



# Niskotemperaturowe badania fotochemii i spektroskopii cyjanoacetylenów o znaczeniu astrofizycznym

**Michał Turowski**

*RM*

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.443/12**



90000000185304

*A-21-7*

*K-9-180*



**Rozprawa doktorska wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów  
Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa**

**pod kierunkiem  
dr hab. Roberta Kołosa, prof. nzw. IChF PAN**

**Warszawa, sierpień 2012**



B. 443/12

„Gdybym (...)  
posiadał wszelką wiedzę (...),  
i wszelką możliwą wiarę,  
tak iżbym góry przenosił,  
a miłości bym nie miał,  
byłbym niczym (...),  
nic bym nie zyskał”.

– z Pierwszego Listu św. Pawła do Koryntian

*Pracę dedykuję moim rodzicom, Aleksandrowi i Zuzannie.  
Dziękuję, że mnie przyjęliście, za waszą miłość i trud wychowania.  
Dziękuję też memu Panu, Jezusowi Chrystusowi, za dar miłości, życia  
i prowadzenia do coraz większej wolności*

Michał



*Serdecznie dziękuję za wszechstronną pomoc,  
na którą zawsze mogłem liczyć oraz  
za wskazywanie naukowych ścieżek, mojemu  
promotorowi*

*dr hab. Robertowi Kołosowi*

*Dziękuję za wszelką okazaną pomoc wszystkim  
współpracownikom z IChF PAN oraz  
CNRS (Francja) w szczególności:*

*pani prof. Claudine Crépin*

*oraz*

*dr Marcinowi Gronowskiemu*

*a wszystkim przyjaciołom za wsparcie*

# Niskotemperaturowe badania fotochemii i spektroskopii cyjanoacetylenów o znaczeniu astrofizycznym

## Streszczenie

Przedstawiam rezultaty spektroskopowych i fotochemicznych badań cyjanoacetylenów (cyjanopoliynów) – molekuł, które zaliczają się do najważniejszych poznanych składników gazu międzygwiazdowego. Eksperymenty przeprowadzałem głównie w środowisku zestalonych gazów szlachetnych. Ich wynikiem jest m.in. odkrycie fotochemicznej konwersji cyjanoacetyleny ( $\text{HC}_3\text{N}$ ), w warunkach niskotemperaturowych, do dłuższych łańcuchów cyjanopoliacetylenowych:  $\text{C}_4\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_7\text{N}$  i  $\text{C}_8\text{N}_2$ . Identyfikacja wymienionych nitryli oraz dwunitryli została dokonana poprzez analizę luminescencji próbek poddanych fotolizie. Alternatywną metodą było poddawanie mieszaniny prekursora z gazem szlachetnym rozładowaniom elektrycznym, przed wymrożeniem jej na powierzchni zimnego podłoża (technika CWRD; ang. *cold window radial discharge*). Obok wymienionych cząsteczek chemicznych, większych od prekursora, obserwowałem również luminescencję innych produktów, m.in. anionu  $\text{C}_3\text{N}^-$ . Badania elektronowych widm emisyjnych zostały przeprowadzone również dla niektórych czystych związków, uzyskanych na drodze preparatywnej syntezy organicznej. Odkryta została silna fosforescencja  $\text{HC}_5\text{N}$ , natomiast interpretacja widma fosforescencji  $\text{C}_4\text{N}_2$  została znacznie pogłębiona. Dla  $\text{HC}_5\text{N}$  oraz  $\text{C}_4\text{N}_2$  przeprowadzone zostały także doświadczenia zmierzające do wykrycia produktów powstających podczas fotolizy, bądź podczas rozładowań typu CWRD. Badania spektroskopii w podczerwieni przyczyniły się do identyfikacji izomerów  $\text{HC}_5\text{N}$  oraz anionu  $\text{C}_5\text{N}^-$ ; zastosowałem przy tym znakowanie izotopowe prekursora ( $\text{HC}_5\text{N}$ ). Wiedza na temat spektroskopii oscylacyjnej  $\text{HC}_5\text{N}$  została poszerzona o pomiary rozproszenia Ramana. Rozprawa zawiera także wstępne wyniki badań spektroskopii i fotochemii  $\text{HC}_3\text{N}$  w zestalonym parawodorze.

Dla realizacji tego doktoratu ważna była ożywiona współpraca z ośrodkami francuskimi, przede wszystkim z Laboratoire de Photophysique Moléculaire (CNRS, Orsay), gdzie mogłem korzystać z aparatury komplementarnej w stosunku do dostępnej w IChF PAN.

## Low-temperature photochemical and spectroscopic studies of the cyanoacetylenes of astrophysical relevance.

### Abstract

Here I present the results of spectroscopic and photochemical investigations on cyanoacetylenes (cyanopolyynes) – molecules belonging to the most important ones detected in the interstellar medium. The experiments, performed mostly in the environments of frozen noble gases, have resulted, inter alia, in the photochemical conversion of cyanoacetylene ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) into longer cyanopolyynic chains:  $\text{C}_4\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_7\text{N}$  or  $\text{C}_8\text{N}_2$ . The identification of these nitriles and dinitriles was accomplished via the analysis of luminescence emitted from photolysed samples. Alternative method consisted in subjecting a gaseous mixture, containing the precursor and rare gas atoms, to electric discharges, prior to its solidification onto the cold substrate (*cold window radial discharge* technique, CWRD). Apart from above listed molecules, larger than the precursor species, I could witness the appearance of additional luminescing products, among them the  $\text{C}_3\text{N}^-$  anion. The investigations of electronic emission spectra have also been carried out for some selected pure substances, synthesized with preparative organic chemistry methods. Strong phosphorescence of  $\text{HC}_5\text{N}$  was discovered, and the analysis of (already known)  $\text{C}_4\text{N}_2$  emission has been substantially extended. Investigations directed toward the detection of  $\text{HC}_5\text{N}$  photolysis (or CWRD-treatment) products have led to the identification of  $\text{HC}_5\text{N}$  isomers and of the  $\text{C}_5\text{N}^-$  anion; this was possible following the isotope labeling experiments. Knowledge of  $\text{HC}_5\text{N}$  vibrational spectroscopy was broadened with Raman scattering measurements. The Dissertation contains also preliminary data regarding spectroscopy and photochemistry of  $\text{HC}_3\text{N}$  molecules isolated in solid parahydrogen matrices.

Throughout this Ph.D. project, the cooperation with French laboratories, in particular with the Laboratoire de Photophysique Moléculaire of the CNRS (Orsay) was of great importance, as it granted me the access to a range of scientific instruments and methods – complementary to those available at IPC PAS.

Realizacja pracy została częściowo sfinansowana w ramach projektów badawczych:

- Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 3T09A 077 27 (2004–2008);
- Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, N N204 152 036 (2009-2012);
- Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, *Iuventus Plus 2010*, Nr 0441/H03/2010/70;
- polsko–francuskiego, PICS, Nr 4717 (2009–2011);
- polsko–francuskiego, POLONIUM (2007-2008);
- polsko–francuskiego, POLONIUM (2012-2013).

## Spis treści

1. Wstęp .....	13
1.1. Astrochemiczne znaczenie cyanoacetylenów .....	14
1.2. Spektroskopia i fotochemia cyanoacetylenów .....	21
1.3. Niskotemperaturowa izolacja matrycowa .....	31
2. Wykorzystane techniki.....	41
2.1. Układy kriogeniczne, próżniowe i przygotowanie próbek.....	42
2.2. Metody spektroskopowe .....	48
2.3. Techniki fotolizy .....	52
2.4. Metoda CWRD.....	54
2.5. Zastosowane metody chemii kwantowej .....	56
3. Wyniki badań oraz ich dyskusja .....	57
3.1. Dimery HC <sub>3</sub> N w stałym parawodorze.....	58
3.2. Fotochemia HC <sub>3</sub> N w matrycach niskotemperaturowych – nowo zidentyfikowane procesy oraz luminezujące produkty fotolizy .....	64
3.2.1. Wydłużanie łańcuchów cyanoacetylenowych .....	64
3.2.1.1. C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .....	64
3.2.1.2. C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .....	83
3.2.1.3. HC <sub>5</sub> N.....	86
3.2.1.5. C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> .....	94
3.2.2. Anion C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> .....	102
3.2.3. Inne produkty luminezujące .....	111
3.2.3.1. CN .....	111
3.2.3.2. C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .....	114
3.2.3.3. CH .....	118
3.2.3.4. C <sub>2</sub> .....	120
3.2.3.5. C <sub>3</sub> .....	124
3.2.4. Próby korelacji absorpcji UV-Vis z absorpcją IR.....	126
3.3. Spektroskopia i fotochemia HC <sub>5</sub> N .....	130
3.3.1. Spektroskopia HC <sub>5</sub> N .....	130
3.3.1.1. Spektroskopia oscylacyjna .....	130
3.3.1.2. Spektroskopia elektronowa.....	137
3.3.2. Fotochemia HC <sub>5</sub> N.....	152
3.3.2.1. Izocyjanodwuacetylen, HC <sub>4</sub> NC .....	155
3.3.2.2. Imina HNC <sub>5</sub> .....	158
3.3.2.3. Izomer rozgałęziony C <sub>4</sub> (H)CN.....	161
3.3.2.4. Anion C <sub>5</sub> N <sup>-</sup> .....	162
3.3.2.5. Tworzenie HC <sub>7</sub> N w matrycach niskotemperaturowych .....	164
3.3.2.6. Inne produkty fotolizy i rozładowań elektrycznych CWRD .....	170

3.4.	Spektroskopia i fotochemia C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .....	179
3.4.1.	Spektroskopia C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .....	179
3.4.2.	Fotochemia C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .....	193
4.	Wnioski końcowe oraz perspektywy przyszłych badań .....	205
5.	Dodatki .....	209
5.1.	Spis rysunków .....	210
5.2.	Spis tabel .....	218
5.3.	Spis skrótów .....	221
6.	Bibliografia .....	223

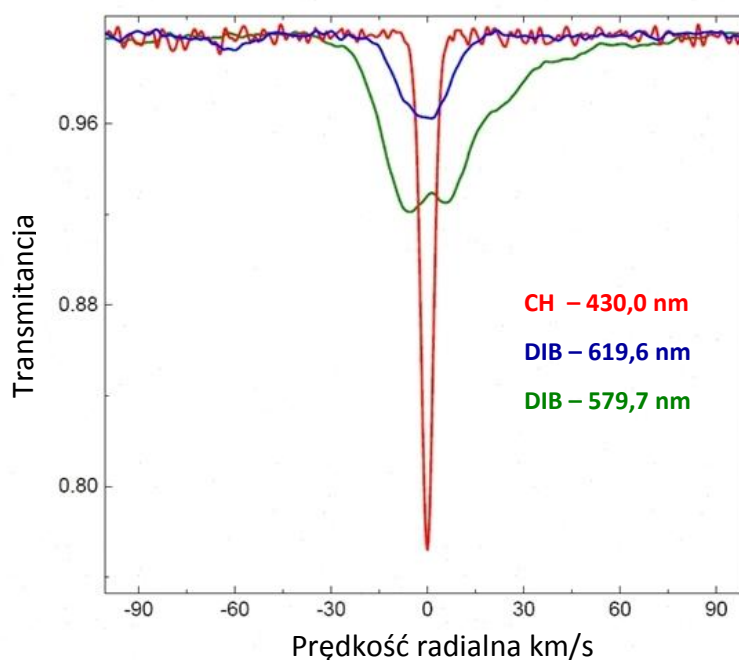
# 1. Wstęp

W Kosmosie co roku odkrywane są kolejne molekuly. Przedstawione tu zagadnienia nie mają bezpośredniego związku z identyfikacją cząsteczek w ośrodku międzygwiazdowym, mogą jednak przyczynić się do rozszerzenia wiedzy o spektroskopii oraz o stymulowanych promieniowaniem przemianach cyjanoacetylenów – bardzo ważnej klasy cząsteczek astrochemicznych. Uzyskane wyniki są potencjalnie istotne dla astrochemii, rozprawę otwiera więc krótkie wprowadzenie do tej dziedziny wiedzy. W dalszych częściach *Wstępu* przedstawiam przegląd literatury dotyczącej spektroskopii i fotochemii cyjanoacetyleny, a także omawiam najważniejsze spośród stosowanych przeze mnie metod doświadczalnych.

## 1.1. Astrochemiczne znaczenie cyjanoacetylenów

W 1919 r., Mary Lea Heger, młoda absolwentka astronomii pracująca w Lick Observatory (góry Santa Cruz, USA), zauważyła w widmie pewnej gwiazdy kilka nietypowych pasm absorpcyjnych. Ich połówkowe szerokości, rzędu 1 nm, były co najmniej 10 razy większe niż obserwowane dla linii atomowych.

Odkrycie Heger pozostaje jedną z największych nierozwiązanych dotąd zagadek astronomii (i spektroskopii). Biorąc pod uwagę szerokość tajemniczych pasm wysunięto przypuszczenie, że pochodzą one od cząsteczek chemicznych. Stwierdzono zarazem, na drodze analizy przesunięć dopplerowskich, że cząsteczki te muszą znajdować się pomiędzy nami a analizowanymi gwiazdami, czyli w tzw. ośrodku międzygwiazdowym. Do lat obecnych wykryto już ponad 400 tego typu linii w widzialnym zakresie widma [Hobbs i wsp. 2008, 2009]. Ze względu na szerokość spektralną, znacznie większą niż dla linii atomowych, są one określane jako „rozmyte pasma międzygwiazdowe” (ang. *Diffuse Interstellar Bands*; powszechnie stosowany jest skrót DIB). Na razie nie zidentyfikowano z całkowitą pewnością żadnego z tych pasm.



**Rys. 1.** Porównanie szerokości spektralnej międzygwiazdowej linii elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnej rodnika CH z szerokościami pasm rozmytych (DIB). (Dzięki uprzejmości prof. J. Krelowskiego, Centrum Astronomii UMK).

Identyfikacja tych pasm jest ważna, ponieważ mogą one sygnalizować obecność potężnego rezerwuaru cząsteczek organicznych, zarówno w naszej jak i w innych galaktykach. Dokonanie nawet jednej pewnej identyfikacji może otworzyć drogę do całościowego rozwiązania zagadki.

W przestrzeni międzygwiazdowej odkryto już ok. 180 cząsteczek, głównie za pośrednictwem radioastronomii, czyli spektroskopii czysto rotacyjnej (mikrofalowej). Metoda ta nie jest jednak skuteczna wobec cząsteczek pozbawionych trwałego momentu dipolowego,



jak np. acetylen lub NCCN. Około 20 molekuł zidentyfikowano również dzięki badaniom w zakresie IR oraz UV-Vis. W tym ostatnim obszarze spektralnym wykrywane są głównie cząsteczki małe, np. CN, CH, CH<sup>+</sup>, C<sub>3</sub> (patrz przykładowe porównanie pasma CH oraz DIB na Rys.1).

Rozmiary gazowych obłoków, w których występują międzygwiazdowe molekuly, wynoszą zwykle od kilku do kilkuset lat świetlnych. Obiekty te najprościej jest klasyfikować jako „gęste” oraz „rozmyte”.

Większość cząsteczek znaleziono w obłokach gęstych (tzw. molekularnych) – zawierających 10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup> atomów lub cząsteczek w cm<sup>3</sup> i charakteryzujących się temperaturą rzędu 10-20 K – które całkowicie przesłaniają światło gwiazd (głównie na skutek obecności drobin mineralnego pyłu). Zawarte w takich obłokach molekuly, wzbudzone zderzeniowo, emitują promieniowanie mikrofalowe.

Pasma typu DIB obserwowane są natomiast w obłokach „rozmytych”, charakteryzujących się gęstościami rzędu ~1-100 atomów lub cząsteczek w cm<sup>3</sup> oraz temperaturami ok. 100 K. O istnieniu tych obłoków, wszechobecnych w Galaktyce, wnioskuje się na podstawie częściowej absorpcji światła gwiazd. Analiza linii i pasm absorpcyjnych w obszarze widzialnym (nieco rozszerzonym w kierunku bliskiego ultrafioletu i bliskiej podczerwieni) jest tu podstawową metodą poznawania składu chemicznego (choć obłoki rozmyte można również badać za pomocą spektroskopii mikrofalowej lub IR).

Wśród kandydatów na nośniki pasm rozmytych znajdują się m.in. liniowe łańcuchy węglowe [Krełowski i wsp. 2010] oraz policykliczne węglowodory aromatyczne (ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH). Przedstawiciel tej ostatniej grupy, antracen, został wykryty w warkoczu komety Halleya [Clairemidi i wsp. 2008].

Dla potwierdzenia identyfikacji widm substancji międzygwiazdowych wymagane jest porównywanie z danymi laboratoryjnymi. Cząsteczki o znaczeniu astrofizycznym często jednak są nietrwałe – i jako takie wymagają stosowania specjalnych, niejednokrotnie bardzo wymagających technik eksperymentalnych.

Jedną z technik umożliwiających badanie reaktywnych substancji, takich jak jony, rodniki lub wysokoenergetyczne izomery, jest niskotemperaturowa izolacja matrycowa. Badania wykonane za jej pośrednictwem mogą stanowić wstęp do uzyskania (oczekiwanych zazwyczaj przez astronomów) danych dla fazy gazowej. Technikę tą przybliżę w dalszej części Rozprawy.

Krótkie omówienie procesów chemicznych prowadzących do powstawania cząsteczek międzygwiazdowych warto zacząć od problemu rozpowszechnienia pierwiastków. Może zaskakiwać, że dwa najlżejsze atomy, wodór i hel, stanowią blisko 98% masy Galaktyki. Reszta to tlen oraz inne pierwiastki pospolite na Ziemi. W Tabeli 1 zamieszczam dane dla najbliższego otoczenia Słońca, uwzględniające 10 najbardziej rozpowszechnionych atomów. Pamiątką Wielkiego Wybuchu jest większość znajdujących się obecnie we Wszechświecie jąder wodoru, helu i litu [Kuchowicz 1979]. Inne pierwiastki widoczne w Tabeli 1, a także reszta elementów układu okresowego, są rezultatem nukleosyntezy towarzyszącej ewolucji gwiazd.

Tabela 1. Dziesięć najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków (% masowy) [Kuchowicz 1979]

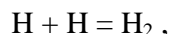
Pierwiastek	% m/m
H	73,9
He	24,0
O	1,04
C	0,46
Ne	0,13
Fe	0,11
N	0,10
Si	0,07
Mg	0,06
S	0,04

Ze względu na ekstremalnie duże rozrzedzenie materii – charakteryzujące nawet „gęste” obłoki międzygwiazdowe – oraz z uwagi na niskie temperatury, dla chemii międzygwiazdowej istotne są wyłącznie reakcje egzotermiczne, a zarazem pozbawione bariery aktywacji. Przykładów takich reakcji, typu jon-molekuła, dostarcza np. prawdopodobny przebieg syntezy metanolu [Duley i Williams 1984]:

- (1)  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$
- (2)  $\text{H}_3^+ + \text{C} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$
- (3)  $\text{CH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$
- (4)  $\text{CH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$
- (5)  $\text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + h\nu$
- (6)  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$

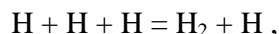
Ciepło pierwszych czterech reakcji ulega rozproszeniu dzięki przemianie w energię kinetyczną produktów. Reakcja (5) jest przykładem tzw. radiacyjnej asocjacji: produkt ulega stabilizacji pozbywając się części energii jako kwantu promieniowania elektromagnetycznego. Natomiast w reakcji (6) mamy do czynienia z dysocjacyjną rekombinacją – powstaje metanol oraz atom wodoru; nadmiar energii zamieniany jest, podobnie jak w procesach (1-4), w energię kinetyczną dwóch produktów oddalających się z miejsca reakcji.

W reakcjach ośrodka międzygwiazdowego kluczową rolę odgrywa często możliwość ich zachodzenia z udziałem „ciał trzecich”, które nie są bezpośrednimi reagentami, lecz stabilizują produkty poprzez odbieranie wydzielonego ciepła. Wydaje się, że taką rolę spełniają przede wszystkim powierzchnie ziaren mineralnego pyłu o rozmiarach rzędu 0,1  $\mu\text{m}$ . Dzięki ich obecności możliwe jest efektywne zachodzenie najpowszechniejszej reakcji astrochemicznej, czyli syntezy cząsteczkowego wodoru:



dla której radiacyjna asocjacja okazuje się być skrajnie nieefektywna. Obserwacje astronomiczne wskazują na wyraźną korelację zawartości pyłu z obfitością wodoru cząsteczkowego.

Należy pamiętać, że (inaczej niż w warunkach ziemskiej chemii), bardzo niska gęstość ośrodka międzygwiazdowego czyni praktycznie niemożliwym jednoczesne zderzenie trzech atomów:



dzięki któremu energia reakcji mogłaby się przemienić w energię kinetyczną dwóch ciał, H i H<sub>2</sub>. Tabela 2 zawiera 178 cząsteczek zidentyfikowanych dotychczas w ośrodku międzygwiazdowym. Kolorem czerwonym zazaczyłem te spośród nich, których spektroskopia i/lub fotochemia jest omawiana bądź wzmiankowana w części eksperymentalnej niniejszej Rozprawy. Tempo odkrywania cząsteczek międzygwiazdowych jest znaczne; w roku 2007, gdy wygłaszałem swoje pierwsze seminarium dotyczące astrochemii, było ich około 140. Rosnąca liczba identyfikacji związana jest z udoskonalaniem astronomicznych technik spektroskopowych oraz z postępami pomiarów laboratoryjnych. Kluczowe znaczenie miał oczywiście rozwój radioastronomii, który w latach 60. XX w. zaowocował odkryciem w Kosmosie pierwszych cząsteczek organicznych.

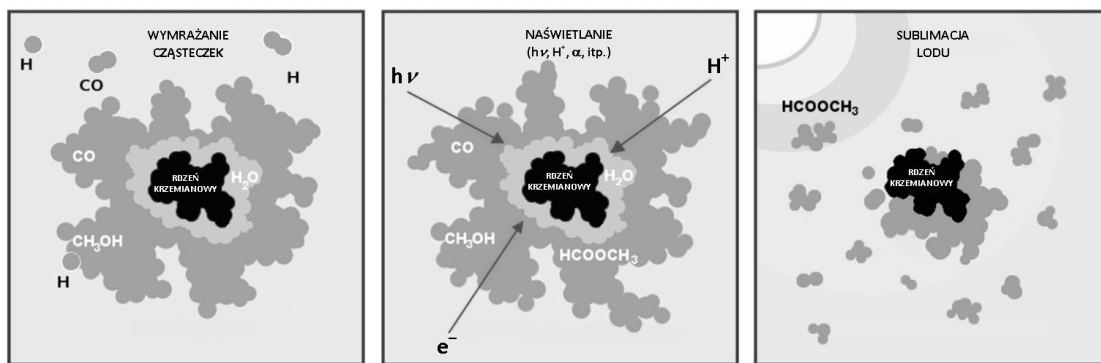
Jak wynika z Tabeli 2, znaczną część związków chemicznych zidentyfikowanych w ośrodku międzygwiazdowym stanowią substancje egzotyczne z punktu widzenia ziemskiej chemii, ze względu na ich wysoką reaktywność. Zastanawia też duża reprezentacja cząsteczek ubogich w wodór. Pierwsza z tych cech jest zrozumiała wobec bardzo niskiej częstości zderzeń wynikającej z omawianego już, olbrzymiego rozrzedzenia materii. Druga natomiast jest pochodną faktu, że w znaczących ilościach mogą występować tylko te cząsteczki, które przejawiają odporność na wysokoenergetyczne fotony oraz promieniowanie korpuskularne emitowane przez gwiazdy. Zwiększoną odporność zapewniają oczywiście wiązania wielokrotne, stąd przewaga związków nienasyconych – pomimo olbrzymiej obfitości wodoru.

