

Streszczenie

Głównym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie zintegrowanego protokołu pozwalającego na nieempiryczne symulacje elektronowych widm jedno- oraz dwukwantowych z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej oraz wpływu otoczenia. W tym celu, sporządzono krytyczną ocenę przydatności szerokiego zbioru metod kwantowo-chemicznych do przewidywania kluczowych parametrów opisujących widmo absorpcyjne, tj. intensywności, struktury oscylacyjnej, poszerzenia niejednorodnego oraz pozycji maksimum pasm. Zasadniczy nacisk położono na zbadanie wiarygodności teorii funkcjonałów gęstości, a uzyskane rezultaty skonfrontowano z wynikami otrzymanymi za pomocą metody sprzężonych klastrów oraz z danymi doświadczalnymi.

Badania dotyczące metodologii obliczeń intensywności pasm w spektroskopii dwukwantowej koncentrowały się na wyjaśnieniu przyczyn rozbieżności, które zostały odnotowane w literaturze przedmiotu, w przewidywaniach teorii funkcjonałów gęstości w sformułowaniu zaproponowanym przez Kohna i Shama oraz metody sprzężonych klastrów. Obliczenia wykonano dla zbioru kilkudziesięciatomowych cząsteczek chelatów organoboronów oraz związków należących do grupy difluoroborów w fazie gazowej przy użyciu różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Uzyskane wyniki badań jednoznacznie pokazały, iż jedynie funkcjonały zawierające podział Ewalda operatora kulombowskiego oddziaływania elektronów są adekwatne do obliczeń intensywności przejść dwukwantowych, ponieważ jako jedyne (spośród testowanych) poprawnie opisują kanały optyczne biorące udział w absorpcji dwufotonowej. Analiza porównawcza wyników obliczeń podstawowych parametrów spektroskopowych, która bazowała na autorskim opracowaniu modelu kilkustanowego dla formalizmu funkcji odpowiedzi dla teorii niehermitowskich dowiodła, iż różnice w przewidywaniach wynikają ze zbyt niskich wartości momentów dipolowych w stanie wzbudzonym. Uzyskane rezultaty wskazują na potrzebę opracowania nowych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych, które dokładniej opiszą nieliniowe właściwości optyczne cząsteczek organicznych.

Kolejny wątek badawczy pracy dotyczył metodologii wyznaczania struktury oscylacyjnej pasm w elektronowych widmach jedno- oraz dwukwantowych. W kontekście tych rozważań, po raz pierwszy zaprezentowano przejrzysty schemat umożliwiający wybór odpowiedniej metody na podstawie prostego do obliczenia parametru, tj. wibracyjnej energii reorganizacji. Jak pokazano, zaproponowana jednoparametrowa diagnostyka w dużym stopniu usprawnia procedurę oceny metod obliczeniowych, ponieważ bazuje na porównaniu danych liczbowych, a nie na wizualnym zestawieniu obliczonych i referencyjnych pasm. Potencjał takiego podejścia pokazano na przykładzie dużej grupy barwników fluorescencyjnych przy użyciu szerokiego zbioru funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. W przypadku symulacji widm dwukwantowych ze strukturą oscylacyjną, zaproponowany schemat rozszerzono o dodatkowy parametr, tj. wibracyjny wkład do aktywności dwukwantowej w przybliżeniu harmonicznym. Uzyskane wyniki badań dla cząsteczek chalkonów wskazały na użyteczność takiej diagnostyki w symulacjach wychodzących poza przybliżenie Francka-Conдона.

Celem pracy było również zbadanie przydatności podejścia hybrydowego, wykorzystującego model polaryzowalnego otoczenia oraz symulacje dynamiki molekularnej, do obliczeń poszerzenia niejednorodnego pasm. W szczególności, oceniono wpływ opisu geometrii cząsteczki w symulacjach dynamiki molekularnej, jak i wyboru metody kwantowo-chemicznej

w oszacowaniu poszerzenia pasm w elektronowych widmach absorpcyjnych. Wyniki badań pokazały, iż jedynie podejście łączące obliczenia poszerzenia niejednorodnego za pomocą dynamiki molekularnej (dla cząsteczki o zamrożonych stopniach swobody) z symulacjami widm o dużej rozdzielczości ze strukturą oscylacyjną wyznaczoną za pomocą metod kwantowo-chemicznych, prowadzi do satysfakcjonujących rezultatów. Pozostałe podejścia, które nie zawierały kwantowo-chemicznego opisu drgań cząsteczki nie odtworzyły wartości eksperymentalnych dla cząsteczki chalkonu w roztworze metanolu.

Przeprowadzone badania miały nie tylko charakter metodologiczny, ale również zostały ukierunkowane na modelowanie właściwości optycznych cząsteczek o potencjalnych zastosowaniach praktycznych. Dla przykładu, uzyskane wyniki obliczeń pozwoliły na wyjaśnienie molekularnego mechanizmu detekcji kationów cynku przez znacznik fluorescencyjny oraz na opracowanie strategii projektowania dwufotonowych absorberów należących do rodziny difluoroborów. Powodzenie wykonanych w tym kierunku badań pokazuje, iż teoria funkcjonałów gęstości, mimo ograniczonej dokładności, może być stosowana do jakościowych analiz w obszarze symulacji widm jedno- i dwukwantowych.

Podsumowując, w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej udało się uzyskać ciekawe wyniki badań o znaczeniu zarówno metodologicznym, jak i praktycznym, które niewątpliwie przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat symulacji jedno- i dwukwantowych elektronowych widm absorpcyjnych cząsteczek w roztworach. Integralną część pracy doktorskiej stanowią badania otrzymane w wyniku realizacji programu "Diamentowy Grant" finansowanego przez MNiSW. Badania, których wyniki przedstawiono w rozprawie doktorskiej, zostały opublikowane w renomowanych periodykach o cyrkulacji międzynarodowej w cyklu złożonym z pięciu publikacji.