

mgr inż. Małgorzata Wielgus  
Zakład Chemii Fizycznej i Kwantowej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wrocławska

### **Tytuł rozprawy:**

Eksperymentalne badania dwufotonowych widm absorpcyjnych molekuł w roztworach: solwatochromizm dwufotonowy

### **Streszczenie:**

Zjawisko jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów jest jednym z najbardziej spektakularnych przejawów nieliniowego oddziaływania światła z materią. Jego fundamentalną cechą jest możliwość obsadzenia stanu wzbudzonego cząsteczki poprzez oddziaływanie z dwoma fotonami o energii dwukrotnie mniejszej, niż w przypadku absorpcji liniowej. Ilościową miarą procesu absorpcji dwufotonowej jest przekrój czynny na absorpcję dwufotonową wyrażany w jednostce Göppert-Mayer (GM). W chwili obecnej ze względu na potencjał aplikacyjny absorpcji dwufotonowej, prowadzi się wielowątkowe badania mające na celu syntezę molekuł wykazujących duże wartości wymienionego parametru.

Zjawisko związane ze zmianą położenia, szerokości i intensywności pasma w widmie absorpcyjnym lub emisyjnym molekuł w funkcji użytego rozpuszczalnika określane jest mianem solwatochromizmu. W literaturze przedmiotu istnieją przykłady znacznych przesunięć maksimum pasm absorpcji ku czerwieni (solvatochromizm dodatni) i fioletowi (solvatochromizm ujemny), jak również odnotowuje się zmiany intensywności tych pasm.

Do niedawna oba wymienione zjawiska badane były oddzielnie. Dostępne doniesienia ekspermentalne traktujące o wpływie otoczenia molekularnego na absorpcję dwufotonową są nieliczne, bardzo często fragmentaryczne lub wykonywane niejako przy okazji pełnej charakteryzacji badanego układu molekularnego. Brakuje dedykowanych dociekań, w których podjęto by próbę systematycznej obserwacji zjawiska. W związku z powyższym niniejsza dysertacja stanowi próbę prześledzenia wpływu rozpuszczalnika na absorpcję dwufotonową powszechnie znanych modelowych układów molekularnych. Stanowią je 4-dimetylamino-4'-nitrostylben, będący cząsteczką o niewielkim dodatnim solwatochromizmie; bardzo dobrze znany układ wykazujący jeden z największych ujemnych efektów rozpuszczalnikowych, mianowicie 2,6-difenyl-4-(2,4,6-trifenyl-1-pirydynio)fenolan, szerzej znany jako betaina Reichardta oraz *p*-nitroanilina charakteryzująca się bardzo dużym solwatochromizmem dodatnim. Są to układy,

dla których istnieją dane teoretyczne pochodzące z obliczeń kwantowo-chemicznych lub istnieje możliwość wykonania takich obliczeń przy użyciu zaawansowanych metod teoretycznych. Były one również wykorzystywane przy okazji wielu innych badań, w związku z czym są stosunkowo dobrze opisane pod względem właściwości spektroskopowych. Ponadto w niniejszej pracy przeprowadzono pomiary solwatochromizmu fioletu krystalicznego charakteryzującego się strukturą oktapolową. W szczególności główne cele niniejszej rozprawy doktorskiej były następujące:

- wykonanie i przedstawienie pomiarów pełnych widm absorpcji dwufotonowej modelowych układów molekularnych, charakteryzujących się zarówno dodatnim, jak i ujemnym solwatochromizmem;
- przeanalizowanie wpływu polarności rozpuszczalnika na przesunięcie solwatochromowe oraz zmianę wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową zadanych modelowych układów molekularnych oraz porównanie z obserwacjami w zakresie absorpcji liniowej;
- porównanie przewidywań modelu dwustanowego z danymi eksperymentalnymi oraz ich analiza na podstawie danych uzyskanych dla wybranych układów molekularnych.

W pierwszej części niniejszej rozprawy wprowadzono oraz wytłumaczono pojęcia oraz niezbędne elementy teorii, na których bazowano w trakcie przeprowadzonej pracy badawczej. W drugiej części opisano metodologię pomiarową oraz teoretyczne podstawy analizy uzyskanych danych pomiarowych. Z kolei w trzeciej części przedstawiono wyniki badań własnych prowadzonych dla wymienionych układów solwatochromowych oraz fioletu krystalicznego. Ze względu na charakter niniejszej pracy oraz na fakt, iż badane układy molekularne są układami modelowymi, bardzo dobrze zbadanymi zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie, każda część dotycząca analizowanej molekuly rozpoczyna się od podsumowania danych literaturowych na temat poszczególnych układów. Struktura pracy jest odzwierciedleniem cyklu trzech zamkniętych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz pracy przeglądowej stanowiącej rozdział w książce dotyczącej szeroko pojętego zagadnienia rozpuszczalników (Chem. Phys. Lett. 554 (2012) 113, ChemPhysChem 14 (2013) 3731, Dyes Pigm. 113 (2015) 426, Handbook of Solvents, VOLUME 1. Properties, str. 695-724, ChemTec Publishing). Ostatni podrozdział rozprawy, traktujący o cząsteczce fioletu krystalicznego, stanowi element pracy będącej w przygotowaniu.