Faza gazowa oraz powierzchnie ziaren nie są jedynymi środowiskami reakcji w ośrodku międzygwiazdowym. Obłoki ewoluują stosunkowo szybko, typowo w skali setek tysięcy lub milionów lat. Podstawową siłą napędową tej ewolucji jest grawitacja – w jej wyniku luźno rozrzucone skupiska materii mogą ulegać stopniowemu zagęszczaniu. Wraz ze wzrostem gęstości ośrodka rośnie częstość zderzeń, co umożliwia częstsze reakcje pomiędzy indywidualnymi chemicznymi i tworzenie bardziej skomplikowanych związków. Temu etapowi wzrostu gęstości obłoku towarzyszy również obniżanie temperatury. Częstość zderzeń wzrasta jednak proporcjonalnie do kwadratu gęstości, a od temperatury zależy znacznie słabiej – malejąc wraz ze spadkiem jej pierwiastka kwadratowego. Spadek temperatury obłoku wynika tutaj ze zmniejszającej się przezroczystości ośrodka, a więc związany jest z lepszym osłanianiem jego wnętrza przed promieniowaniem pobliskich gwiazd. Temperatura staje się w końcu wystarczająco niska, a gęstość materii wystarczająco wysoka, aby ziarna pyłu zaczęły pokrywać się lodem (Rys.2). Uważa się, że jest to głównie lód wodny, choć zawierający (niezależnie od rozmaitych substancji śladowych) znaczne ilości związków takich jak tlenek i dwutlenek węgla, amoniak, metanol lub metan. Tworzeniu lodowych otoczek wokół ziaren pyłu towarzyszy spadek ciśnienia gazu w obłoku, co stanowi dodatkowy czynnik sprzyjający grawitacyjnemu zagęszczaniu.



**Tabela 2. Cząsteczki zidentyfikowane w ośrodku międzygwiazdowym, kometach oraz atmosferach planet (poza Ziemią) lub ich satelitów, uszeregowane wg rosnącej liczby atomów. Znak „?” oznacza identyfikację niepewną [dane zaczerpnięto z [www.astrochymist.org](http://www.astrochymist.org)]. Kolorem czerwonym wyróżniono cząsteczki pojawiające się w rozdziałach eksperymentalnych Rozprawy.**

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COH	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HC <sub>9</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	HC <sub>11</sub> N
OH	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> (CC) <sub>2</sub> CN?	HOCHC <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CO(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	
SO	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	CHOOH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CC <sub>H</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ?	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	
SO <sup>+</sup>	HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CS	<b>HC<sub>3</sub>N</b>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> CHCN	C <sub>7</sub> H	<b>HC<sub>7</sub>N</b>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH?	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO		
SiO	HNO	HNCO	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> SH	<b>HC<sub>5</sub>N</b>	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	H(CC) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>				
SiS	SiH <sub>2</sub> ?	HNCS	NH <sub>2</sub> CN	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	C <sub>8</sub> <sup>-?</sup>	C <sub>8</sub> H				
FeO?	H <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ?	CH <sub>2</sub> CN	C <sub>5</sub> S?	I-H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> HOH	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>				
NO	NH <sub>2</sub>	<b>CCCN</b>	H <sub>2</sub> CCO	HC <sub>2</sub> CHO	c-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	I-HC <sub>6</sub> H	C <sub>9</sub> <sup>-?</sup>				
NS	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> CCHCN	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>				
HCl	NNO	I-CCCH	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CCCC	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>				
NaCl	HCO	c-CCCH	I-H <sub>2</sub> CCC	HC <sub>3</sub> NH <sub>+</sub>							
KCl	HCO <sup>+</sup>	CCCO	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>N</b>							
AlCl	OCS	CCCS	SiC <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> <sup>-?</sup>							
AlF	CCH	HCCH	H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	HC <sub>4</sub> N			<b>2</b> (c.d.)	<b>3</b> (c.d.)	<b>24</b>	<b>60</b>	<b>70</b>
PN	HCS <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	<b>HCCNC</b>	c-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O			OH <sup>+</sup>	AlOH	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>
SiN	c-SiCC	HCCN	<b>HNCCC</b>	CH <sub>2</sub> CNH			KCN	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>			
NH	CCO	H <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	<b>C<sub>5</sub>N<sup>-</sup></b>			SH <sup>+</sup>	FeCN			
SH	CO <sub>2</sub>	c-SiC <sub>3</sub>	CNCHO				AlO	HO <sub>2</sub>			
HD	AINC	<b>C<sub>3</sub>N<sup>-</sup></b>					<b>CN<sup>-</sup></b>				
HF	SiCN	PH <sub>3</sub> ?					HCl <sup>+</sup>				
CH	SiNC	HCNO									
CH <sup>+</sup>	CCS	HOCN									
<b>CN</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	HSCN									
CO	MgNC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
CS	NaCN										
<b>C<sub>2</sub></b>	CH <sub>2</sub>										
SiC	MgCN										
CP	HOC <sup>+</sup>										
CO <sup>+</sup>	HCN										
N <sub>2</sub>	HNC										
CF <sup>+</sup>	KCN?										
O <sub>2</sub>	HCP										
PO	C <sub>2</sub> P										



Rys. 2. Ewolucja lodowych otoczek na ziarnach pyłu międzygwiazdowego, prowadząca do syntezy nowych związków chemicznych (na podstawie rysunku z pracy [Modica i Palumbo 2010]).

Gdy lodowe otoczki ziaren, w wyniku dalszej ewolucji obłoku, znajdują się w zasięgu promieniowania ultrafioletowego lub korpuskularnego, wówczas stanowią miejsce syntezy nowych związków chemicznych, w tym silnie reaktywnych wolnych rodników. Nietrwale związki prędzej lub później tworzą połączenia bardziej stabilne i z reguły bardziej złożone; uwolnione ciepło reakcji może przyczyniać się do odparowywania otoczek i zasilania fazy gazowej w nowe substancje (Rys. 2). Ten ostatni proces przebiega na skalę masową, gdy w centrum obłoku powstanie protogwiazda, która przekształci się później w gwiazdę; w obszarach tych wykryto cząsteczki o znacznym nasyceniu wodorami, których istnienie łatwiej jest wytłumaczyć procesami syntezy wewnątrz lodów międzygwiazdowych niż reakcjami w fazie gazowej. Są wśród nich m.in. proste kwasy karboksylowe, aldehydy, alkohole, eter, estry, nityle [Dishoeck i Blake 1998]. Nie jest wykluczone, że w takich warunkach mogą powstawać aminokwasy. Doniesienia o detekcji glicyny podawano już dwukrotnie [Miao i wsp. 1994, Kuan i wsp. 2003], jednak w obydwu przypadkach pozostawiały one wiele wątpliwości [Snyder i wsp. 2005, Jones i wsp. 2007, Cunningham i wsp. 2007] (jednoznaczna jest detekcja cząsteczki podobnej do glicyny – aminoacetonitrylu). Dzięki misji *Stardust* zidentyfikowano natomiast glicynę jako składnik uwalniany z jądra komety Wild 2 [Elsila i wsp. 2009]. Jest zatem prawdopodobne, że może ona występować również w innych środowiskach astrochemicznych.

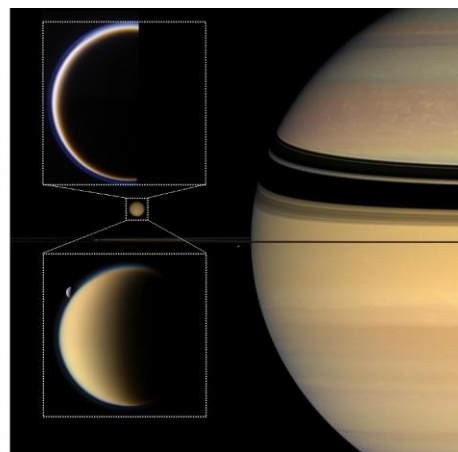
Ważnymi cząsteczkami o znaczeniu astrochemicznym są **cyjanoacetyleny**.

Podstawowy związek tej grupy, cyjanoacetylen ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) został po raz pierwszy wykryty w przestrzeni międzygwiazdowej ponad 40 lat temu [Turner 1971] dzięki analizie promieniowania mikrofalowego docierającego z obłoku *Sgr B2* w gwiazdozbiórze Strzelca (obszar bliski centrum Galaktyki). W późniejszych obserwacjach stwierdzono powszechne występowanie  $\text{HC}_3\text{N}$  w rozmaitych gęstych obłokach oraz w otoczkach wokółgwiazdowych [Dickson 1972, McGee i wsp. 1977, Gardnem i Winnewisser 1975]. Cyjanoacetylen jest zarazem jedną z pierwszych „trwałych” (z punktu widzenia tradycyjnej chemii) cząsteczek organicznych zidentyfikowanych w ośrodku międzygwiazdowym (obok aldehydu mrówkowego [Snyder i wsp. 1969] oraz metanolu [Buhl i wsp. 1970]). Pierwszej pozagalaktycznej obserwacji  $\text{HC}_3\text{N}$  dokonali Mauersberger i wsp. [1990] w galaktyce NGC 253. Jego obecność została ponadto stwierdzona w atmosferze komety Hale-Bopp [Bockelée-Movan i wsp. 2000] oraz w atmosferze Tytana, największego z księżyców Saturna

[Kunde i wsp. 1981], Nieman i wsp. 2005, Waite i wsp. 2007] (szczegółowych danych dotyczących Tytana dostarcza trwająca misja międzyplanetarna *Cassini-Hughens*). Czyni to z cyjanoacetyleny jeden z klasycznych przedmiotów zainteresowania astrochemii. Dla wizualnego przybliżenia środowisk zawierających tę substancję prezentuję Rysunki 3-6.



**Rys. 3.** Okolice centrum Galaktyki. Po lewej – obraz w zakresie bliskiej podczerwieni; po prawej – ten sam obszar w zakresie mikrofalowym. Zaznaczyłem mgławicę Sgr B2, w której HC<sub>3</sub>N wykryty został po raz pierwszy. (Reprinted with permission from: 2MASS/UMass/IPAC-Caltech/NASA/NSF and Naval Research Laboratory).



**Rys. 4.** Saturn wraz z satelitą Tytanem, którego atmosfera zawiera cyjanoacetyleny. Tytan przedstawiony jest w różnych fazach; atmosferę widać szczególnie dobrze na lewej górnej wstawce. (Reprinted with permission from NASA/JPL-Caltech).



**Rys. 5.** Kometa Hale-Bopp, w atmosferze której zaobserwowano HC<sub>3</sub>N. (Reprinted with permission from Osservatorio Astronomico Del Col Drusiè).



**Rys. 6.** Galaktyka „Srebrnej Jednodolarówki” NGC 253, w której wykryto znaczące ilości cyjanoacetyleny. (Reprinted with permission from Star Shadows Remote Observatory).

Istnieją również badania wskazujące, że cyjanoacetylen jest cząsteczką potencjalnie prebiotyczną [Sanchez i wsp. 1966, Ferris i wsp. 1968 i 1974, Robertson i Miller 1995a i b], tj. taką, z której mogą powstawać związki o znaczeniu biologicznym. Ściślej, w wyniku reakcji cyjanoacetyleny z prostymi substancjami nieorganicznymi mogą powstawać (w roztworach wodnych) zasady pirymidynowe - cytozyna i uracyl, będące dwoma z czterech podstawowych budulców łańcuchów DNA i RNA. Co ważne, cyjanoacetylen może być wydajnie produkowany w rozładowaniach elektrycznych przez mieszaniny azotu i metanu [Sanchez i wsp. 1996], które to gazy były jednymi z głównych składników atmosfery wczesnej Ziemi.

Wracając do środowiska międzygwiazdowego warto wspomnieć, że, niezależnie od cyjanoacetyleny, radioastronomowie wykryli w kosmicznych obłokach także odpowiednie izomery: izonitryl (izocyjanoacetylen) HCCNC [Kawaguchi i wsp. 1992a] oraz iminę HNCCC



[Kawaguchi i wsp. 1992b]. Obok nich wykryte zostały także dłuższe cząsteczki należące do szeregu homologicznego  $H(CC)_nCN$ , z których cyjanopentaacetylen ( $HC_{11}N$ ) pozostawał zarazem największą cząsteczką zidentyfikowaną w ośrodku międzygwiazdowym [Bell i wsp. 1997], aż do niedawnej detekcji fullerenów  $C_{60}$  i  $C_{70}$  [Cami i wsp. 2010].  $HC_3N$  jest więc archetypem dla jednej z głównych rodzin cząsteczek międzygwiazdowych.

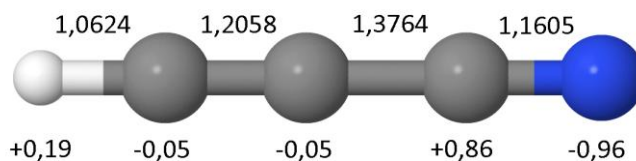
## 1.2. Spektroskopia i fotochemia cyjanoacetylenów

Przedstawiony tu przegląd literatury ma na celu wprowadzenie do spektroskopii i fotochemii cyjanoacetylenów (cyjanopoliynów), zwłaszcza najprostszego z nich,  $HC_3N$ . Niezależnie, wiele istotnych dla Rozprawy danych literaturowych znalazło się w krótkich wstępach do poszczególnych rozdziałów części eksperymentalnej.

Cyjanoacetylen,  $HC_3N$  (nazwy bardziej poprawne: 2-propynonitryl, cyjanoetyln) został po raz pierwszy zsyntetyzowany przez Moureu i Bongranda [1920]. Substancja ta nie budziła większego zainteresowania aż do późnych lat 50. XX w., kiedy to wraz z innymi cyjanoacetylenami, brany był pod uwagę jako potencjalne paliwo raketowe – ze względu na duże ciepło spalania. Z tego okresu pochodzą też pierwsze badania jego spektroskopii oscylacyjnej [Turrell i wsp. 1957, Job i King 1963] oraz elektronowej [Job i King 1966 a, b]. Cyjanoacetylen może być również prekursorem w syntezach polimerów półprzewodnikowych [Manassen i Wallach 1965].\*

Druga fala zainteresowania cyjanoacetylenem przyszła w momencie detekcji cząsteczki jako składnika gazu międzygwiazdowego [Turner 1971]. Pojawiły się wówczas prace dotyczące spektroskopii w zakresie ultrafioletu próżniowego [Connors i wsp. 1974], a także pierwsza praca dotycząca fotochemii tego związku [Okabe i Dibeler 1973].

W podstawowym stanie elektronowym cyjanoacetylen jest cząsteczką liniową (Rys.7).



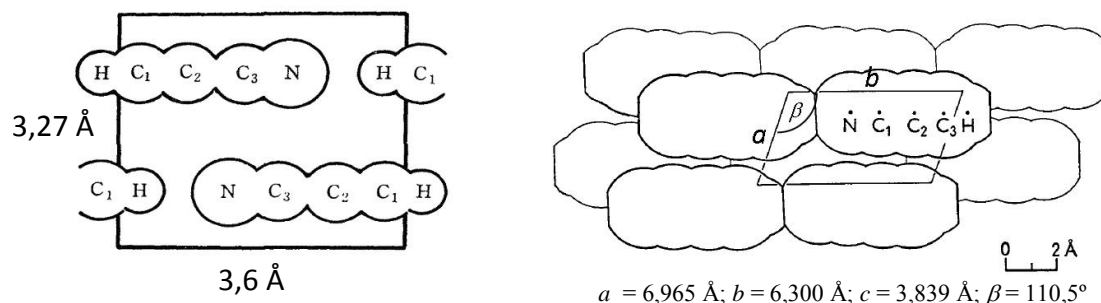
**Rys. 7. Cząsteczka cyjanoacetylen ( $HC_3N$ ) – równowagowe długości wiązań (w angstromach) [Botschwina i wsp. 1993a] oraz cząstkowe ładunki [Platts i wsp. 1998].**

Formalnie, cząsteczka wykazuje naprzemienny układ wiązań pojedynczych i potrójnych. Liniowy układ orbitali  $\pi$  powoduje jednak częściową delokalizację elektronów.

\* Moja praca magisterska, realizowana na Politechnice Warszawskiej, dotyczyła wykorzystania materiału uzyskanego przez pirolizę poliakrylonitrylu, polimeru bardzo podobnego do cyjanopoliacetyleny. Obecnie zdaję sobie sprawę, że wykonując związane z tym doświadczenia uzyskiwałem z dużym prawdopodobieństwem również cząsteczki o znaczeniu astrochemicznym, choćby poliaromatyczne węglowodory, traktowane wówczas jako nieciekawe zanieczyszczenia głównego produktu.

Moment dipolowy cząsteczki jest dosyć wysoki; zmierzony w fazie gazowej wynosi 3,73172 D [DeLeon i Muentner 1985].

W fazie krystalicznej  $\text{HC}_3\text{N}$  tworzy łańcuchy ułożone antyrównolegle [Shallcross i Carpenter 1958] (Rys.8).



**Rys. 8. Struktura krystaliczna  $\text{HC}_3\text{N}$  w  $-25^\circ\text{C}$  – zmodyfikowane rysunki z prac Uyemury i Maedy [1974] oraz Shallcrossa i Carpentera [1958] (Reproduced with permission of the International Union of Crystallography).**

W Tabeli 3 prezentuję zestaw danych dotyczących spektroskopii oscylacyjnej  $\text{HC}_3\text{N}$  w fazach gazowej i krystalicznej oraz dla związku izolowanego w stałym argonie, kryptonie i ksenonie (co szczególnie przydatne w kontekście niniejszej Rozprawy).

**Tabela 3. Spektroskopia oscylacyjna  $\text{HC}_3\text{N}$  w fazie gazowej, krystalicznej oraz w zestalonym Ar, Kr i Xe – w porównaniu z danymi teoretycznymi. Zamieszczono liczby falowe pasm absorpcji IR ( $\nu$ ), ich intensywności, a także teoretycznie przewidziane aktywności ramanowskie poszczególnych modów oscylacyjnych.**

Mod (symetria)	Faza gazowa		Faza krystaliczna		Matryca			Obliczenia			
	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Int. IR, $\text{km/mol}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Int. IR, $\text{km/mol}$	Ar <sup>1)</sup>	Kr <sup>2)</sup>	Xe <sup>2)</sup>	CCSD(T) 3)		B3LYP/ aug-cc-pVTZ <sup>4)</sup>	
								$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Int. IR, $\text{km/mol}$	Akt. raman.
$\nu_1 + \nu_7$	3547										
$\nu_1$ ( $\sigma$ )	3328, 5	60	3203	356	3314,6	3304, 3305	3295, 3297	3452	3322	73	22
$\nu_2 + \nu_4$	3133										
$\nu_1 - \nu_7$	3104										
$\nu_2 + \nu_6$	2766										
$\nu_1 - \nu_5$	2665										
$\nu_3 + \nu_6$	2575										
$\nu_2 + \nu_7$	2494										
$\nu_2$ ( $\sigma$ )	2271, 0	10	2270	109	2268,6	2265	2263	2316	2272	14	2608
$\nu_3$ ( $\sigma$ )	2078	2	2066 2057 2047 2030	32	2076,5	2070	2070	2111	2086	3	500
$3\nu_5$	1970										
$2\nu_5$	1314				1318	1316, 1313	1311, 1314				
$\nu_5 + \nu_6$	1163										
$\nu_4 + \nu_7$	1090										
$2\nu_6$	1013										
$\nu_4$ ( $\sigma$ )	863	~0,06	883	4				879	866	0,1	376



Mod (symetria)	Faza gazowa		Faza krystaliczna		Matryca			Obliczenia				
	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. IR, km/mol	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. IR, km/mol	Ar <sup>1)</sup>	Kr <sup>2)</sup>	Xe <sup>2)</sup>	CCSD(T) 3)	B3LYP/ aug-cc-pVTZ <sup>4)</sup>			
								$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. IR, km/mol	Akt. raman.	
<i>kontynuacja</i>												
$\nu_6 + \nu_7$	720,3											
$\nu_5 (\pi)$	663,7	68,4	759	57	667,3 665,8	667, 664	663, 666	671	677	38	5,6	
$\nu_6 (\pi)$	499,2	8,0	505	14	503,5 502,1			501	524	5,4	13	
$\nu_7 (\pi)$	223,5	0,18	227	1				223	232	0,2	0,12	

1) Kołos 2003;

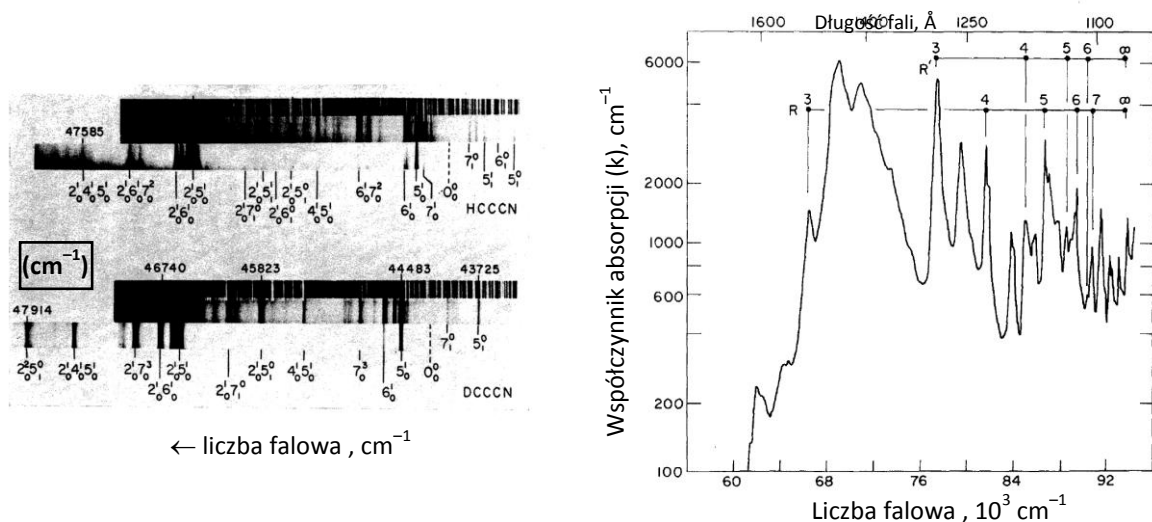
2) Khriachtchev i wsp. 2006;

3) Botschwina 2003.

