorskiej  
Autor: Piotr Skibiński  
Promotor: prof. dr hab. Czesław Radzewicz

## **Ultraszybka absorpcja przejściowa w podczerwieni; budowa układu doświadczalnego oraz pomiar dynamiki przeniesienia protonu w pochodnych 7-hydroksychinolino-8-karbaldehydu**

Tematem przewodnim pracy jest opis konstrukcji i działania układu optycznego do pomiarów czasoworozdzielczej absorpcji przejściowej w podczerwieni. Układ jest oparty na 100 kHz źródle wiązki fundamentalnej składającym się z tytanowo-szafirowego laserowego oscylatora femtosekundowego oraz wzmacniacza regeneratywnego. Źródło generuje 75 fs impulsy o energii 6  $\mu$ J, które są następnie przetwarzane w dwóch stopniach nieliniowych: wzmacniaczu parametrycznym (OPA) oraz układzie generacji różnicy częstości (DFG). W efekcie otrzymuje się impulsy podczerwone wiązki próbującej strojone w zakresie długości fali 2.4 – 10.5  $\mu$ m. Wiązka pompująca o długości fali 400 nm wytwarzana jest w procesie generacji drugiej harmonicznej (SHG).

Na potrzeby części detekcyjnej układu zaprojektowana i zbudowana została prototypowa kamera z dwuwymiarowym detektorem opartym na półprzewodniku HgCdTe czułym w zakresie długości fal 1.7 – 10.5  $\mu$ m. Kamera pozwalała na jednoczesną rejestrację trzech widm pochodzących z tego samego źródła impulsów próbujących, dzięki czemu poszerzone zostały możliwości pomiarowe i zmniejszone szумы detekcji.

Układ optyczny został scharakteryzowany. Zmierzone zostały energie i widma dostępnych impulsów wzbudzających i próbujących. Czasowa funkcja aparaturowa układu została wyznaczona na podstawie pomiarów absorpcji przejściowej w krzemie oraz metodą widmowo rozdzielonej wzajemnej korelacji (XFROG). Przeprowadzona została analiza szumów, która wykazała wysoką krótkookresową stabilność impulsów. Typowa czułość osiągnięta w pomiarach roztworów związków chemicznych została oszacowana na około 20  $\mu$ OD.

Pomiary spektroskopowe zostały przeprowadzone dla dwóch wybranych układów chemicznych. Roztwory kumaryny 337 w acetonitrylu i N-metyloanilinie posłużyły jako wzorzec odniesienia do optymalizacji układu pomiarowego. Uzyskane wyniki ukazujące proces przeniesienia elektronu zostały porównane z wcześniej opublikowanymi w literaturze.

Autorskie pomiary zostały wykonane dla roztworów dwóch metylowych pochodnych 7-hydroksychinolino-8-karbaldehydu w acetonitrylu. W literaturze zapostulowany został dla tych związków mechanizm prototropowej tautomeryzacji w stanie wzbudzonym nazwany mechanizmem „dźwigu molekularnego”. Dostępna w układzie długość fali wiązki wzbudzającej pozwoliła na selektywne wzbudzenie jednej z obserwowanych w stanie podstawowym form tautomerycznych i monitorowanie następującej po nim dynamiki wibracyjnej w celu weryfikacji tego mechanizmu. Na podstawie serii pomiarów absorpcji przejściowej w podczerwieni oraz uzupełniających pomiarów czasoworozdzielczej fluorescencji zaproponowany został model opisujący kinetykę związków w stanie wzbudzonym. Główny zanik fluorescencji został przypisany przejściu międzysystemowemu, a obserwowana dynamika wibracyjna została przypisana możliwemu procesowi przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT).

Wybrane wyniki pomiarów innych związków zostały zamieszczone w dodatku.