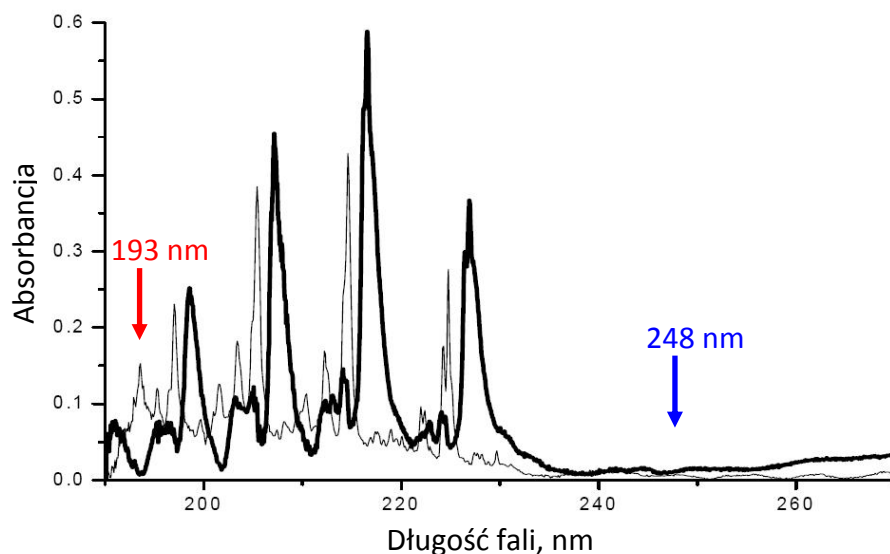
4) Gronowski 2011 – częstotliwości skalowane przez czynnik 0,96.

Porównanie danych dla faz gazowej i krystalicznej wskazuje, że antyrównoległe ułożenie cząsteczek HC<sub>3</sub>N w łańcuchy typu „głowa do ogona” skutkuje znacznym wzrostem intensywności pasm IR podstawowych modów rozciągających HC<sub>3</sub>N. Analogiczny wzrost intensywności został zaobserwowany również dla klastrow cyjanoacetyleny (w tym dimerów i trimerów) w fazie gazowej [Yang i wsp. 1995], a także w matrycy argonowej [Borget 2000] oraz w nanokropelkach helowych [Nauta i wsp. 1999]. Do zagadnienia dimerów i *n*-merów cyjanoacetyleny powrócę w części eksperymentalnej (Rozdziały 3.1 oraz 3.2.1.1).

Widma absorpcji elektronowej HC<sub>3</sub>N w fazie gazowej pochodzą przede wszystkim z dorobku dwóch grup: Joba i Kinga [1966 a i b] dla zakresu ~230÷200 nm oraz Connorsa i wsp. [1974] dla ultrafioletu próżniowego (Rys.9). Ultrafioletowe widmo absorpcji HC<sub>3</sub>N w zestalonym argonie przedstawia Rys.10.



**Rys. 9.** Po lewej – pierwsze widmo absorpcji elektronowej cyjanoacetyleny, zarejestrowane na płytach fotograficznych (Reprinted from [Job i King 1966a]. Copyright (1966), with permission from Elsevier]; po prawej – widmo absorpcji elektronowej cyjanoacetyleny w zakresie ultrafioletu próżniowego (Reprinted with permission from [Connors i wsp. 1974]. Copyright 1974, American Institute of Physics).

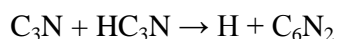


**Rys. 10. Absorpcja elektronowa cyjanoacetyleny w fazie gazowej (linia cienka) oraz w matrycy Ar (linia pogrubiona) [Kolos 2003]. Strzałkami zaznaczono długości fali laserów ekscimerowych ArF i KrF, wykorzystywanych do fotolizy związku.**

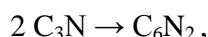
Pasma absorpcji o najniższej energii, w okolicach 260 nm, odpowiadają systemowi przejść  $A^1A''-X^1\Sigma^+$ . Zwraca uwagę odkształcenie cząsteczki od liniowości w pierwszym wzbudzonym stanie elektronowym. Kolejna, znacznie bardziej intensywna grupa pasm, w zakresie 230-190 nm, należy do przejść systemu  $B^1\Delta(^1\Sigma^-)-X^1\Sigma^+$ . Współczynnik absorpcji, sięgający ok.  $300 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  [Halpern i wsp. 1988], jest tutaj o rząd wielkości większy niż dla przejść  $A-X$ . Oba wymienione systemy elektronowe należą do wzbronionych ze względu na symetrię orbitalną. Najwyżej energetyczne pasmo w widmie gazowej substancji z Rys. 10 należy do całkowicie dozwolonego systemu  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  (podobnie jak pasma absorpcji na Rys. 9 po prawej), w ramach którego współczynnik absorpcji sięga  $60\,000 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  [Connors i wsp. 1974]. Przesunięcie pasm  $B-X$  w kierunku niższych energii, towarzyszące przejściu z fazy gazowej do matrycy Ar, wynosi ok.  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

Badania fotochemii cyjanoacetylenów w fazie gazowej zapoczątkowali Okabe i Dibeler [1973], skupiając się na fotodysocjacji  $\text{HC}_3\text{N}$  z utworzeniem wolnych rodników CN i  $\text{C}_2\text{H}$ . Monitorując intensywność fluorescencji CN określili oni energię wiązania  $\text{HC}_2\text{-CN}$  na  $D_0=6,21 \text{ eV}$  oraz próg fotodysocjacji na  $9,41 \text{ eV}$  ( $131,8 \text{ nm} \approx 75900 \text{ cm}^{-1}$ ). Stosując analogiczną metodę fluorescencyjną, Halpern i wsp. [1988] oszacowali na 0,05 wydajność kwantową tej reakcji dla promieniowania  $\lambda=193 \text{ nm}$  (długości fali emitowana przez laser ekscimerowy ArF). Jednocześnie zasugerowali, że druga z najprostszych możliwych tu reakcji dysocjacji,  $\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{N}$ , stanowi główny kanał fotolizy; próg jej zachodzenia określili jako  $244 \pm 8 \text{ nm}$  (ok.  $5,1 \text{ eV}$ ). Doniesienie to zostało potwierdzone w doświadczeniach Seki i wsp. [1996] – przy fotolizie 193 nm wydajność kwantowa rozpadu na  $\text{H} + \text{C}_3\text{N}$  wynosiła 0,30, natomiast dysocjacji  $\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{HC}_2$  tylko 0,02, co stanowi wartość zbliżoną do uzyskanej wcześniej przez Halperna i wsp. [1988]. Seki i wsp. [1996] stwierdzili również, stosując detekcję masową, że powstający rodnik  $\text{C}_3\text{N}$  może ulegać dalszym reakcjom,

w szczególności:



oraz



zaobserwowali również tworzenie cząsteczek HCN, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> oraz HC<sub>5</sub>N. Tłumacząc powstawanie C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> i HC<sub>5</sub>N, sugerowali udział cyjanoacetyleny metastabilnego (HC<sub>3</sub>N\*), tj. we wzbudzonym stanie elektronowym:



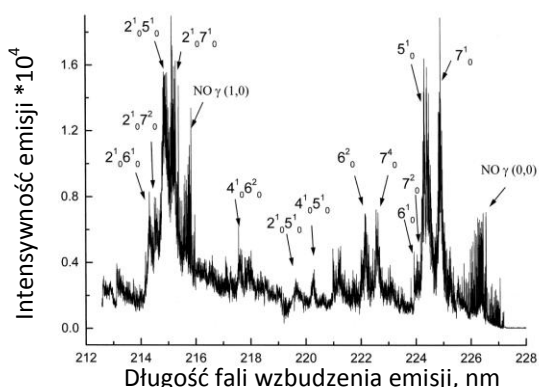
Seki i wsp. [1996] obserwowali tworzenie się HCN i C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> już przy fotolizie laserowej 248 nm, tj. poniżej progu dysocjacji HC<sub>3</sub>N. Stąd też pochodzi hipoteza odnośnie roli elektronowo wzbudzonego HC<sub>3</sub>N w odpowiednich reakcjach syntezy. Wydajności kwantowe tworzenia czterech wymienionych wcześniej produktów autorzy oszacowali na mniejsze niż 5%, wskazując, że reakcje ze wzbudzonymi cząsteczkami HC<sub>3</sub>N\* prowadzą głównie do tworzenia polimerów:



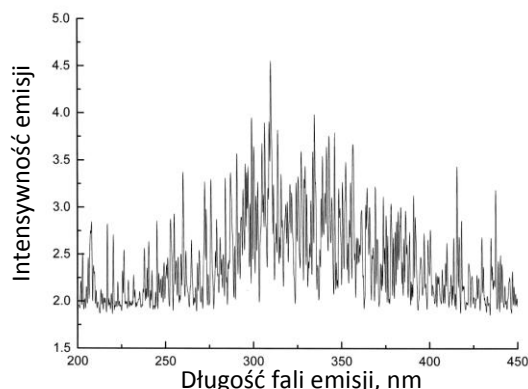
Należy dodać, że w trakcie fotolizy cyjanoacetyleny, Seki i wsp. [1996] zauważyli „mgłę” (aerazol) w komorze pomiarowej, jak również tworzenie się cienkiego filmu na jej okienkach. Obserwacje te skojarzyli z obecnością cyjanoacetyleny oraz charakterystycznej mgły w atmosferze Tytana, satelity Saturna (Rys.4). Całkowita wydajność kwantowa zaniku HC<sub>3</sub>N wynosiła 4,5 ± 0,5 (monitorowany był spadek ciśnienia cyjanoacetyleny w trakcie fotolizy). Jednocześnie wydajność kwantowa zaniku HC<sub>3</sub>N, związana z konwersją cząsteczki do innych gazowych produktów, wynosiła ok. 0,9. Wynikająca stąd wydajność kwantowa powstawania mgły wynosiła zatem ok. 3,6. Oznacza to, że absorpcja jednego fotonu prowadziła średnio do zaniku 4 cząsteczek z utworzeniem polimeru oraz jednej cząsteczki HC<sub>3</sub>N z uzyskaniem produktów w fazie gazowej. Autorzy nie uwzględnili jednak możliwości zachodzenia procesów dwufotonowych, które mogą skutecznie inicjować rozpad HC<sub>3</sub>N podczas intensywnego naświetlania laserem promieniowaniem laserowym.

Niezależne badania fotochemii HC<sub>3</sub>N, także w obecności H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> i n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, prowadzili Clarke i Ferris [1995 i 1996]. Wydajność reakcji dysocjacji HC<sub>3</sub>N na wodór i rodnik C<sub>3</sub>N, przy fotolizie linią rtęci λ=185 nm, oszacowali na ~0,09 [Clarke i Ferris 1995]. Ten wynik, znacząco różny od uzyskanego przez Seki i wsp. [1996], sugeruje dużą rolę procesów dwufotonowych przy fotolizie laserowej. Próg dysocjacji zmierzony przez Clarke i Ferrisa, ~240 nm, pozostaje w dobrej zgodności z wcześniej cytowanymi pracami.

Cyjanoacetylen nie wykazuje wyraźnych właściwości luminescencyjnych. W eksperymencie typu laserowo wzbudzonej fluorescencji (ang. *laser-induced fluorescence*, LIF) Titarchuk i Halpern [2000] zarejestrowali jednak widmo wzbudzenia bardzo słabej emisji, odpowiadające widmu absorpcji HC<sub>3</sub>N (Rys. 5). Luminescencję tę, w której, ze względu na bardzo niski stosunek sygnału do szumu, trudno wyróżnić jakąkolwiek strukturę, przypisali rodnikowi C<sub>3</sub>N (Rys.6).



Rys. 11. Widmo wzbudzenia luminescencji z Rys. 12, które odpowiada widmu absorpcji HC<sub>3</sub>N (Rys. 10). Tlenek azotu stanowi zanieczyszczenie. (Reprinted from [Titarchuk i Halpern 2000] with permission from Elsevier).



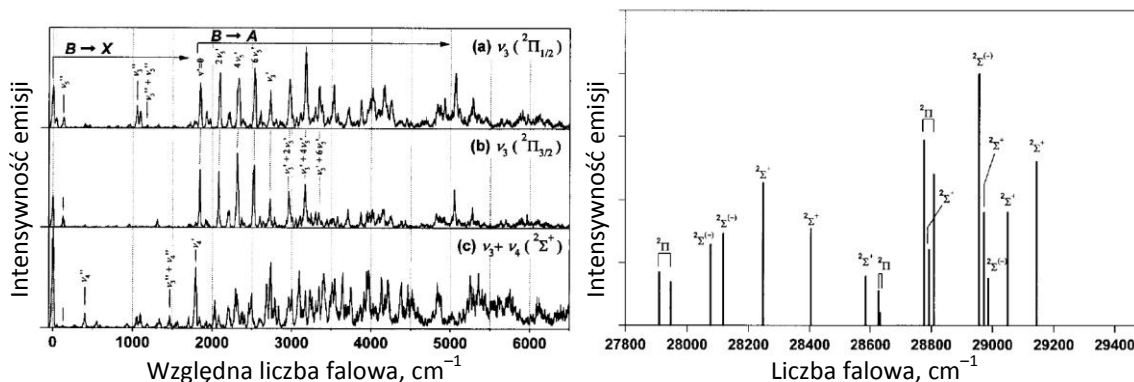
Rys. 12. Widmo luminescencji (faza gazowa, temp. pokojowa) zarejestrowane po wzbudzeniu HC<sub>3</sub>N długością fali 224 nm, przypisane przez Titarchuk i Halperna [2000] rodnikowi C<sub>3</sub>N (Reprinted from [Titarchuk i Halpern 2000] with permission from Elsevier).

Uzyskali oni również widmo wzbudzenia fluorescencji w zakresie 247-264 nm, tj. w obszarze bardzo słabych przejść A-X cyjanoacetyleny. Zbadana zależność intensywności fluorescencji od kwadratu intensywności promieniowania wzbudzającego wskazała na dwufotonowy charakter procesu.

Do zagadnienia fluorescencji rodnika C<sub>3</sub>N uzyskiwanego w wyniku fotolizy HC<sub>3</sub>N, powrócili w 2007 roku Hoshina i Endo. Otrzymane przez nich widma (Rys. 13) pozwoliły na analizę struktury rotacyjnej pasm wibronowych rodnika. Interpretacja przejść B <sup>2</sup>Π<sub>i</sub> - X <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> umożliwiła także wyznaczenie częstotliwości kilku wcześniej nieznanych modów oscylacyjnych stanu podstawowego C<sub>3</sub>N (Tabela 4).

Tabela 4. Podstawowe parametry fluorescencji B <sup>2</sup>Π<sub>i</sub> - X <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> rodnika C<sub>3</sub>N w fazie gazowej [Hoshina i Endo 2007].

Mod	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>2</sup> Π <sub>i</sub>
T <sub>0</sub>	–	1844(±3)
ν <sub>3</sub>	1053(±3)	883(±4)
ν <sub>4</sub>	404(±3)	–
ν <sub>5</sub>	131(±4)	121(±4)



Rys. 13. Fluorescencja rodnika C<sub>3</sub>N uzyskanego podczas fotolizy HC<sub>3</sub>N w fazie gazowej [Hoshina i Endo 2007]. Po lewej – widma (a-c) uzyskane przez wzbudzenie różnych poziomów elektronowo-oscylicyjnych. Po prawej – uproszczony diagram zaobserwowanych przejść. (Reprinted with permission from [Hoshina i Endo 2007]. Copyright 2007, American Institute of Physics).

Hoshina i Endo obserwowali szczególnie intensywną fluorescencję do nisko leżącego ( $1844\text{ cm}^{-1}$  ponad stanem podstawowym) pierwszego stanu wzbudzonego:  $B\ ^2\Pi_i \rightarrow A\ ^2\Pi_i$ ; zarazem potwierdzone zostały wcześniejsze przewidywania teoretyczne Sadlej i Roosa [1991] dotyczące energetyki tego rodnika. Krzywą zaniku fluorescencji ze stanu  $B\ ^2\Pi_i$ , charakteryzował składnik o czasie 50-200 ns oraz drugi, o czasie większym niż  $1\ \mu\text{s}$  (w którym ujawniały się również dudnienia kwantowe (ang. *quantum beats*). Wg autorów, obserwacja ta świadczy o konkurencyjności procesów dezaktywacji promienistej z procesami wewnętrznej konwersji do wysoko wzbudzonych poziomów oscylacyjnych stanów  $A^2\Pi_i$  i  $X^2\Sigma^+$ .

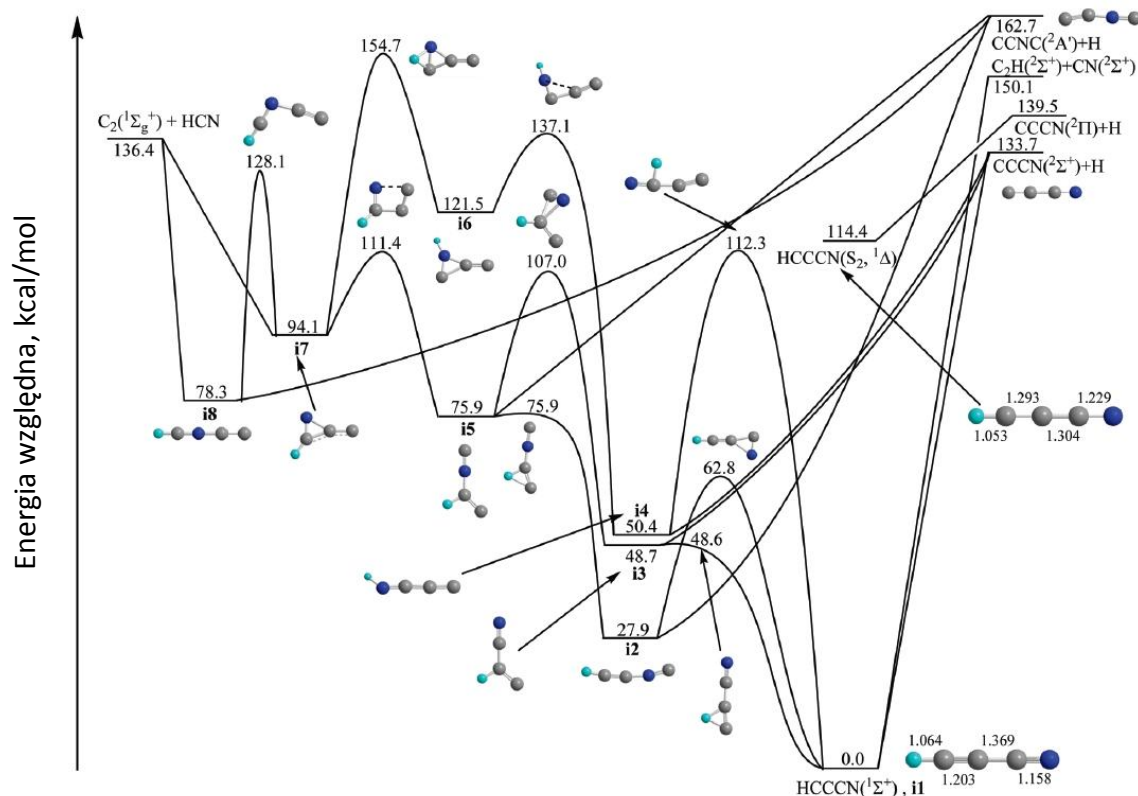
Częstotliwości innych modów oscylacyjnych ( $\nu_1, \nu_2$ ) rodnika  $\text{C}_3\text{N}$  w stanie  $X^2\Sigma^+$  (wymagające potwierdzenia) podali Khriachtchev i wsp. [2006] dla cząsteczki uzyskanej z  $\text{HC}_3\text{N}$  w warunkach izolacji niskotemperaturowej:  $\nu_1=2303\text{ cm}^{-1}$  (Ar),  $2298\text{ cm}^{-1}$  (Kr),  $2280(\text{Xe})\text{ cm}^{-1}$  oraz  $\nu_2=2079\text{ cm}^{-1}$  (Ar),  $2076\text{ cm}^{-1}$  (Kr),  $2066\text{ cm}^{-1}$  (Xe). Wykryli też powstawanie w matrycach, pod wpływem naświetlania laserem  $193\text{ nm}$ , związków inkluzyjnych typu: H-Rg- $\text{C}_3\text{N}$ , gdzie Rg=Kr lub Xe – co stanowi kolejny interesujący (choć niezwiązany z astrochemią) aspekt fotochemii cyjanoacetylenów.

Silva i wsp. [2009] w badaniach fotodysocjacji gazowego  $\text{HC}_3\text{N}$  wykorzystali technikę spektroskopii „obrazowania jonów” (*ion imaging*) w wiązkach molekularnych. Na ich podstawie obliczyli, metodą Rice’a, Ramspergera, Kassela i Marcusa (RRKM), stałe szybkości reakcji  $\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{H}$  oraz  $\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CN}$ , zależne od długości fali promieniowania fotolizującego (Tabela 5).

**Tabela 5. Stałe szybkości oraz względne wydajność dwóch podstawowych reakcji fotodysocjacji  $\text{HC}_3\text{N}$  przy różnych długościach fali [Silva i wsp. 2009].**

$\lambda$ , nm ( $E$ , kcal/mol)	212 (134,9)	193 (148,0)	157 (182,1)	121,6 (235,2)	$2 \times 212$ (269,0)
$k$ , $\text{s}^{-1}$					
$\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{H}$	0	$4,25 \times 10^7$	$1,44 \times 10^{11}$	$2,20 \times 10^{12}$	$5,70 \times 10^{12}$
$\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CN}$	$2,29 \times 10^7$	$2,50 \times 10^9$	$1,92 \times 10^{11}$	$2,89 \times 10^{12}$	$7,07 \times 10^{12}$
Względna wydajność, %:					
$\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{H}$	0	0	42,9	43,3	44,6
$\text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CN}$	100	100	57,1	56,7	55,4

Korzystając z zaawansowanych metod obliczeniowych chemii kwantowej (CCSD(T), a dla stanów elektronowo wzbudzonych CASSCF i CASPT2, z dużymi bazami funkcyjnymi, Silva i wsp. [2009] zaprezentowali rozbudowany diagram reakcji chemicznych dla cyjanoacetyleny, prowadzących do jego izomerów oraz produktów dysocjacji (Rys.14).



**Rys. 14.** Przewidziane teoretycznie przez Silva i wsp. [2009] punkty stacjonarne oraz ścieżki reakcji dla cyanoacetyleny w stanie podstawowym oraz położenie stanu wzbudzonego  $B^1\Delta$  (oznaczonego jako  $S_2$ ) (Adapted with permission from [Silva i wsp. 2009]. Copyright (2009) American Chemical Society).

Nie była to pierwsza praca odnosząca się do izomerów  $HC_3N$ . Wcześniej, przy użyciu technik izolacji matrycowej, zidentyfikowane zostały (na podstawie widm absorpcji IR) izomery: HCCNC [Kołos i Waluk 1997, Khriachtchev i wsp. 2006], HNCCC [Kołos i Sobolewski 2001, Khriachtchev i wsp. 2006], HCNCC [Guennoun i wsp. 2003, Khriachtchev i wsp. 2006]. Powstają one z  $HC_3N$  izolowanego w matrycach kriogenicznych, w wyniku naświetlania ultrafioletem, tworzą się też podczas rozładowań elektrycznych CWRD (ang. *Cold-Window-Radial-Discharge*) w mieszaninach  $HC_3N$  z gazem szlachetnym (patrz Rozdział 2.4). Izomery karbenowe HCCNC i HNCCC zostały również zaobserwowane (poprzez swoją mikrofalową emisję) w ośrodku międzygwiazdowym (patrz Tabela 2) [Kawaguchi i wsp. 1992a, Kawaguchi i wsp. 1992b]. Prawdopodobna jest tam również obecność cyjanowinylidenu, rozgałęzionego izomeru  $CC(H)CN$  [Kołos i wsp. 2009], który jednak nie został dotychczas spektroskopowo wykryty – ani w gazie międzygwiazdowym ani w laboratoriach. Energie wymienionych izomerów, liczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, wynoszą (względem  $HC_3N$ ): 26,6 kcal/mol dla HCCNC, 50,9 kcal/mol dla HNCCC, 48,6 kcal/mol dla  $CC(H)CN$ , 77,6 kcal/mol dla HCNCC [Kołos i Dobrowolski 2003]. Guennoun i wsp. [2003] oraz Khriachtchev i wsp. [2006] przypisali również pewne pasma absorpcji IR następującym produktom fotolizy  $HC_3N$  w matrycach niskotemperaturowych:  $CN^-$ ,  $C_2N^-$ ,  $C_2NC$ ,  $C_2NC^-$ . Spektroskopia IR pozwoliła również Kołosowi i wsp. [2008] na identyfikację anionu  $C_3N^-$  wytworzonego metodą CWRD, z prekursora  $HC_3N$ . Kation molekularny  $HC_3N^+$  został natomiast otrzymany w matrycach neonowych po napromieniowaniu elektronami (technika *electron impact*) [Smith-Gicklhorn i wsp. 2001].

W Tabeli 6 zestawiam zidentyfikowane przejścia oscylacyjne izomerów cyjanoacetyleny oraz pokrewnych jonów; należy zauważyć dobrą zgodność przewidywań teoretycznych z wartościami doświadczalnymi.

**Tabela 6. Spektroskopia oscylacyjna izomerów cyjanoacetyleny oraz pokrewnych jonów: pomiary w matrycach niskotemperaturowych oraz przewidywania teoretyczne.**

Cząsteczka i mod	Eksperyment		Obliczenia	
	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Int. IR <sup>1)</sup> , %	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ 2)	Int. IR <sup>1)</sup> , % (km/mol)
HCCNC	3)		B3LYP/aug-cc-pVTZ <sup>4)</sup>	
$\nu_1(\text{C-H})$	3328	100	3331	100 (102)
$\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$	2213	54	2202	82 (84)
$\nu_3(\text{C}\equiv\text{C})$	2033	72	2026	87 (89)
HNCCC	5)		B3LYP/6-311++G**	
$\nu_1(\text{N-H})$	3562	40	3567	28 (448)
$\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$	2205	100	2202	100 (1590)
$\nu_3(\text{C}\equiv\text{C})$	1905	6	1880	2 (27)
HCNCC	6)		B3LYP/aug-cc-pVTZ <sup>7)</sup>	
$\nu_1(\text{C-H})$	3277	49	3325	54 (415)
$\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$	2102	100	2159	100 (772)
$\nu_3(\text{C}\equiv\text{C})$	1920	8	1934	35 (272)
HCCCN <sup>+</sup>	8)		B3LYP/6-311++G(3d,3pd)	
$\nu_1(\text{C-H})$	3196,5	43	3208	57 (212)
$\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$	2175,8	8	2169	1 (4)
$\nu_3(\text{C}\equiv\text{C})$	1852,8	100	1852	100 (372)
CCCN <sup>-</sup>	9)		CCSD(T), obliczenia anharmoniczne	
$\nu_1(\text{C}\equiv\text{N})$	2178,7 <sup>10)</sup>	52	2182	100 (475)
	2173,0 <sup>10)</sup>	100		
$\nu_2(\text{C}\equiv\text{C})$	1944,3	14	1941	10 (46)

1) Intensywność względem najsilniejszego pasma danej cząsteczki

2) częstotliwości DFT (harmoniczne) skalowane przez czynnik 0,96;

3) Kołos i Waluk 1997;

4) Gronowski 2011;

5) Kołos i Sobolewski 2001;

6) Guennoun i wsp. 2003;

7) Kołos i Dobrowolski 2003;

8) Smith-Gicklhorn i wsp. 2001;

9) Kołos i wsp. 2008.

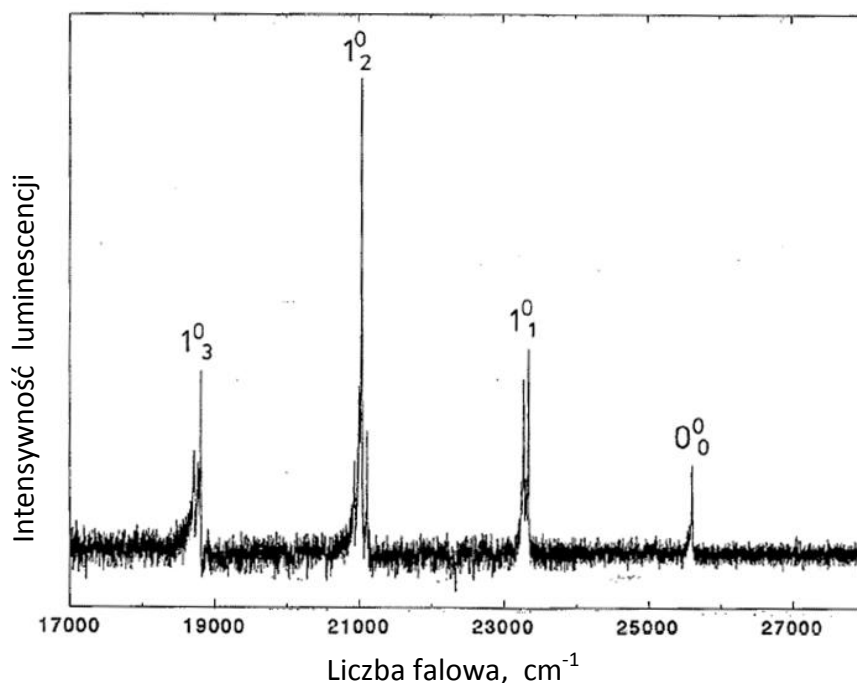
10) Rozszczepienie wywołane rezonansem Fermiego (patrz Rozdział 3.2.2).

Izocyjanoacetylen (HCCNC) zdołano również uzyskać metodą preparatywnej syntezy organicznej, w ilości wystarczającej do pomiaru przejść oscylacyjno-rotacyjnych gazowej substancji [Bürger i wsp. 1992 oraz Kruger i wsp. 1992].

Szczegółowe dane dotyczące spektroskopii bliskiego analogu cyjanoacetyleny – pozbawionej wodoru cząsteczki dwucyjanoacetyleny ( $\text{C}_4\text{N}_2$ ) – przedstawione są we wprowadzającym fragmencie odpowiedniego rozdziału eksperymentalnego (Rozdział 3.4). Tutaj chcę wskazać istotną właściwość  $\text{C}_4\text{N}_2$ , której nie wykazywał  $\text{HC}_3\text{N}$  – mianowicie zdolność do wydajnej dezaktywacji promienistej stanu elektronowo wzbudzonego (luminescencji) w warunkach niskotemperaturowej izolacji matrycowej. Po raz pierwszy było

to obserwowane przez Smith i wsp. [1993]. Wykryta przez nich długożyjąca emisja  $C_4N_2$  w Ar (Rys. 15; określona jako „trzysekundowa poświata”) została powiązana z przejściem spinowo-wzbronionym, tj. fosforescencją  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ . Ze względu na niski stosunek sygnału do szumu, Smith i wsp. zaobserwowali jedynie główną progresję wibronową tego systemu, związaną z pełnosymetrycznym modem rozciągającym wiązania CN ( $\nu_1$ ). Na Rys. 15 widać mulipletową strukturę pasm wibronowych pochodzącą od rezonansu Fermiego modów  $\nu_1$  i  $2\nu_5$ .

Warto zauważyć, że właściwości luminescencyjne podobne do powyższych wykazuje również cyjanogen ( $C_2N_2$ ). Znana jest dla niego zarówno fluorescencja ( $A^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) [Barts i Halpern 1989], jak i fosforescencja  $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  [Chang i Lee 1987]; ta ostatnia pojawia się przy energiach wyższych (pierwsze pasmo  $\sim 33\,240\text{ cm}^{-1}$ ) niż dla  $C_4N_2$  ( $\sim 25\,500\text{ cm}^{-1}$ ). W progresji wibronowej luminescencji  $C_2N_2$  najsilniej ujawnia się pełnosymetryczny mod rozciągający stanu podstawowego cząsteczki, podobnie jak dla  $C_4N_2$ .



**Rys. 15. Fosforescencja  $C_4N_2$  w matrycy Ar zaobserwowana przez Smith i wsp. 1993.** (Reprinted with permission from [Smith i wsp. 1993]. Copyright 1993, American Institute of Physics).

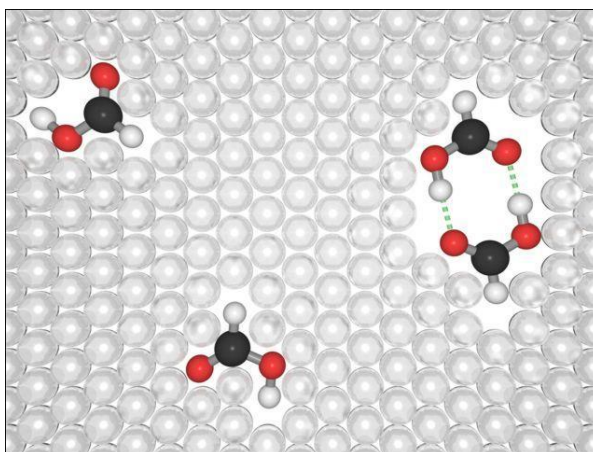
Informacje na temat spektroskopii elektronowej izomerów cyjanoacetyleny, izomerów dwucyjanoacetyleny oraz dłuższych homologów  $HC_3N$  i  $C_4N_2$ , były dotychczas bardzo ograniczone, a w większości przypadków – niedostępne. Dane uzyskane przeze mnie w toku realizacji doktoratu rzucają nowe światło na niektóre z tych zagadnień. Pewne wyniki należy traktować jako wstępne, podczas gdy inne zostały już zwieńczone publikacjami naukowymi.



### 1.3. Niskotemperaturowa izolacja matrycowa

W tym rozdziale przedstawiam podstawowe zagadnienia związane z techniką niskotemperaturowej izolacji matrycowej. Wprowadzam też najistotniejsze pojęcia spotykane w literaturze dotyczącej tej techniki – i które pojawiają w dalszych częściach Rozprawy.

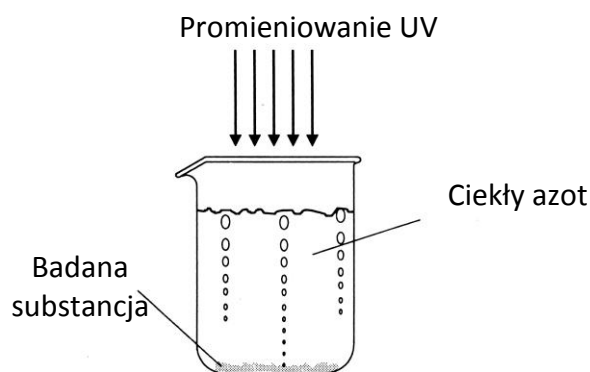
W ujęciu najbardziej ogólnym, pojęcie *izolacji matrycowej* obejmuje rozmaite techniki zakładające uwięzienie cząsteczek lub atomów *gościa* w sztywnym ośrodku *gospodarza* (nazywanym często *matrycą*). Spułapkowane indywidua najczęściej nie dyfundują w tym ośrodku, jeśli więc nie wystąpi dodatkowy czynnik zewnętrzny (np. wzrost temperatury lub absorpcja kwantu promieniowania) nie należy oczekiwać zachodzenia spontanicznych reakcji chemicznych. W typowych doświadczeniach matrycowych, cząsteczki gościa występują w stężeniu na tyle małym, że można założyć brak ich wzajemnego oddziaływania; owe indywidua oddziałują natomiast z atomami (bądź cząsteczkami) gospodarza. Oczywiście możliwe jest również celowe użycie wyższych stężeń – właśnie w celu badania oddziaływań międzycząsteczkowych, prowadzących np. do tworzenia dimerów Rys. 16.



**Rys. 16.** Cząsteczki *gościa* wbudowane w różny sposób w sieć krystaliczną matrycy (*gospodarza*); po prawej – dimer cząsteczek gościa [Fausto i Maçôas 2008].

Matrycą może być krystaliczne ciało stałe, polimer lub szkło (powstające np. przez zestalenie fazy ciekłej lub gazowej). Termin *izolacja matrycowa* odnosi się jednak częściej do techniki, w której rolę gospodarza odgrywają zestalone gazy, przy tym najczęściej wykorzystywane są gazy niereaktywne chemicznie, a ściślej – inertne względem cząsteczek gościa. Warunek braku reaktywności spełniają (prawie zawsze, z interesującymi wyjątkami) gazy szlachetne Ne, Ar, Kr i Xe; często też wykorzystywany jest azot. Zestalenie tych gazów wymaga oczywiście stosowania niskich temperatur.

W pierwszych niskotemperaturowych badaniach spektroskopowych (które pojawiły się wraz z wynalezieniem metod skraplania gazów pod koniec XIX w.) umieszczano próbki bezpośrednio w kriogenicznym medium; typowo w ciekłym azocie (77 K) lub ciekłym powietrzu (Rys. 17).



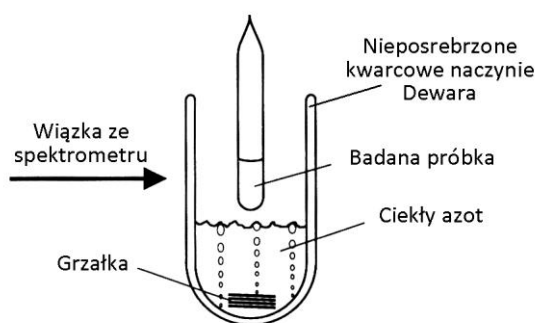
**Rys. 17. Schemat pierwszych badań fosforescencji w warunkach niskotemperaturowych (Rys. 17-20 opracowane zostały na podstawie ilustracji z monografii Dunkina [1998]). (Fig. 17-20 adapted with permission from [Dunkin 1998], Copyright 1998, Oxford University Press, Inc.).**

W doświadczeniach tych obserwowano pojawianie się lub wzmacnianie (w porównaniu z temperaturą pokojową) fosforescencji wielu substancji; przyczyną było przede wszystkim ograniczenie mobilności (dyfuzji) zanieczyszczeń wygaszających fosforescencję, zwłaszcza cząsteczkowego tlenu – czego efektem był wzrost czasów życia stanu trypletowego (populowanego poprzez pierwotnie wzbudzony stan singletowy, w następstwie przejścia międzysystemowego).

Z powodu słabej jakości optycznej, tj. niskiej przezroczystości roztworów zamrażanych i chłodzonych do temperatury ciekłego azotu (wywołanej silnym rozpraszaniem promieniowania przez mętne i/lub spękane próbki), przez pierwsze trzydziestolecie XX w. odpowiednie badania spektroskopowe ograniczone były głównie do pomiarów luminescencji.

W latach 30. XX w. G. Lewis i wsp. przeprowadzili poszukiwania rozpuszczalnika, który w 77 K tworzyłby szkliwo o dobrych właściwościach optycznych. Bardzo dobre wyniki uzyskali oni dla mieszaniny eteru etylowego, izopentanu i alkoholu etylowego (w skrócie: EPA) w proporcjach 5:5:2 [Lewis i wsp. 1940] – receptura ta stosowana jest również obecnie. Wraz z wprowadzeniem EPA stwierdzono, że możliwe jest generowanie i badanie reaktywnych związków w zamrożonych roztworach. Jako jeden z licznych przykładów można wymienić wykazane przez Lewisa i wsp. [1942] pojawianie się w szkliwie z EPA absorpcji elektronowej błękitu Wurstera pod wpływem naświetlania 1,4-bis(dimetyloamino)benzenu promieniowaniem UV. Produkt ten (kationorodnik) uzyskany był wcześniej, w innych warunkach, przez utlenianie chemiczne [Lewis i Lipkin 1942].

Jednocześnie rozwijały się techniki spektroskopii niskotemperaturowej; doświadczenia zaczęto przeprowadzać w układach bardziej zaawansowanych niż zlewka z ciekłym azotem. W szczególności, wykorzystywano nieposrebrzone kwarcowe naczynia Dewara z grzałką wspomagającą parowanie ciekłego azotu, podczas gdy badana próbka znajdowała się w ampulce nad zimną cieczą (Rys. 18). Takie rozwiązanie pomagało uniknąć rozpraszania promieniowania i niestabilności sygnału związanego z bąbelkami gazu we wrzącym azocie. Grzałka pozwalała, w pewnym zakresie, na regulację temperatury próbki, związanej z szybkością parowania  $N_2$ .



**Rys. 18. Przyrząd do pomiarów niskotemperaturowych umożliwiający regulację temperatury próbki.**

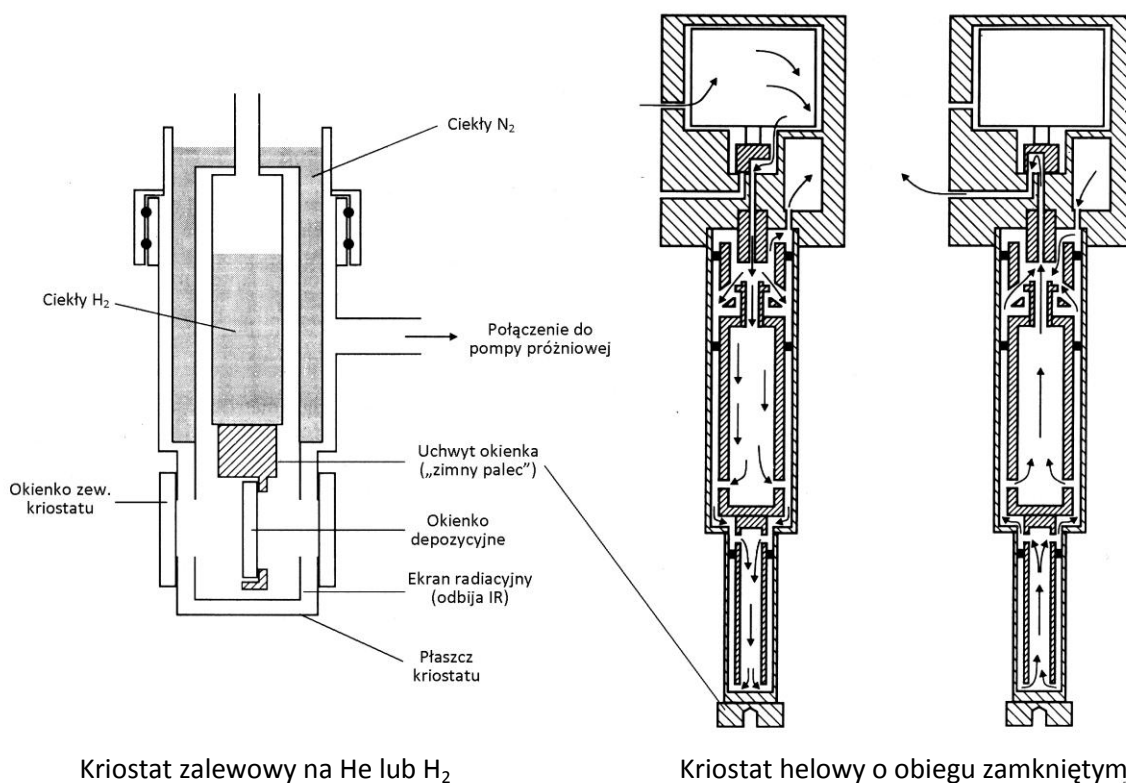
Niezależnie od zalet, szkliska z rozpuszczalników organicznych miały dwie podstawowe wady – nie były chemicznie obojętne i charakteryzowały się intensywnymi pasmami własnej absorpcji w podczerwieni. Ta ostatnia cecha poważnie utrudniała badania spektroskopii oscylacyjnej, kluczowej dla identyfikacji cząsteczek.

Kolejnym krokiem w rozwoju technik niskotemperaturowych było zastosowanie w roli „gospodarza”, zestalonych gazów szlachetnych. Mają one co najmniej trzy cenne cechy:

- są ekstremalnie inerte chemicznie – i jako takie dobrze nadają się do izolacji reaktywnych cząsteczek, wolnych rodników lub jonów;
- są przezroczyste w typowo wykorzystywanych zakresach widma UV-Vis-IR;
- możliwe jest uzyskanie z nich próbek krystalicznych o dużej przejrzystości, tj. nierozpraszkających promieniowania.

Twórcą i pionierem tej techniki był George C. Pimentel. Pierwsza praca grupy Pimentela, *Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species*, opublikowana została w 1954 roku [Whittle i wsp. 1954]. Pierwotnie wykorzystywany układ eksperymentalny daleki był od doskonałości: najniższa uzyskiwana temperatura (66 K) pozwalała na zestalenie, spośród gazów szlachetnych, jedynie ksenonu. W tych warunkach ksenon jest zbyt „miękki”, aby umożliwić satysfakcjonującą izolację cząsteczek typu  $\text{NO}_2$ , czy  $\text{NH}_3$  (łatwo dimeryzujących lub tworzących większe agregaty). Dobłą izolację wymienionych cząsteczek osiągnano jednak w matrycach bardziej reaktywnych:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  lub w metylocykloheksanie.

Zestalenie gazów szlachetnych lżejszych od ksenonu wymagało stosowania niższych temperatur. Jako media chłodzące pozostawały do wyboru: ciekły wodór ( $T_{\text{wrzenia}} \approx 20 \text{ K}$ ) oraz ciekły hel ( $T_{\text{wrzenia}} = 4,2 \text{ K}$ ). Obie substancje są niebezpieczne – wodór z uwagi na łatwopalność, hel zaś ze względu na niewielkie ciepło parowania, zwiększające ryzyko eksplozji zbiorników. Pierwsze *kriostaty*, tj. urządzenia pozwalające na uzyskanie bardzo niskich temperatur, były systemami zalewowymi (Rys. 19, po lewej). Dalszym etapem rozwoju techniki było konstruowanie kriostatów o zamkniętym obiegu gazowego helu (Rys.19 po prawej), działających na zasadzie podobnej jak klasyczne lodówki, tj. adiabatycznego rozprężania gazu znajdującego się pod stosunkowo wysokim ciśnieniem ( $\sim 10 \text{ atm}$  w stanie spoczynku przyrządu, z dodatkowym sprężaniem w trakcie pracy).



**Rys. 19. Podstawowe rozwiązania konstrukcyjne kriostatów helowych. Strzałki wskazują kierunki przemieszczania się He w dwóch etapach pracy chłodziarki o cyklu zamkniętym.**

W kriostacie typu zamkniętego obiegu, hel przemieszcza się w szczelnym układzie (głowica kriostatu ↔ kompresor), dzięki czemu nie jest zużywany. Nie dochodzi też nigdzie do jego skroplenia, nie ma więc ryzyka eksplozji w razie niekontrolowanego rozprężenia. Najniższa temperatura uzyskiwana jest na tzw. „zimnym palcu” głowicy kriostatu, do którego montowane mogą być płytki lub okienka depozycyjne (najczęściej miedziane, ze względu na wysokie przewodnictwo cieplne tego metalu oraz łatwość obróbki, przy niskich kosztach materiału). Typowe temperatury uzyskiwane z użyciem kriostatów helowych zamkniętego obiegu wynoszą ok. 10-15 K, zaawansowane systemy pozwalają jednak na schłodzenie próbki poniżej 5 K.

Warunkiem poprawnego działania kriostatu stosowanego do celów spektroskopii matrycowej jest zapewnienie odpowiednio wysokiej wstępnej próżni (rzędu  $10^{-7}$  mbar) wokół powierzchni (okienka, płytki), na której ma być wymrażany gaz. Gdy warunek ten nie jest spełniony, wówczas pogarsza się izolacja termiczna głowicy kriostatu, niekiedy uniemożliwiając osiągnięcie pożądaných temperatur. Ponadto, wraz z gazem szlachetnym oraz badaną substancją wymraża się wówczas powietrze, co utrudnia pomiary spektralne i zaburza badane zjawiska fotofizyczne lub fotochemiczne. W skrajnym przypadku, duże zanieczyszczenie powietrzem uniemożliwia izolację matrycową badanych cząsteczek. Osłona próżniowa (czasem stosowany jest termin „płaszcz próżniowy”), wyposażona m.in. w okienka transparentne dla wymaganego zakresu spektralnego, musi więc jak najlepiej spełniać warunek próżnioszczelności.

Po osiągnięciu wewnątrz kriostatu żądanej próżni i temperatury, mieszanina gazowa (zawierająca co najmniej kilkusetkrotny nadmiar gazu matrycowego wobec badanej substancji) doprowadzana jest do dyszy w pobliżu zimnego podłoża (okienka lub wypolerowanej metalowej płytki). Dla uzyskania próbek jak najmniej rozpraszających promieniowanie, co jest szczególnie istotne w zakresie UV-Vis, ważne jest ustalenie odpowiednich warunków depozycji: temperatury podłoża oraz szybkości wypływu gazu z dyszy. W przypadku substancji o niskiej lotności (gdym niemożliwe jest przygotowanie mieszanin gazowych) można stosować np. ogrzewane dysze depozycyjne – badany związek chemiczny (w postaci stałej) umieszcza się wówczas w jej wnętrzu, a sublimujące cząsteczki mieszają się z atomami gazu szlachetnego (przepływającego nad substancją) i wraz z nimi wypływają w kierunku wymrażającej powierzchni.

Istnieje oczywiście wiele rozwiązań konstrukcyjnych związanych z budową kriostatów, ich osłon próżniowych, i zewnętrznych podłączeń, wiele jest metod przygotowywania mieszanin gazu matrycowego z cząsteczkami „gościa”, rozmaite też są techniki depozycji tych mieszanin (możliwa jest np. depozycja impulsowa). W Rozdziale 2.1 znajduje się opis konkretnych układów doświadczalnych, które wykorzystałem podczas realizacji pracy doktorskiej. W dalszej części niniejszego rozdziału przedstawiam natomiast niektóre z typowych zjawisk, z jakimi można się spotkać stosując izolację matrycową.

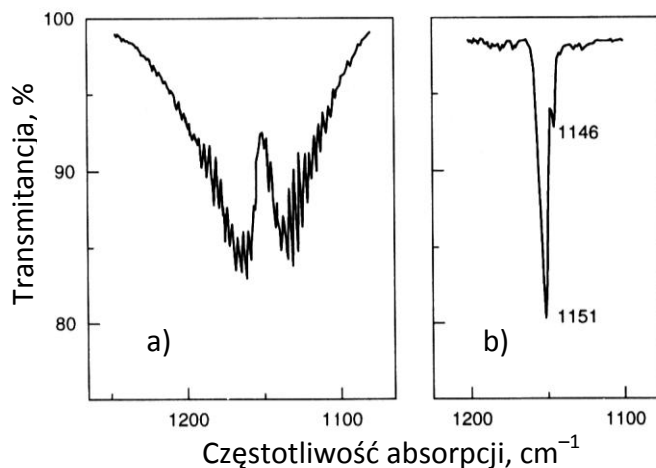
Matryca z gazu szlachetnego jest w zdecydowanej większości przypadków obojętna chemicznie, wpływa jednak w pewnym stopniu na cząsteczki gościa. Oddziaływania te są na tyle słabe, iż nie zaburzają znacząco struktury cząsteczek ani położenia ich poziomów oscylacyjnych lub elektronowych. Spektroskopowo obserwowane różnice częstotliwości względem fazy gazowej („przesunięcia matrycowe” przejść) nie przekraczają zwykle 1%.

Ośrodek matrycowy wpływa jednak bardzo silnie na rotację oraz dyfuzję cząsteczek – w większości przypadków oba te ruchy są zahamowane.

Położenia pasm oscylacyjnych lub elektronowo-oscyłacyjnych zależą od rodzaju matrycy i od sposobu wbudowania cząsteczki gościa w strukturę krystaliczną gospodarza. Według terminologii związanej z techniką izolacji matrycowej mówi się o „klatce” lub „wnęce” (ang. *cage*), w której uwięzione jest badane indywiduum chemiczne – oraz wyróżnia się dla niego konkretne położenia lub mikrootoczenia (ang. *site*, *microenvironment*). W szczególności, cząsteczka może zająć jedną, dwie lub więcej wakancji sieci krystalicznej uzyskując rozmaite pozycje w komórce elementarnej gospodarza. Obecność różnych położzeń cząsteczki w tej samej matrycy, może znaleźć odzwierciedlenie w pojawianiu się multipletów, czyli „pasm mikrootoczeń” (ang. *site bands*), których składowe z reguły nie są od siebie odległe o więcej niż kilka  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 20b).

Sieć krystaliczna matrycy działa nie tylko jako pułapka, z której cząsteczka nie może się wyrwać, lecz również jako „imadło”, które więzi cząsteczkę w określonym miejscu nie pozwalając jej rotować (ograniczenie to nie dotyczy wodoru i najmniejszych wodorków). Wynika stąd uproszczenie pasm oscylacyjnych i elektronowo-oscyłacyjnych polegające na zaniku gałęzi rotacyjnych (Rys. 20a). Pasma często stają się bardzo wąskie (szerokości połówkowe mniejsze od  $1 \text{ cm}^{-1}$ ), co jest korzystne dla selektywności pomiarów spektroskopowych. Oczywiście wadą, w porównaniu z fazą gazową, jest przy tym utrata

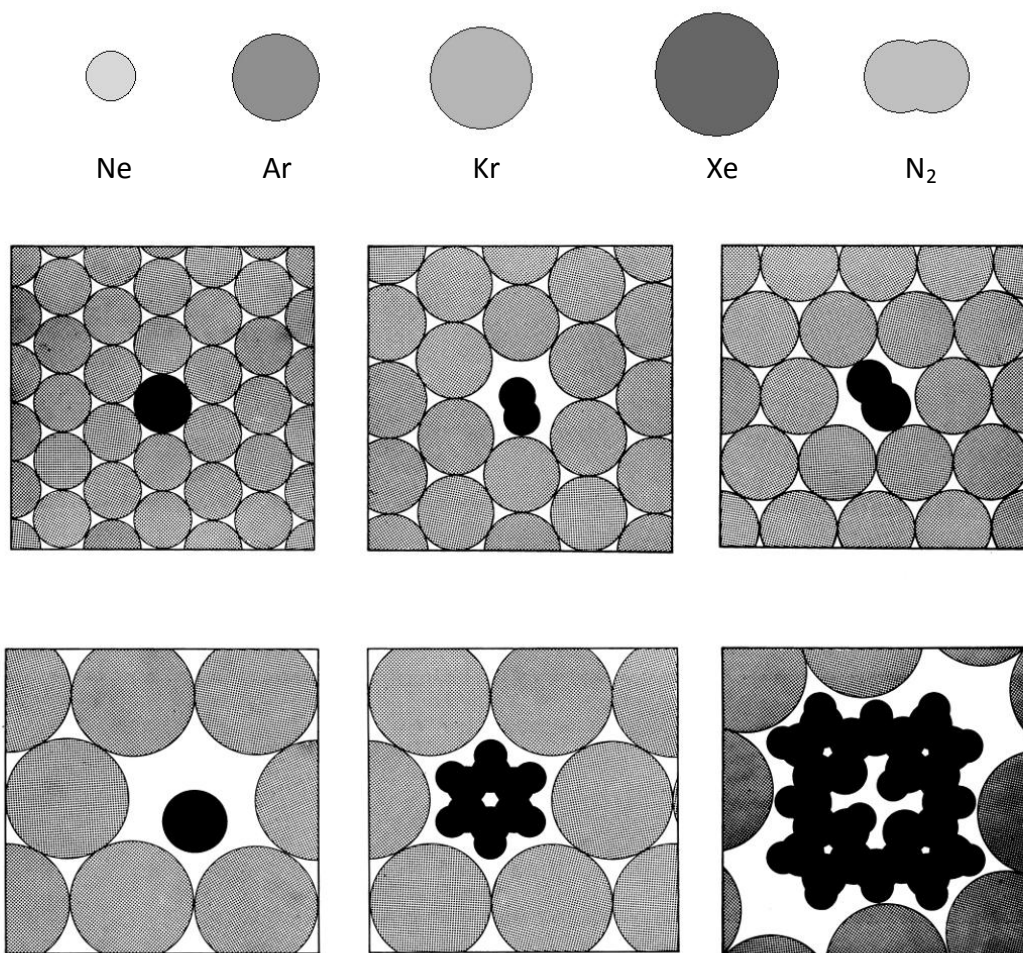
informacji dotyczących geometrii cząsteczek, jakich dostarcza spektroskopia rotacyjna. I tu istnieją jednak wyjątki, np. dla cząsteczek wielkości tlenku węgla można obserwować szczytkową strukturę rotacyjną odpowiadającą tzw. libracji, czyli „kołysaniu się” we wnęce matrycowej.



**Rys. 20. Jedno z pasm absorpcji IR cząsteczki SO<sub>2</sub> (a) w fazie gazowej, temp. pokojowa oraz (b) w matrycy N<sub>2</sub>, temp. 12 K.**

Źródłem rozszczepień pasm w eksperymentach matrycowych mogą być, oprócz zróżnicowanych mikrootoczeń, także oddziaływania gość–gość prowadzące do agregacji pułapkowanych cząsteczek (Rys.16). Oczywiście możliwe jest również pojawianie się rozszczepień na skutek efektów izotopowych lub anharmonicznych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, typu rezonansu Fermiego. Warunki zaistnienia takiego rezonansu mogą być przy tym inne niż w fazie gazowej, ponieważ względne przesunięcia matrycowe poziomów oscylacyjnych z reguły zależą od rodzaju drgania; w szczególności, są różne dla modów zginających i rozciągających.

Do identyfikacji przyczyn rozszczepienia pasm spektralnych można stosować rozmaite metody. Pasma mikrootoczeń zazwyczaj nie są jednakowe po izolacji w kryształach różnych gazów – skoro rozmiar wnęki matrycowej np. w zestalonym argonie jest inny niż w kryptonie, czy ksenonie (Rys. 21). Dlatego celowe jest nieraz powtórzenie pomiaru z wykorzystaniem innego gazu matrycowego. Często jest też uproszczenie multipletowej struktury pasma obserwowane po odprężaniu temperaturowym; oznacza ono lepsze dopasowanie się cząsteczek gościa do struktury krystalicznej matrycy, czyli eliminację lub redukcję liczby pasm odpowiadających wyżej energetycznym, mniej „zrelaksowanym” mikrootoczeniom. Natomiast ewentualne rozszczepienie pasm związane z agregacją cząsteczek gościa można rozpoznać przeprowadzając serię eksperymentów dla różnych stężeń; zjawisko to zwykle znika wraz z polepszaniem izolacji, tj. wzrostem stosunku molowego gospodarz:gość.



**Rys. 21. Porównanie przybliżonych rozmiarów atomów gazów szlachetnych oraz cząsteczki  $N_2$ , wraz z poglądowym zobrazowaniem wbudowywania atomów i cząsteczek w sieci krystaliczne gazów szlachetnych (na podstawie rysunków z monografii Meyera [1971]. Copyright 1971, with permission from Elsevier).**

W niektórych przypadkach należy brać pod uwagę chemiczne oddziaływanie gość-gospodarz. Dla przykładu, stosunkowo popularnym gazem matrycowym jest azot – nie tylko ze względu na niską cenę, lecz i na szczególnie wąskie pasma spektralne cząsteczek gościa, często obserwowane w matrycach  $N_2$ . Zarazem matryce te stwarzają możliwość uzyskania próbek o bardzo dobrych właściwościach optycznych. Azot jest medium inertnym względem większości substancji, w tym wielu rodników organicznych, jednak z atomami metali może tworzyć związki koordynacyjne. Trzeba pamiętać, że helowce również tracą szlachetność w niektórych kontekstach chemicznych. Znane jest np. tworzenie kompleksów z pięciokarbonylkiem chromu typu  $Rg-Cr(CO)_5$  ( $Rg=Ne, Ar, Kr$  lub  $Xe$ ; najsłabsze kompleksy tworzy neon) [Perutz i Turner 1975 (61)]. Bardzo ważnym przykładem pochodzącym z ostatnich lat jest odkrycie, że gazy szlachetne (w szczególności  $Kr$  i  $Xe$ ) mogą tworzyć w matrycach niskotemperaturowych trwale wodorki (również organiczne), np.  $HXeO$  [Khriachtchev i wsp. 2003a],  $HXeC_2H$  [Khriachtchev i wsp. 2003b] i  $HKrC_2H$  [Khriachtchev i wsp. 2003c],  $HXeBr$  i  $HKrCl$  [Khriachtchev i wsp. 2005],  $HKrC_3N$  i  $HXeC_3N$  [Khriachtchev i wsp. 2006] oraz  $H-Rg-CCF$  i  $HCC-Rg-F$ , gdzie  $Rg=Ar, Kr, Xe$  [Khriachtchev i wsp. 2010]. Liderem badań w tej dziedzinie jest fińska grupa M. Räsänen.

Sztywne środowisko matrycy niskotemperaturowej, gwarantujące izolację i unieruchomienie cząsteczek, jest bardzo wygodne do badania nietrwałych indywiduów chemicznych, takich jak wolne rodniki, jony lub wysokoenergetyczne izomery. Reakcje prowadzące do ich powstawania mogą jednak zachodzić inaczej niż w fazach ciekłej lub gazowej. Kluczowym pojęciem jest tu tzw. efekt klatkowy (ang. *cage effect*). Problem omówię krótko na przykładzie fotochemii hipotetycznej cząsteczki R-XY, w której wiązanie R-X jest słabsze niż X-Y (podobny przypadek, choć nieuwzględniający wszystkich, niżej przedstawionych możliwości, opisali Milligan i Jacox [1967] w klasycznej pracy poświęconej fotolizie cyjanowodoru oraz halogenocyjanków; efekt klatkowy był również przedmiotem prac wielu innych autorów, np. Schrievera i wsp. [1991], którzy badali fotodysocjację wody w matrycy ksenonowej).

Pod wpływem naświetlania, do cząsteczki zostaje dostarczona energia formalnie wystarczająca do dysocjacji wiązania R-X. Zachodzi wówczas jedna z następujących możliwości:

- 1) Połączenie R-X zostaje rozerwane, natomiast znaczna część nadmiarowej energii (będącej sumą ciepła reakcji oraz energii fotolizującego kwantu) ulega przemianom w energię kinetyczną dwuatomowego rodnika XY, który zostaje „wystrzelony” z macierzystej wnęki matrycowej i traci bezpośredni kontakt z większym rodnikiem R.
- 2) Rodnik XY nie uzyskuje dostatecznej energii kinetycznej, po dysocjacji wiązania R-X, aby opuścić macierzystą wnękę. Wówczas trzeba rozpatrywać dalsze, wzajemnie alternatywne procesy.
  - a. Cząsteczka R-XY może ulec odtworzeniu.
  - b. Możliwe jest też, że R i XY ulegną w klatce rozdzieleniu, oddadzą większość nadmiarowej energii do sieci krystalicznej ośrodka matrycowego, ale względy kinetyczne (bariera aktywacji, czynniki steryczne) lub termodynamiczne nie pozwolą już na odtworzenie pierwotnej molekuly RXY. Położenia cech spektralnych obu rodników – ostatecznych produktów fotolizy – mogą być wówczas nieco zaburzone przez ich bliskie wzajemne sąsiedztwo.
  - c. Jeśli dwuatomowy rodnik XY otrzyma i zachowa wystarczającą ilość energii, aby ulec częściowemu obrotowi wewnątrz wnęki matrycowej (na skutek uprzedniego wzbudzenia odpowiedniego modu oscylacyjnego cząsteczki macierzystej, promującego taki ruch), wówczas może powstać izomer cząsteczki wyjściowej: R-YX
  - d. Fotochemicznej fragmentacji może też oczywiście podlegać fragment oznaczony jako R. Powstała w wyniku tego cząsteczka, odpowiednio inertna, może blokować dalsze reakcje wewnątrz wnęki matrycowej. Można też wyobrazić sobie sytuację, w której jedno- lub dwuatomowy fragment pochodzący z R opuści wnękę, a pozostałe w niej indywidua chemiczne utworzą nowy związek.



- 3) Procesy dezaktywacji promienistej i bezpromienistej są na tyle wydajne, że wiązanie R-XY nie ulegnie dysocjacji;
- 4) Procesy dezaktywacji bezpromienistej prowadzą do lokalnego podgrzania matrycy i zmniejszenia jej sztywności. Indukuje to wzrost mobilności indywiduów chemicznych w pobliżu wzbudzonej cząsteczki, promując reakcję i powstanie nowego związku.

Należy podkreślić, że efekt klatkowy oznacza drastyczną zmianę możliwości zachodzenia reakcji monomolekularnych w matrycach kriogenicznych, w porównaniu z fazami gazową lub ciekłą. Pewne procesy nie są możliwe (np. separacja dużych produktów dysocjacji), jednak promowane jest np. odszczepienie małego atomu (przede wszystkim wodoru) lub zjawiska izomeryzacji.

Fizycznym i chemicznym zjawiskom związanym z izolacją matrycową oraz odpowiednim technikom spektroskopowym poświęconych jest wiele publikacji przeglądowych, m.in. monografie: *Low Temperature Spectroscopy* [Meyer 1971], *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species: Infrared and Raman Studies of Matrix-isolated Molecules Radicals and Ions* [Hallam 1973], *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach* [Dunkin 1998] oraz prace zbiorowe: *Cryochemistry* [Moskovits i Ozin 1976], *Matrix Isolation Spectroscopy* [Barnes i wsp. 1981], *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species* [Andrews i Moskovits 1989], *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* [Clark i Hester 1989], *Physics and Chemistry at Low Temperatures* [Khriachtchev 2011].

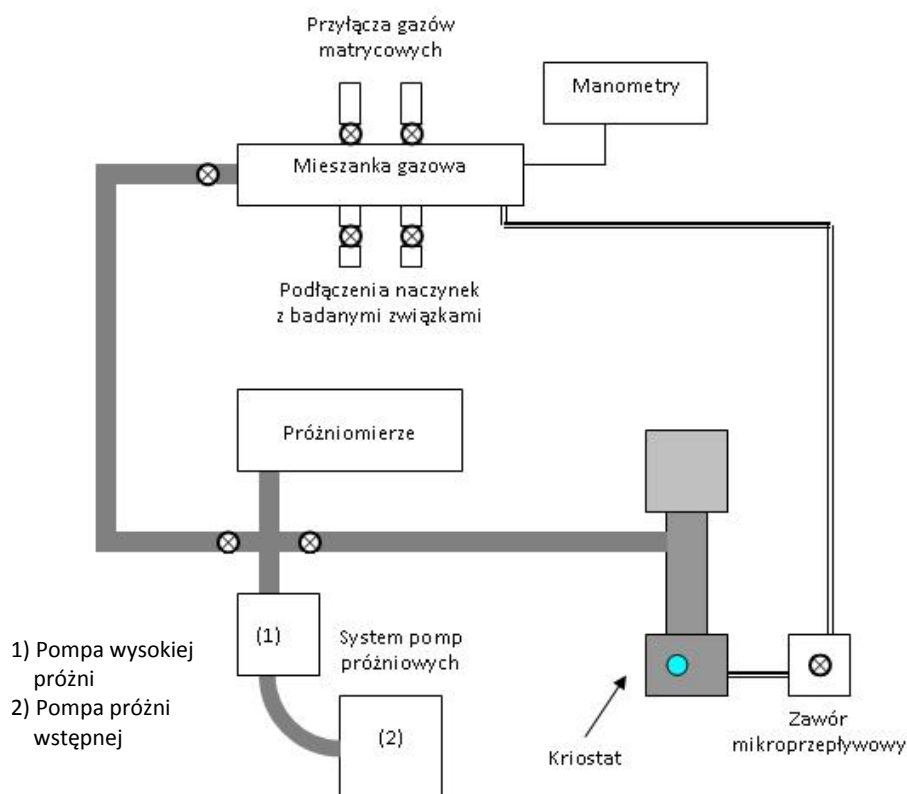


## 2. Wykorzystane techniki

Badania dotyczące spektroskopii i fotochemii cyjanoacetylenów przeprowadzałem głównie w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Pewną część eksperymentów zrealizowałem także w Laboratoire de Photophysique Moléculaire (LPPM) w Orsay pod Paryżem (później przekształconym w Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ISMO). Ze względu na duże podobieństwo wykorzystanych w Polsce i we Francji układów doświadczalnych, w niniejszym rozdziale zaznaczę tylko ich najistotniejsze różnice.

## 2.1. Układy kriogeniczne, próżniowe i przygotowanie próbek

Układ depozycyjny mieszanek matrycowych, opisuje schemat przedstawiony na Rys. 22.



**Rys. 22. Schemat ideowy układów próżniowych wykorzystywanych do przygotowania i wymrażania mieszanin gazowych.**

W IChF PAN do uzyskania próżni we wnętrzu kriostatu helowego wykorzystany został system pompujący firmy *Alcatel* składający się z olejowej pompy próżni wstępnej SD 05 oraz pompy turbomolekularnej ATP 80. Do pomiaru ciśnienia stosowany był, w zakresie  $1 \div 10^{-3}$  mbar, próżniomierz oporowy *Polvac* PNA33, natomiast dla zakresu  $10^{-4} \div 10^{-7}$  mbar – próżniomierz typu „odwróconego magnetronu” *Edwards* (AIM-S). Połączenia między pompą, próżniomierzem jonizacyjnym i kriostatem wykonane były ze stali kwasoodpornej; uszczelki konektorów typu *Pneurop*, wykonane były z gumy *Viton*. Typowe ciśnienie (próżnia dynamiczna) uzyskiwane w opisanym układzie, z obciążeniem w postaci pompowanego kriostatu, było niższe niż  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar. Podobną jakość próżni osiągałem w laboratorium LPPM CNRS. Podstawowa różnica w stosunku do układu próżniowego z IChF polegała tam, w większości doświadczeń, na zastosowaniu olejowej pompy dyfuzyjnej zamiast pompy turbomolekularnej.

Szklany układ służący w IChF PAN do przygotowywania mieszanin gazu szlachetnego z badaną substancją wyposażony był w próżniowe zawory bezsmarowe. Elastyczne połączenie o długości ok. 1 m umożliwiało transport mieszanki, poprzez zawór mikroprzepływowy, do dyszy depozycyjnej mającej wylot przed zimnym okienkiem we wnętrzu kriostatu. Mieszanie

gazów następowało typowo w objętości ok. 0,6 dm<sup>3</sup>. Gazy szlachetne o czystości nie mniejszej niż 99,99% doprowadzane były do szklanej aparatury miedzianymi przewodami. Butle gazowe wyposażone były w reduktory ze stali kwasoodpornej. Układ wykorzystywany w LPPM CNRS wykonano ze stali; złącza metal-szkło umożliwiały podłączenia naczynek zawierających badane substancje.

System zaworów pozwalał na połączenie układu mieszania gazów z systemem pomp. Uzyskiwane ciśnienia były podobne jak przy pompowaniu kriostatu. Połączenia z butlami ze sprężonymi gazami były odpompowywane, przepłukiwane odpowiednim gazem, a następnie napełniane do ciśnienia przekraczającego ciśnienie atmosferyczne.

Do dawkowania małych ilości badanych związków (w zakresie 0÷10 Tr) wykorzystywałem w IChF PAN manometr pojemnościowy typu *Baratron* (*MKS Instruments Inc.*, model 224HA) o dokładności  $2 \cdot 10^{-3}$  Tr, natomiast do odmierzania gazu szlachetnego – manometry firmy *GP:50*, modele 211-C i 1003, pozwalające na elektroniczny pomiar z dokładnością ok. 1 Tr. W LPPM CNRS badany związek chemiczny i gaz matrycowy odmierzane były jednym manometrem typu *Baratron* o zakresie 0-1000 Tr i dokładności ok. 0,25 Tr.

### **Przygotowywanie mieszanin gazu matrycowego z badanym związkiem chemicznym**

Badane związki (HC<sub>3</sub>N, HC<sub>5</sub>N, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) przechowywane były w próżniowych naczynkach szklanych z kranami szlifowymi. Krany uszczelniałem smarem Glisseal (prod. Borerchemie), *Apiezon M* lub (w przypadku silnie reaktywnego związku HC<sub>5</sub>N) bardziej chemicznie obojętnym smarem silikonowym (*Baysilon-Paste hoch-* lub *mittelviskos*, GE Bayer Silicones). Naczynka wyposażone były w smarowane szlify pozwalające na ich podłączenie do aparatury szklanej.

W przypadku związków mniej reaktywnych (HC<sub>3</sub>N, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) standardowa procedura przygotowania matrycowej mieszaniny gazowej obejmowała:

- odpompowanie aparatury szklanej wraz z metalowym doprowadzeniem do zaworu depozycyjnego (mikroprzepływowego);
- oczyszczenie/odgazowanie związku przez kilkukrotne powtórzenie cyklu „zamrażania-pompowania-topienia” (ang. *freeze-pump-thaw*):
  - (1) zamrożenie próbki w temperaturze ciekłego azotu, w zamkniętym naczynku,
  - (2) otwarcie naczynka i odpompowanie zamrożonej próbki,
  - (3) roztopienie próbki w zamkniętym naczynku i powrót do (1)
- odmierzenie niewielkiej ilości związku (zwykle 0,1÷2 Tr);
- dodanie gazu szlachetnego w celu uzyskania pożądanego stosunku obu składników;
- pozostawienie mieszaniny na kilka do kilkunastu godzin w celu ujednoczenia stężenia w układzie depozycyjnym.

Dla mieszanin ze związkiem bardzo reaktywnym, jakim jest  $\text{HC}_5\text{N}$ , stosowano nieco zmienioną procedurę. Już na etapie odmierzania  $\text{HC}_5\text{N}$  wyraźnie widoczny był postępujący spadek ciśnienia powodowany przypuszczalnie adsorpcją związku na ściankach aparatury. Dlatego depozycja matrycy rozpoczynana była zwykle krótko (15 do 60 minut) po przygotowaniu mieszanki. Nie dopuszczano również do topnienia substancji, która szybko polimeryzowała – temperaturę podnoszono jedynie nieznacznie (do ok.  $-40^\circ\text{C}$ ) w celu usunięcia bardziej lotnych substancji. Ilości odmierzanego związku były mniejsze niż wynikałoby z pożądanego stosunku matrycowego, aby skompensować brak mieszania. Taka procedura implikowała, niestety, niedokładną znajomość stężenia związku w próbce, a więc i mniejszą powtarzalność doświadczeń.

$\text{HC}_3\text{N}$  używany w IChF PAN syntetyzowany był wg metody Moureu i Bongranda [1920] z modyfikacjami Millera i Lemmona [1967], natomiast dla uzyskania związku izotopowo podstawionego ( $\text{HC}_3^{15}\text{N}$ ) syntezę przeprowadzano z wykorzystaniem znakowanego amoniaku,  $^{15}\text{NH}_3$  (z prekursora  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ ; *Spectra Stable Isotopes*, czystość 99%).  $\text{HC}_5\text{N}$  syntetyzowany był metodą Troleza i Guillemina [2005], pozwalającą, przez użycie znakowanych izotopowo cyjanków, otrzymać również izotopologię  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  oraz  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$ .  $\text{C}_4\text{N}_2$  otrzymywano przez wykorzystanie metody analogicznej jak dla  $\text{HC}_3\text{N}$ . Syntezy te były realizowane bez mojego udziału.

Jako **gazy matrycowe** wykorzystywałem: Ar (w IChF – *Multax 5.0*, w LPPM – *Messer 4.5*), Kr (w IChF – *Linde 4.0*, w LPPM – *Messer 4.0*), Xe (tylko w IChF PAN – *Linde 4.0* lub *Messer 4.8*).

**Parawodór** generowany był za pośrednictwem układu opisanego przez J. Ceponkusa i wsp. [2010]. Jego głównym elementem było naczynko chłodzone do 20 K przy pomocy oddzielnego kriostatu helowego typu *Displex*, zawierające sproszkowany tlenek żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – katalizator transformacji ortowodoru do parawodoru w stanie ciekłym.

## Przygotowanie matryc

Sporządzone mieszanki deponowano na zimne okienko kriostatu; typowa szybkość wypływu gazu z dyszy wynosiła  $0,5 \div 3$  Tr/min (z objętości ok.  $620 \text{ cm}^3$ ), co odpowiada ok.  $15 \div 100 \mu\text{mol/min}$ . Szybkość wypływu regulowana była najczęściej za pomocą precyzyjnego zaworu *Granville-Phillips 203* (zarówno w laboratorium IChF PAN, jaki i w LPPM CNRS).

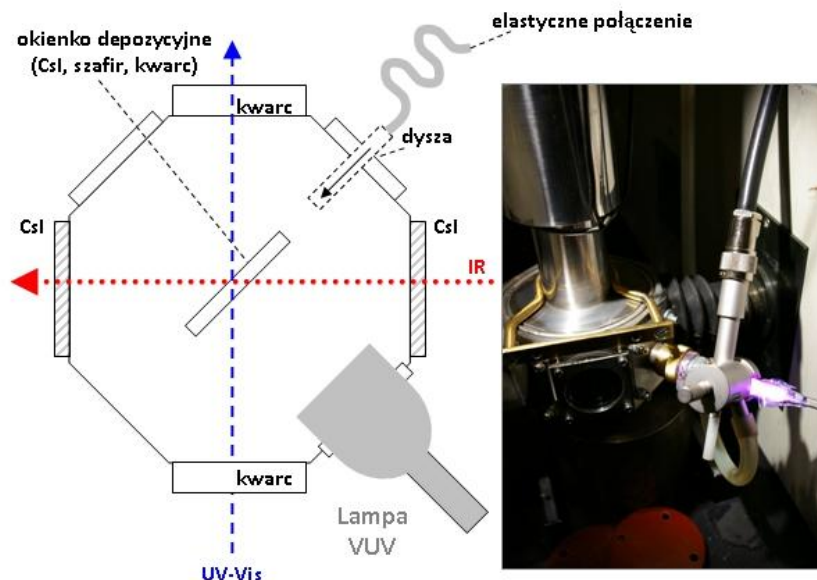
Do badań absorpcji IR matryce sporządzano zwykle w najniższej osiągalnej temperaturze, tj. ok.  $10 \div 15$  K dla kriostatu *Air Products Displex DE-202S*. Jeżeli jednym z głównych celów był pomiar absorpcji elektronowej, wówczas próbki przygotowywano w temperaturze wyższej, aby zwiększyć ich przezroczystość (ok. 23 K dla Ar i ok. 33 K dla Kr). W doświadczeniach ramanowskich, w których wykorzystałem kriostat osiągający 4,5 K (*Advanced Research Systems, Inc. DE-202SE*), najlepsze rezultaty dawała depozycja na połączoną miedzianą płytkę o temperaturze ok. 5 K, z dyszy znajdującej się ok. 3 mm od zimnej powierzchni.

W laboratorium LPPM CNRS, w doświadczeniach związanych z pomiarami luminescencji matryc otrzymanych z rozładowaniem typu CWRD, próbki otrzymywałem

deponując mieszanekę w najniższej osiągalnej temperaturze (8÷10 K; kriostat APD DE 202 FF). Dla doświadczeń z fotolizą promieniowaniem laserowym depozycja odbywała się zwykle w temperaturze lekko przekraczającej 20 K, następnie temperaturę obniżano do minimalnej. Do sporządzania matryc  $p\text{-H}_2$  stosowany był kriostat zalewowy na ciekły hel, najniższa temperatura sięgała 4 K (przy pompowaniu gazowego helu z nadciężkiej cieczy).

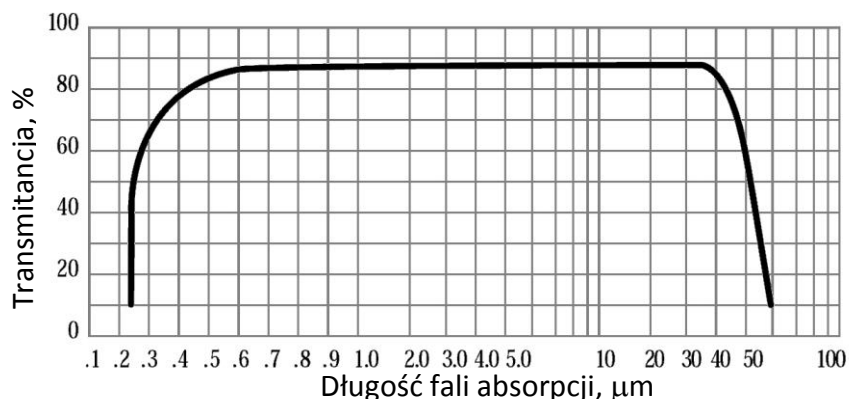
Jako **podłoża do depozycji matryc** stosowałem okienka o średnicy 25 mm i grubości 2 mm wykonane z jodku cezu (do pomiarów absorpcji IR w zakresie  $450\div 4000\text{ cm}^{-1}$ ) lub z syntetycznego szafiru. Te ostatnie charakteryzowały się, według specyfikacji producenta, transmitancją większą od 50% w zakresie  $0,17\div 5,5\ \mu\text{m}$  ( $59\ 000\div 1800\text{ cm}^{-1}$ ) i były wykorzystywane do spektroskopii IR w zakresie  $1800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  oraz niekiedy do pomiarów luminescencji i absorpcji elektronowej. W przypadku eksperymentów typu CWRD, używałem okienko szafirowe (sporadycznie również kwarcowe) z centralnie umieszczonym otworem  $\phi=2\text{ mm}$ . W doświadczeniach ramanowskich (IChF PAN) zamiast okienka depozycyjnego stosowana była wypolerowana miedziana płytka o wymiarach  $1 \times 2\text{ cm}$ , pokrytą cienką ( $\sim 10\ \mu\text{m}$ ) warstwą złota. W LPPM CNRS wszystkie próbki deponowane były na okienku szafirowym, z wyjątkiem matryc  $p\text{-H}_2$ , gdzie, dla lepszej efektywności wymrażania, wykorzystywana była cienka ( $0,5\text{ mm}$  grubości) płytka z syntetycznego diamentu.

Stosowanych było kilka typów **osłon próżniowych kriostatu** (4-, 6- i 8-kątne), z różnorodnymi układami okienek. Rys. 23 (po lewej) przedstawia jedną z typowych konfiguracji, umożliwiającą rejestrację widm IR oraz UV/Vis produktów fotolizy nadfioletem próżniowym. Konfiguracje te mogły być łatwo zmieniane; boczne otwory osłony umożliwiały wymienny montaż akcesoriów: okienek, elektrod, lamp VUV lub dysz depozycyjnych. Rys. 23 (po prawej) prezentuje przykładową fotografię kriostatu umieszczonego w komorze próbek spektrometru FTIR.

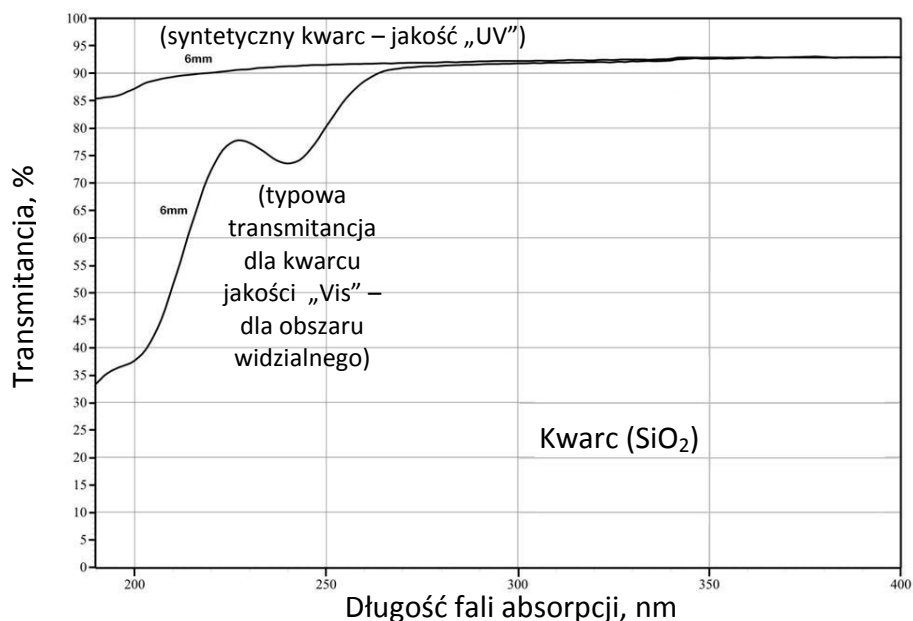


Rys. 23. Schemat ośmiokątnej osłony kriostatu w jednej z możliwych konfiguracji – przystosowanej do fotolizy nadfioletem próżniowym. Depozycja matrycy była przeprowadzana na centralne okienko skrócone o  $90^\circ$  względem narysowanego położenia. W doświadczeniach nie wymagających równoległej detekcji UV/Vis i IR stosowana była zazwyczaj osłona czterokątna. Po prawej – zdjęcie kriostatu w konfiguracji bardzo zbliżonej do przedstawionej na schemacie.

Jako **okienka zewnętrzne kriostatu** wykorzystywane były następujące materiały: jodek cezu grubości ok. 5 mm (do pomiarów absorpcji IR), kwarc grubości ok. 4 mm (tzw. *UV-grade*; pomiary absorpcji elektronowej, luminescencji oraz widm ramanowskich), fluorek wapnia grubości 3 mm (*UV-grade*; pomiary absorpcji IR oraz absorpcji elektronowej i luminescencji). Stosowanie okienek z  $\text{CaF}_2$  wykluczało zakres IR poniżej ok.  $1500\text{ cm}^{-1}$ , natomiast okienka CsI przepuszczały podczerwień w całym zakresie czułości detektorów (InSb oraz HgCdTe). Rysunki 24, 25 i 26 przedstawiają reprodukcje krzywych transmitancji poszczególnych materiałów.

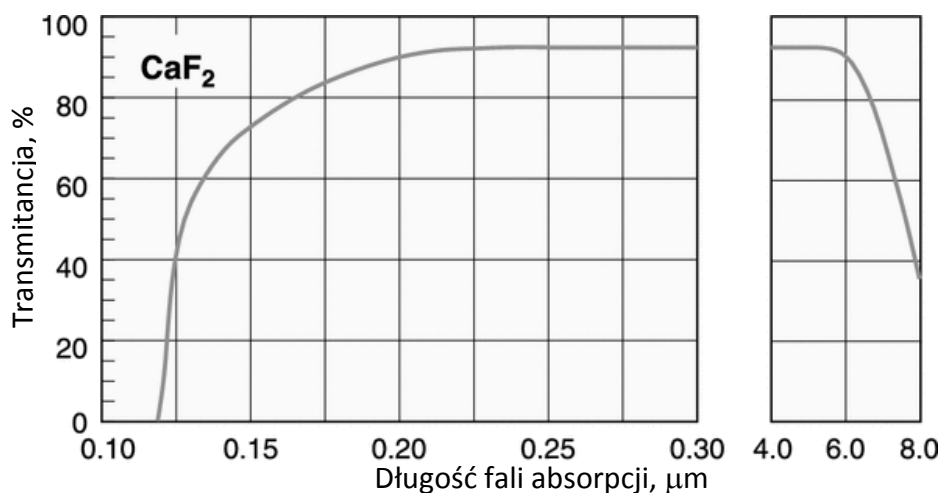


Rys. 24. Widmo transmitancji CsI wg danych *Janis Research Company Inc., USA*.



Rys. 25. Widmo transmitancji kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ) rekomendowanego do spektroskopii w obszarze ultrafioletu (jakość „UV”) oraz w obszarze widzialnym (jakość „Vis”), wg *Crystran Ltd.*





Rys. 26. Widmo transmitancji CaF<sub>2</sub> (grubość 3 mm), wg Newport Corporation.

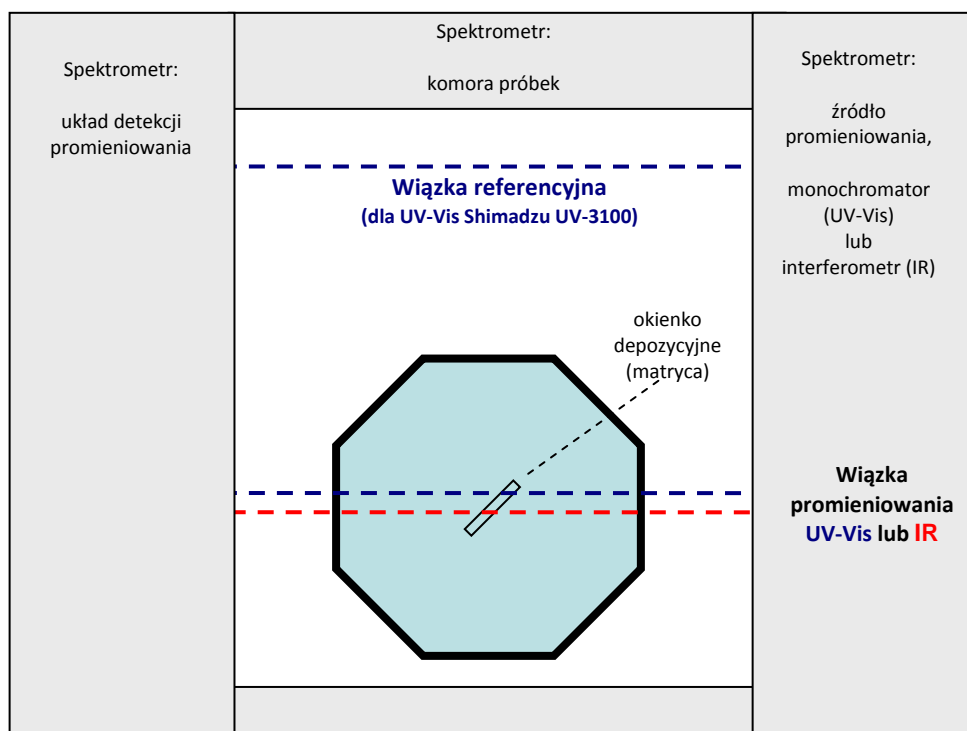
Jako **dysze** do depozycji matryc stosowałem rurki ze stali nierdzewnej połączone giętkimi metalowymi przewodami z układem przygotowania mieszanek. Dysza, zamontowana na stałe w metalowej płytce, umieszczana była zamiast okienka w płaszczu/osłonie kriostatu (schemat na Rys. 23). Alternatywnie, dla osłon czworokątnych, płytka z dyszą (wyprofilowaną stalową kapilarą o średnicy ok. 1 mm) podłączana była do spodniej części płaszczu kriostatu. Takie rozwiązanie pozwalało na umocowanie okienka optycznego na jednej z bocznych ścianek czworokątnego płaszczu kriostatu – polepszając możliwości śledzenia ewolucji próbki w trakcie doświadczenia, justowania padających na nią wiązek laserowych itd.; było to wykorzystywane np. przy pomiarach widm ramanowskich.

Podczas pracy w LPPM CNRS stosowałem rozwiązania bardzo zbliżone do opisanych powyżej. Osłona kriostatu w laboratorium francuskim wyposażona była wyłącznie w okienka z CaF<sub>2</sub>.

## 2.2. Metody spektroskopowe

Wykorzystane przeze mnie układy doświadczalne do pomiarów spektroskopowych można zobrazować poniższymi schematami.

Najprostszy, często realizowany sposób pomiarów spektroskopowych oznaczał umiejscowienie kriostatu w komorze próbek spektrometru FTIR (Nicolet 170 SX) lub spektrofotometru UV-Vis (Shimadzu UV-3100) (Rys. 27).



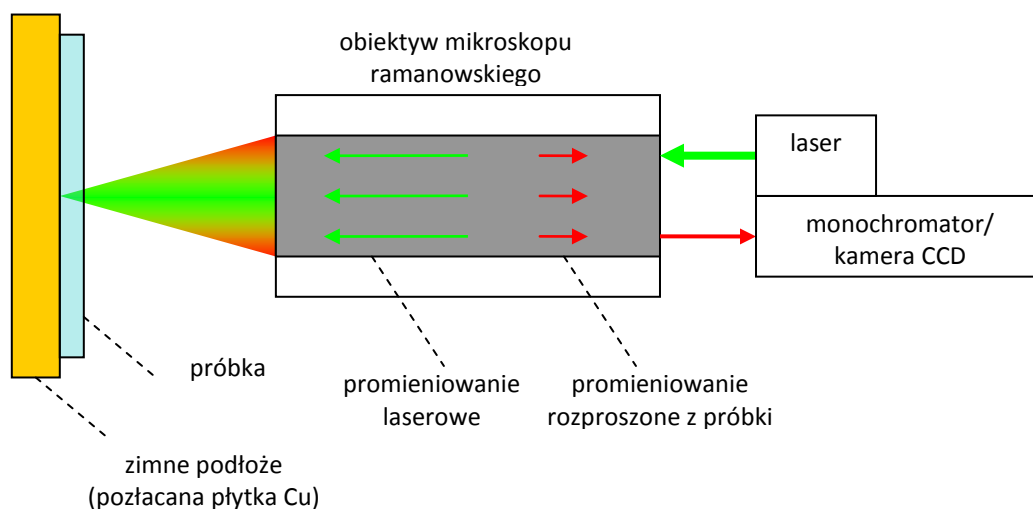
Rys. 27. Schemat pomiarów widm absorpcji - realizowany przy użyciu spektrometrów Nicolet 170 SX (IR), Shimadzu UV-3100 (UV-Vis), Cary 17 (UV-Vis).

Pomiary absorpcji realizowane były w dwojaki sposób – jednowiązkowo (Nicolet 170 SX, zmodyfikowany Cary 17) lub dwuwiązkowo (Shimadzu UV-3100). W przypadku pomiaru jednowiązkowego, widmo właściwej próbki oraz widmo referencyjne (to drugie odpowiadało z reguły pustemu okienku depozycyjnemu) rejestrowałem sekwencyjnie. Pomiar dwuwiązkowy wykonywany był przy pustym torze odniesienia, czyli względem powietrza.

Modyfikacja spektrofotometru UV-Vis Cary-17, polegała na usunięciu oryginalnego modułu detektorów i zastąpieniu go skonstruowanym w IChF PAN kwarcowym obiektywem, ogniskującym wiązkę promieniowania na fotokatodzie chłodzonego fotopowielacza Hamamatsu R-955. Sterowanie monochromatorem spektrofotometru oraz nabór danych z fotopowielacza realizowany był przy pomocy odpowiednio zaprojektowanego układu elektronicznego współpracującego z komputerem. Przyrząd ten wykorzystywałem głównie do prób korelacji widm IR z widmami UV-Vis, opisanych w Rozdziale 3.2.4).

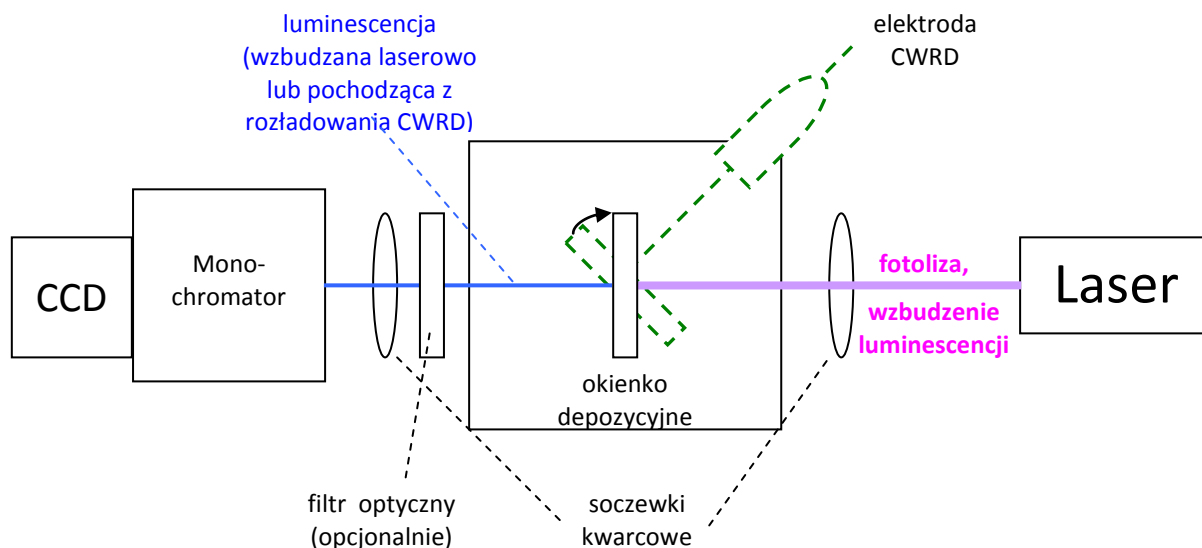
Do rejestracji widm ramanowskich używałem mikroskop Renishaw *inVia Raman* (Rys. 28), wyposażony w monochromator siatkowy oraz kamerę CCD. Zasadę działania tego systemu pomiarowego wyjaśnia schemat z Rys. 28. Uzyskiwana rozdzielczość wynosiła ok.

$4\text{ cm}^{-1}$  dla wzbudzenia promieniowaniem lasera HeNe (633 nm) oraz około  $5\text{ cm}^{-1}$  dla lasera Ar (linią 514 nm).



**Rys. 28. Schemat rejestracji widm rozproszenia ramanowskiego próbek kriogenicznych**

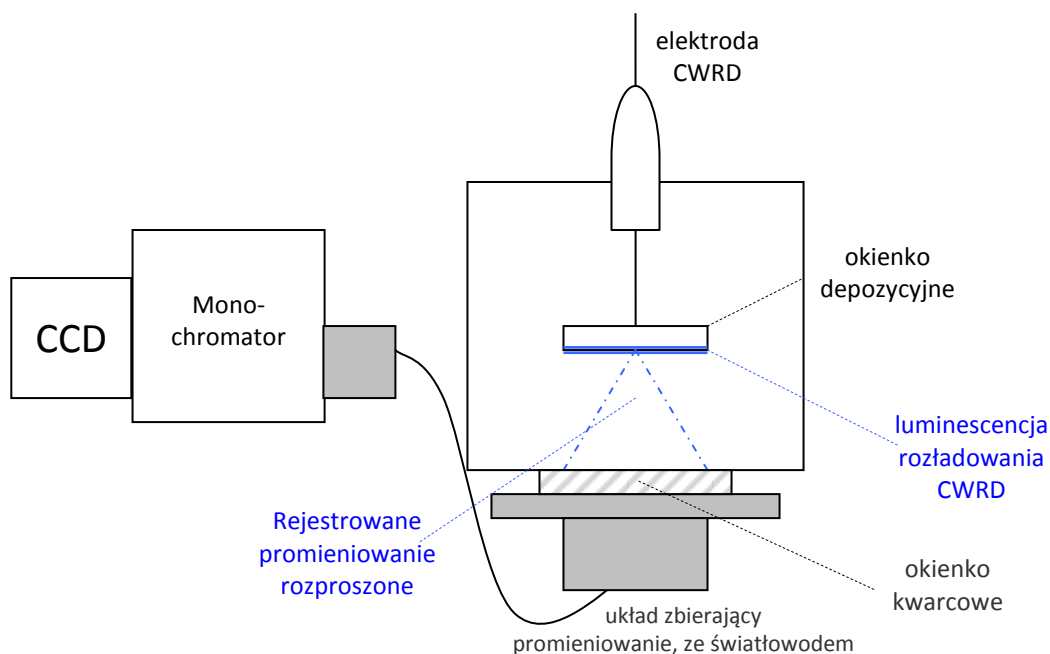
Rys. 29 przedstawia schemat układu który posłużył mi we Francji (LPPM CNRS) do eksperymentów z fotolizą laserową i detekcją luminescencji. Ten sam układ optyczny stosowałem również podczas badań wykorzystujących technikę CWRD.



**Rys. 29. Schemat układu pomiarowego wykorzystywanego w LPPM/CNRS (Francja) do rejestracji widm luminescencji wzbudzonej laserowo lub wzbudzonej rozładowaniem elektrycznym (kolor zielony).**

Kamera CCD (*Andor iStar DH720*) pozwalała, w sprzężeniu z laserem impulsowym, na pomiar czasów życia luminescencji w zakresie ok.  $10^{-7}$  –  $10^{-2}$  s. Nabór danych w określonym okienku czasowym (o minimalnej szerokości 2 ns), odpowiednio przesuniętym

względem impulsu wzbudzającego pozwalał na wydzielenie luminescencji krótko i długożyjącej. Jako monochromatory używane były wymiennie spektrografy siatkowe *Jobin-Yvon* (siatka dyfrakcyjna 1200 linii/mm, rozdzielczość  $\sim 0.04$  nm) oraz *Acton SpectraPro 2300i* (siatka 1200 linii/mm optymalizowana dla  $\lambda = 500$  nm) Opcjonalnie, do rejestracji niektórych widm wzbudzenia emisji stosowałem również fotopowielacz *Hamamatsu H3177-50* przyłączony do monochromatora *Jobin-Yvon*.



**Rys. 30. Schemat pomiaru widm wzbudzanych rozładowaniem elektrycznym (IChF PAN).**

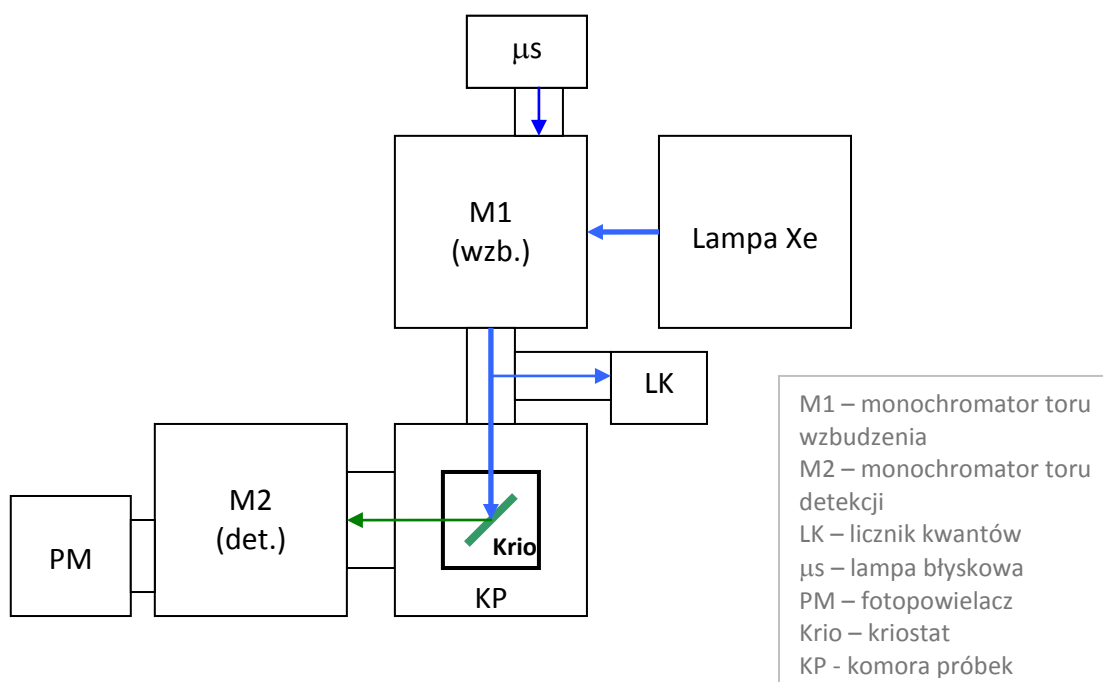
W IChF PAN, w eksperymentach z depozycją CWRD, wykorzystywałem układ z Rys. 30. Istotnym elementem była tu optyczna przystawka skupiająca światło luminescencji z dowolnie wybranego, niewielkiego ( $\varnothing$  ok. 1 mm) fragmentu matrycy i wprowadzająca je do światłowodu kwarcowego. Układ detekcji zawierał monochromator *SpectraPro-275* (*Acton*, długość ogniskowa 0,275 m, 3 siatki dyfrakcyjne: 1200 linii/mm, 1800 linii/mm (rozjaśniona na 250 nm), 300 linii/mm (rozjaśniona na 500 nm)) oraz kamerę CCD *Princeton Instruments* (LN/CCD-1100-PF) chłodzoną ciekłym azotem. Przyrząd pozwalał na uzyskanie rozdzielczości rzędu  $\sim 0,1$  nm (ze standardową siatką 1200 linii/mm i szczelinami 10  $\mu$ m przy  $\lambda = 435,8$  nm; dyspersja liniowa wynosiła ok. 3 nm/mm).

Dwa ostatnie układy, zaprezentowane na Rys. 29 i 30, służyły również do rejestracji widm termoluminescencji towarzyszącej temperaturowemu odprężaniu lub rozmrażaniu matryc.

Do rejestracji widm luminescencji oraz widm wzbudzenia luminescencji wykorzystałem w IChF PAN spektrofluorymetr *Edinburgh Instruments FS900CDT* (Rys. 31). Wzbudzenie realizowane było przy użyciu wysokociśnieniowej lampy ksenonowej 450W w oświetlaczu *Xe900 Edinburgh Instruments*, której promieniowanie, przed osiągnięciem próbki, przechodziło przez monochromator (widmo emisyjne lampy zamieszczone jest na Rys. 33 w Rozdziale 2.3). Taki sam monochromator (siatka 1800 linii/mm, dyspersja 1,8 nm

na 1 mm w płaszczyźnie szczeliny) znajdował się w torze detekcji luminescencji, przed chłodzonym fotopowielaczem *Hamamatsu R-955*. Większość widm rejestrowana była z rozdzielczością spektralną w granicach 0,3–0,9 nm. Krzywe intensywności promieniowania wzbudzonego można było uzyskać korzystając z licznika kwantów, w skład którego wchodził fotopowielacz oraz roztwór barwnika (rodaminy B w glikolu propylenowym) fluoryzujący ze znaną wydajnością kwantową.

Kinetyka luminescencji badana była w układzie *Edinburgh Instruments FL900CDT* (Rys. 31) wykorzystującym mikrosekundową lampę błyskową  $\mu\text{F900}$  (szerokość połówkowa impulsu 2  $\mu\text{s}$ ); pozwalała ona na pomiar połówkowych czasów zaniku emisji  $\tau_{1/2}$  w zakresie  $\sim 1 \mu\text{s}$ –1 s.



**Rys. 31. Schemat układu pomiarowego spektrofluorymetru Edinburgh Instruments FS900CDT z rozszerzeniem FL900CDT do pomiarów czasów życia luminescencji.**

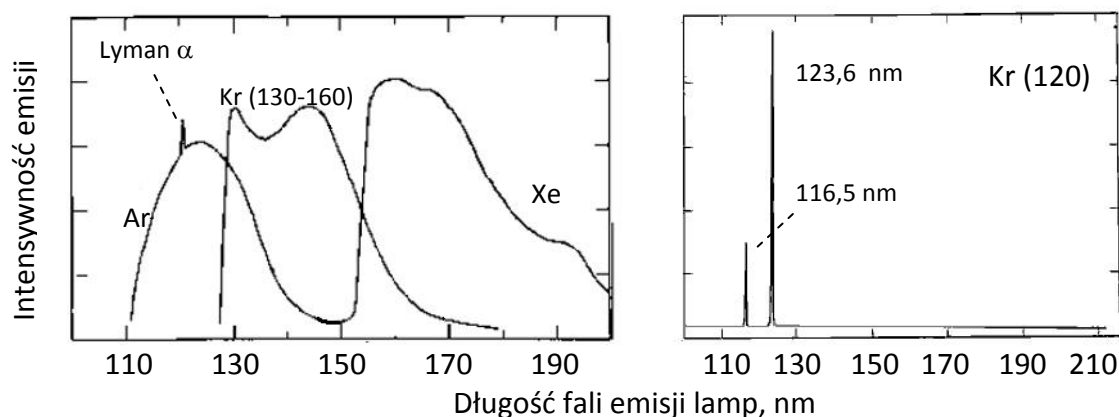
Jako źródła przestrajalnego wzbudzenia laserowego w eksperymentach prowadzonych w Orsay, na terenie *Centre Laser de l'Université Paris-Sud (CLUPS)* współpracującego z LPPM CNRS, wykorzystywane były: pikosekundowy układ produkcji litewskiej (*EKSPLA*) z parametrycznym oscylatorem optycznym (OPO), nanosekundowy system OPO produkcji belgijskiej (*LASERSPEC*) oraz laser barwnikowy „*TDL+*” (*Quantel*, pompowany Nd:YAG). W tym ostatnim wykorzystywano barwniki Rh 640, DCM oraz LDS; generowana częstotliwość była następnie podwajana w kryształach nieliniowych – w celu uzyskania promieniowania ultrafioletowego.

## 2.3. Techniki fotolizy

Podstawowymi metodami „klasycznej” fotolizy stosowanymi w przeprowadzanych przeze mnie doświadczeniach były naświetlania promieniowaniem laserowym oraz lampami wyładowczymi generującymi ultrafiolet próżniowy. Metoda CWRD, ze względu na swoją specyfikę omówiona jest w kolejnym rozdziale.

W LPPM CNRS (Francja) wykorzystywałem lasery ekscimerowe<sup>†</sup> Atlex 150 (ATL) oraz COMPex Pro 50 F (Coherent). Wytwarzały one impulsy promieniowania o energii maksymalnej ok. 100 mJ z częstotliwością repetycji 10 Hz; korzystałem przy tym z promieniowania ekscipleksów ArF (193 nm) oraz KrF (248 nm).

Bezelektrodowe lampy wyładowcze stosowane przeze mnie w IChF PAN (*Ophos Instruments, Inc.*) pracowały w mikrofalowej wnęcie rezonansowej typu Evensona połączonej z generatorem 2,4 GHz (ten sam producent). Typowa moc zasilającego promieniowania mikrofalowego zawierała się w przedziale 20–30 W. Stosowałem wymiennie trzy lampy: (i) kryptonową generującą kontinuum w zakresie ok. 127–160 nm, nazywaną dalej lampą „Kr(130-160)”; (ii) kryptonową rezonansową, emitującą dwa wąskie pasma ok. 120 nm, oznaczaną dalej „Kr(120)” oraz (iii) ksenonową, emitującą w zakresie ok. 150–190 nm (Rys. 32). Z punktu widzenia astrofizyki laboratoryjnej jest istotne, że promieniowanie lampy Kr(120) stanowi bliski odpowiednik emisji Ly  $\alpha$  wodoru (121,6 nm), powszechnie penetrującej przestrzeń międzygwiazdową. Wszystkie lampy wyposażone były w okienka z MgF<sub>2</sub> – przezroczyste w pożądanym zakresie.

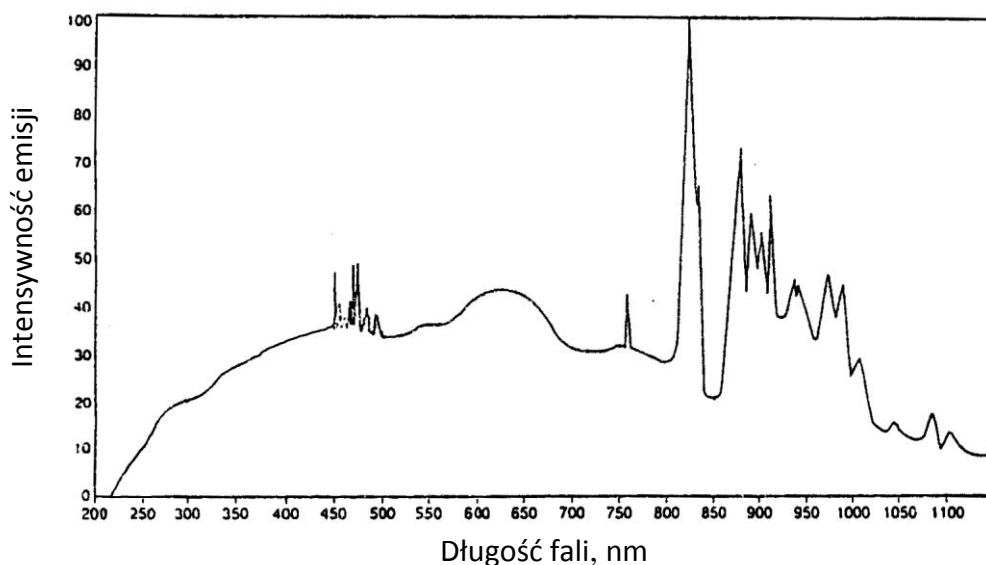


Rys. 32. Widma emisji lamp mikrofalowych generujących kontinua spektralne (po lewej) oraz emisję wąskopasmową (po prawej), wg *Ophos Instruments, Inc.*

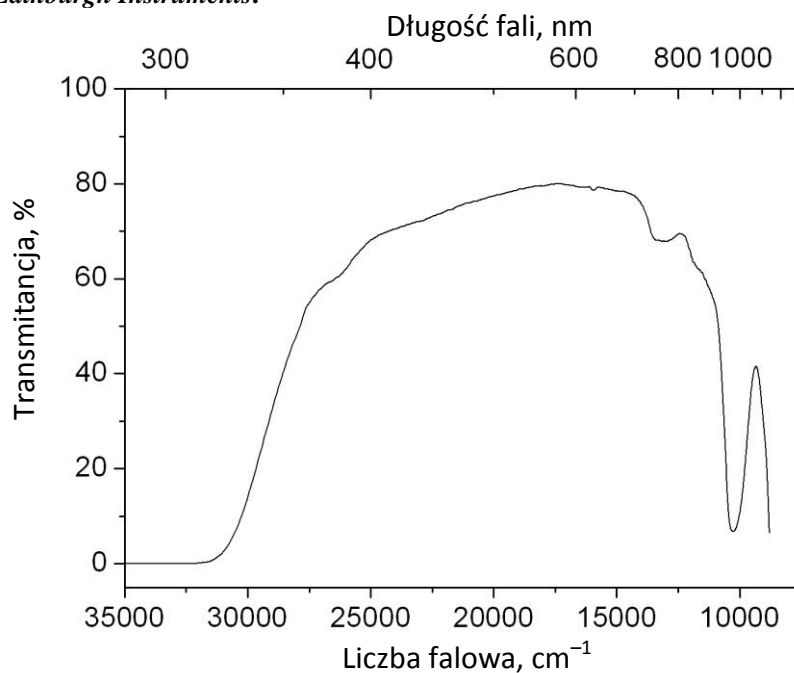
W niektórych przypadkach stosowałem tzw. fotowycielanie (ang. *photobleaching*) produktów fotolizy uwięzionych w matrycy – czyli kolejną fotolizę, przeprowadzaną promieniowaniem stosunkowo nisko energetycznym, z zakresu średniego/bliskiego UV lub światła widzialnego. Doświadczenia tego typu mogą prowadzić do rozkładu niektórych produktów wcześniejszej, wyżej energetycznej fotolizy, podczas gdy pozostałe produkty nie ulegają zmianom. Jest to (podobnie jak odprężanie temperaturowe) jedna z metod

<sup>†</sup> Ta nazwa, jako ogólnie przyjęta, jest stosowana w Rozprawie, choć bardziej poprawny byłby tu przymiotnik „ekscipleksowe”.

pozwalających na dokonanie korelacji pasm spektralnych różnych indywidualów chemicznych znajdujących się w matrycy. W moich doświadczeniach wykorzystywałem do tego celu wysokociśnieniowe lampy ksenonowe o mocy 350 lub 500 W. Źródła takie emitują znaczne ilości promieniowania cieplnego, które zwykle filtrowałem przy pomocy filtra cieczowego (okienka ze szkła *Pyrex*, 5 cm drogi optycznej) wypełnionego wodą. Takie rozwiązanie pozwalało zarazem na wyeliminowanie ultrafioletu o długości fali krótszej niż  $\sim 320$  nm. Na Rys. 33 prezentuję przykładowe widmo niefiltrowanego promieniowania wysokociśnieniowej lampy ksenonowej, natomiast Rys. 34 przedstawia widmo absorpcji zastosowanego filtra cieczowego.



Rys. 33. Typowy rozkład promieniowania wysokociśnieniowej lampy Xe o wyladowaniu lukowym wg *Edinburgh Instruments*.

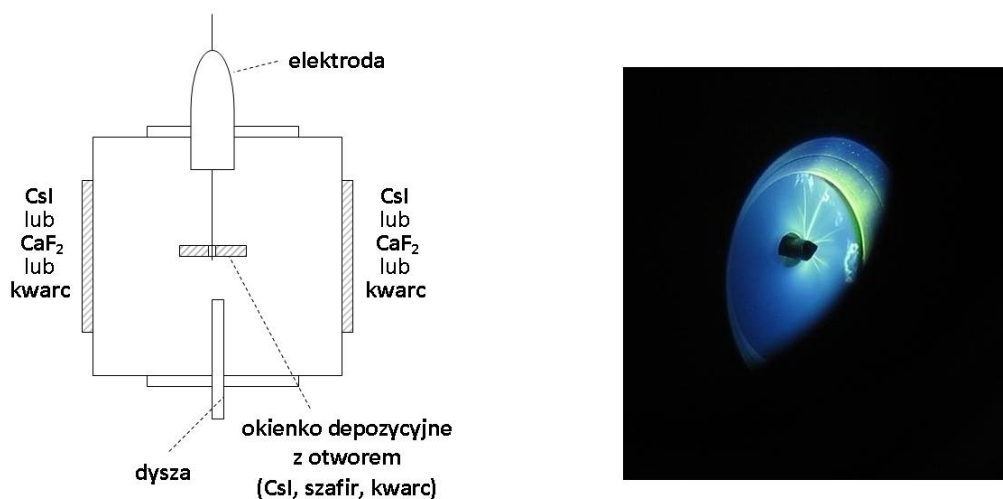


Rys. 34. Widmo absorpcji filtra wodnego (5-centymetrowa warstwa cieczy) z okienkami szklanymi.

## 2.4. Metoda CWRD

Metoda CWRD (ang. *cold-window-radial-discharge*; “radialne rozładowanie na zimnym okienku”) została opracowana przez Kołosa [1995] dla potrzeb niskotemperaturowej izolacji matrycowej. Termin „rozładowanie” odnosi się tu do przepływu prądu elektrycznego (z reguły zmiennego, wysokonapięciowego) przez gaz. Ta łatwa w użyciu i tania metoda często okazuje się być bardziej skuteczna od tradycyjnej fotolizy promieniowaniem UV, emitowanym przez odpowiednią lampę lub laser.

Wyładowanie elektryczne zachodzi na zimnej powierzchni we wnętrzu kriostatu, pomiędzy metalową oprawką okienka depozycyjnego, a elektrodą umieszczoną w małym otworze pośrodku tego ostatniego elementu (Rys. 35).



**Rys. 35.** Po lewej – przekrój kriostatu ukazujący schemat jednej z implementacji techniki CWRD; po prawej – matryca HC<sub>3</sub>N:Kr na okienku z syntetycznego szafiru, luminescująca pod wpływem rozładowania elektrycznego w fazie gazowej.

Stosowany generator wysokiego napięcia zmiennego ma prostą budowę [Kołos 1995]. Jego głównym elementem jest cewka indukcyjna (typ stosowany w układach zapłonowych silników spalinowych); wysokość uzyskiwanego napięcia można regulować w zakresie od kilkuset woltów do kilkunastu kilowoltów.

Aby – po przyłożeniu wysokiego napięcia – wyładowanie mogło mieć miejsce, między elektrodami musi pojawić się gaz o odpowiednim ciśnieniu. Warunek ten jest spełniony, gdy do powierzchni zimnego okienka dociera strumień gazu matrycowego. Wyraźnie widoczna jest wówczas poświata rozładowania jarzeniowego (fotografia na Rys. 35). Wydaje się, że skuteczność CWRD opiera się przede wszystkim na fotolizie ultrafioletem emitowanym podczas dezaktywacji elektronowo wzbudzonych poziomów gazu szlachetnego. Osłabieniu (lub nawet likwidacji) ulega przy tym opisywany uprzednio „efekt klatkowy”, można bowiem oczekiwać, że fotoliza zachodzi głównie na powierzchni powstającej matrycy. Zwiększa to



rozmaitość generowanych produktów. Rozładowanie można prowadzić również bez zewnętrznego dopływu gazu, korzystając z niewielkiego równowagowego ciśnienia nad powierzchnią zestalonej matrycy; ta wersja metody jest mniej skuteczna [Kołos 1995] i wymaga stosowania wyższych napięć.

Możliwa jest również (choć nie była przez mnie stosowana) realizacja rozładowania CWRD z wykorzystaniem napięcia stałego. Większe są wówczas wymagania dotyczące stałości warunków depozycji (w szczególności szybkości wypływu strumienia gazu, od której zależy ciśnienie). Dalsze odwołania do metody CWRD odnoszą się w Rozprawie do jej wariantu zmiennonapięciowego (oraz do działania w trakcie deponowania matrycy).

Chemiczna przemiana cząsteczek prekursora podczas CWRD może zachodzić na drodze trzech potencjalnie występujących procesów [Kołos 1995]:

- 1) fotolizy cząsteczek macierzystych ultrafioletowym promieniowaniem rezonansowym emitowanym przez wzbudzone atomy gazu szlachetnego (np.: Ar: 105 nm i 107 nm, Kr: 116,5 nm i 123,6 nm);
  - a) w gazie;
  - b) na powierzchni matrycy lub w cienkiej warstwie przypowierzchniowej;
  - c) w objętości matrycy;
- 2) zderzeń z elektronowo wzbudzonymi atomami gazu szlachetnego;
- 3) zderzeń z nośnikami ładunku przyspieszonymi w polu elektrycznym.

Istnieje tu podobieństwo do procesów zachodzących w rozładowaniach elektrodowych [Smith i wsp. 1994b] lub bezelektrodowych [Wight i wsp. 1976] przez gazowe mieszanki matrycowe, realizowanych w odległości kilku centymetrów od zimnego okienka. Niewątpliwą zaletą techniki CWRD jest jednak fakt, że stymulowane rozładowaniem reakcje zachodzące przed zestaleniem gazu odbywają się w bezpośredniej bliskości zimnego okienka lub praktycznie na jego powierzchni. Indywidua chemiczne powstające w gazie, często bardzo nietrwałe, mogą więc być wymrażane niemal natychmiast po utworzeniu. Co ważniejsze, jakościowe podobieństwo cząsteczek tworzonych na drodze CWRD do produktów otrzymywanych w matrycach podczas konwencjonalnej fotolizy nadfioletem próżniowym pozwala przypuszczać, że skuteczność tej pierwszej metody wynika w dużej mierze z procesów typu 1b oraz 1c – czyli z działania wysokoenergetycznych kwantów promieniowania VUV na cząsteczki prekursora w fazie stałej. Fragmenty molekularne obecne na powierzchni kondensującej matrycy mogą być obdarzone większą ruchliwością niż w jej objętości, co poszerza spektrum otrzymywanych produktów.

Szczegółowe badania udziału poszczególnych mechanizmów w procesach chemicznych składających się na CWRD nie były w niniejszej pracy podejmowane.

## 2.5. Zastosowane metody chemii kwantowej

Wszystkie zamieszczone w Rozprawie wyniki obliczeń kwantowochemicznych uzyskałem przy pomocy oprogramowania GAUSSIAN 03 [Frisch i wsp. 2004]. Najczęściej stosowałem metody oparte na teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT [Parr i Yang 1989]) wykorzystujące 3-członowy funkcjonał korelacyjny Becke'go [1996] wraz z funkcjonałem wymiany Lee, Yanga i Parra [1988] (w skrócie B3LYP), lub z funkcjonałem wymiany Perdew i Wanga [1996] (B3PW91).

Oba formalizmy, B3LYP i B3PW91, dają jakościowo podobne wyniki [Batham i Derosa 2008, Govindarajana i wsp. 2010] (także dla cząsteczek z rodziny cyjanoacetylenów [Gronowski 2012]). Funkcjonał B3PW91 okazał się jednak lepszy od B3LYP przy obliczeniach metodą TDDFT (ang. *time-dependent DFT*) przeprowadzanych dla elektronowo wzbudzonych stanów cyjanoacetylenów [Gronowski 2011].

Stosowałem ponadto metody *ab initio* – rachunek zaburzeń II rzędu Møllera-Plesseta [Møller i Plesset 1934, Head-Gordon i wsp. 1988], w skrócie MP2 – oraz metodę sprzężonych klasterów (ang. *coupled-cluster*, CC) z uwzględnieniem operatora wzbudzeń jedno- i dwukrotnych (ang. *singlets and doublets*, SD) oraz perturbacyjnie operatora wzbudzeń trzykrotnych, tj. CCSD(T).

Jako bazę funkcyjną wybierałem albo potrójnie „rozszczepioną” (czyli o potrojonej liczbie kontrakcji dla powłok walencyjnych) bazę typu Pople'a, z dodanymi funkcjami polaryzacyjnymi oraz dyfuzyjnymi (6-311++G\*\*) [McLean i Chandler 1980 i Raghavachari i wsp. 1980 – albo jedną z baz typu Dunninga (ang. *correlation-consistent*, „cc”; preferowanych w obliczeniach uwzględniających korelację elektronową), z funkcjami polaryzacyjnymi oraz z funkcjami powłok walencyjnych podwójnie (*double-zeta*, DZ) lub potrójnie (*triple-zeta*, TZ) rozszczepionymi, niekiedy z dodanymi funkcjami dyfuzyjnymi (oznaczanymi przedrostkiem *aug-*), np. aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ [Dunning 1989, Kendall i wsp. 1992].

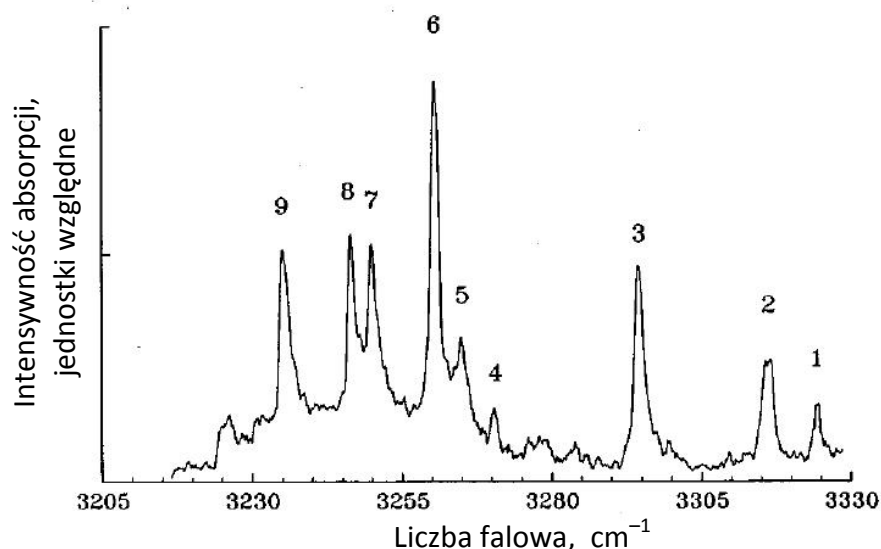
Większość obliczeń częstotliwości oscylacyjnych wykonana została w przybliżeniu harmonicznym, z zastosowaniem czynnika skalującego (0,96). Takie rozwiązanie jest znane ze swojej skuteczności (rozumianej jako stosunek wiarygodności obliczeń do czasu ich trwania), czemu obszerną pracę poświęcili Merrick i wsp. [2007]; dla związków z rodziny cyjanoacetylenów zostało to potwierdzone m. in. przez Kołosa i Sobolewskiego [2001], Kołosa [2002], Kołosa i Dobrowolskiego [2003], Gronowskiego i Kołosa [2006, 2007] oraz Gronowskiego [2011].

### 3. Wyniki badań oraz ich dyskusja

Rozdział ten składa się z czterech części. Pierwsza (3.1) omawia dimery  $\text{HC}_3\text{N}$ , dogodnie obserwowane w stałym parawodorze. Dimeryzacja wydaje się być jednym z kluczowych elementów umożliwiających interpretację zjawisk opisanych w następnej, najobszerniejszej części Rozprawy (3.2), dotyczącej fotochemii  $\text{HC}_3\text{N}$  w zestalonych gazach szlachetnych; odpowiednie podrozdziały poświęcono tu produktom uzyskiwanym z cyjanoacetyleny w następstwie fotolizy lub rozładowań elektrycznych. Szczególnie istotne było odkrycie procesów wzrostu łańcucha węglowo-azotowego, możliwe dzięki luminescencyjnej detekcji produktów. Kolejne dwie części, osnute wokół bardzo mało dotychczas znanego cyjanodwuacetyleny  $\text{HC}_5\text{N}$  (3.3) i (badanego już od dawna) dwucyjanoacetyleny  $\text{C}_4\text{N}_2$  (3.4), prezentują wkład mojego doktoratu w poznanie spektroskopii obu związków oraz opisują doświadczenia fotochemiczne; wśród tych ostatnich na specjalną uwagę zasługują wyniki dotyczące izomeryzacji  $\text{HC}_5\text{N}$ .

### 3.1. Dimery HC<sub>3</sub>N w stałym parawodorze

Dimery, a także większe klastry gazowego HC<sub>3</sub>N, obserwowane były w zakresie podczerwieni (drżania rozciągające C–H ok. 3200-3300 cm<sup>-1</sup>) za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii optotermicznej [Yang i wsp. 1995] (Rys. 36, Tabela 7). Co ciekawe, stabilne klastry (HC<sub>3</sub>N)<sub>n</sub> o n≥4 wykazywały strukturę cykliczną. Dla n=3 (trimer), Yang i wsp. [1995] zaobserwowali zarówno formę cykliczną jak i liniową.



Rys. 36. Widmo absorpcji IR *n*-merów HC<sub>3</sub>N (faza gazowa) w zakresie drgań rozciągających C–H [Yang i wsp. 1995]. Przypisanie pasm oznaczonych numerami - patrz Tabela 7. (Reprinted with permission from [Yang i wsp. 1995]. Copyright 1995, American Institute of Physics).

Tabela 7. Przypisanie pasm z Rys. 36 [Yang i wsp. 1995].

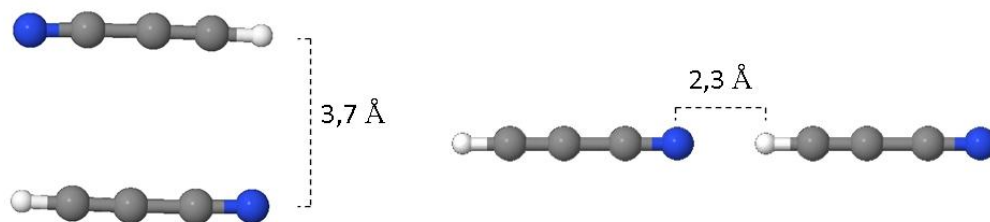
Pasmo nr.	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Przypisanie
1	3324,0	liniowy dimer, liniowy trimer
2	3315,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
3	3294,0	cykliczny trimer
4	3271,5	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
5	3264,5	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
6	3260,5	liniowy dimer
7	3249,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
8	3246,5	liniowy trimer
9	3234,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
10	3225,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
11	3220,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4
12	3215,0	(HC <sub>3</sub> N) <sub>n</sub> n≥4

Inaczej niż w cytowanych wyżej doświadczeniach Yanga i wsp. [1995] dotyczących fazy gazowej, Nauta i wsp. [1999] badając formowanie kompleksów HC<sub>3</sub>N w nanokropelkach helowych (w polu elektrycznym), zaobserwowali tworzenie jedynie liniowych struktur. Wielkość uzyskiwanych klastrów (HC<sub>3</sub>N)<sub>n</sub> ograniczona była w tym wypadku wielkością nanokropelki. Najdłuższe obserwowane łańcuchy, składające się z 12 cząsteczek HC<sub>3</sub>N (czemu odpowiada długość ok. 8 nm), zaobserwowane zostały w największych uzyskiwanych

kropelkach, o średnicy porównywalnej z tą długością ( $\approx 9,2$  nm); nie były jednocześnie obserwowane w przypadku kropelek o mniejszej średnicy.

Dla dimeru  $\text{HC}_3\text{N}$  natomiast, Karpfen [1998] oraz Cabaleiro-Lagoa i Ríos [1998] przewidzieli – na podstawie obliczeń MP2 (zmodyfikowana baza funkcyjna Huzinaga 11s7p/6s) oraz MP2 + IMPT (ang. *intermolecular perturbation theory*) z bazami 6-311G\*\* i 5S4P2D/3S2P – dwie trwałe formy: liniową i antyrównoległą. Odnośnie tej ostatniej, w wymienionych publikacjach pojawia się rozbieżność: Karpfen przewidział dimer „naprzeciwległy”, analogiczny do zobrazowanego na Rys. 37, w którym atomy wodoru i azotu leżą wprost naprzeciw siebie, natomiast Cabaleiro-Lagoa i Ríos postulowali wzajemne przesunięcie cząsteczek, przypominające strukturę krystalicznego  $\text{HC}_3\text{N}$  (Rys. 8). Karpfen [1998] wskazywał ponadto na większą (o 0,3 kcal/mol) trwałość formy liniowej dimeru niż naprzeciwległej.

Przeprowadzone przeze mnie dla dimerów  $\text{HC}_3\text{N}$  obliczenia metodą MP2/aug-cc-pVTZ wykorzystywały nieco większą bazą funkcyjną niż prace cytowane powyżej; uwzględnienie funkcji dyfuzyjnych może być istotne dla poprawnego uwzględnienia oddziaływań międzycząsteczkowych. Obliczenia te przewidują (podobnie jak wyniki Karpfena [1998]) dimery liniowy i antyrównoległy-naprzeciwległy (Rys. 37). Zarówno względne energie tych dwóch form, jak i uzyskane właściwości spektroskopowe, są jakościowo bardzo zbliżone do uzyskanych przez Karpfena (patrz Tabele 8, 10 i 11); podobna uwaga odnosi się także do obliczeń przeprowadzonych dla monomeru (Tabela 9). Moje obliczenia dają ponadto przewidywane aktywności ramanowskie, niezbędne do interpretacji przyszłych doświadczeń spektroskopowych. Względne energie dimerów, wyrażone w odniesieniu do cząsteczek rozdzielonych, wynoszą na tym poziomie teorii -0,19 eV (-4,4 kcal/mol) dla formy liniowej oraz -0,17 eV (-3,9 kcal/mol) dla antyrównoległej.



**Rys. 37.** Obliczone (MP2/aug-cc-pVTZ) antyrównoległa oraz liniowa struktura dimeru  $\text{HC}_3\text{N}$  w fazie gazowej. Dimer liniowy jest stabilniejszy energetycznie o ok. 0,5 kcal/mol (patrz tekst).

**Tabela 8. Energie dimerów względem rozdzielonych cząsteczek, obliczone metodą MP2 (kcal/mol).**

Dimer:	Baza			
	aug-cc-pVTZ <sup>a)</sup>	Huzinaga <sup>b)</sup>	6-311G** <sup>c)</sup>	5S4P2D/3S <sup>c)</sup>
liniowy	-4,4	-3,6	-3,9	-4,1
naprzeciwległy- -antyrownoległy	-3,9	-3,3	-2,4	-3,2
$\Delta E^d)$	-0,5	-0,3	-1,5	-0,9

a) uwzględniona ZPE i błąd superpozycji bazy (BSSE);

b) uwzględniona ZPE i BSSE [Karpfen 1998];

c) uwzględniony BSSE [Cabaleiro-Lagoa i Ríos 1998];

d) różnica energii dimeru liniowego i naprzeciwległego-antyrownoległego.

Teoria przewiduje więc większą trwałość dimeru o strukturze liniowej niż antyrownoległego; spodziewana różnica energii jest jednak bardzo mała, ok. 0,5 kcal/mol. Podjęte przeze mnie próby znalezienia, za pomocą obliczeń, struktury dimerów w kształcie liter T lub L (gdzie jedna z cząsteczek skierowana byłaby atomem wodoru prostopadle w pobliże wiązania potrójnego C≡C lub C≡N) nie doprowadziły do uzyskania minimum energii potencjalnej. Mimo wskazywanej przez obliczenia znikomej różnicy energii między dwoma rodzajami dimerów, w doświadczeniach obserwowana była jedynie forma liniowa [Yang i wsp. 1995, Nauta i wsp. 1999].

**Tabela 9. Porównanie wyników obliczeń kwantowochemicznych(MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla pojedynczej cząsteczki HC<sub>3</sub>N. Obliczone częstotliwości skalowane są czynnikiem 0,96.**

Mod (symetria)	Obliczenia					Eksperyment			
	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>		Intensywność IR, km/mol (% <sup>a)</sup> )		Aktywność ramanowska	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Intensywność IR, km/mol (% <sup>a)</sup> )	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Intensywność względna, % ( <sup>d)</sup> )
	I	II	I	II	I	Faza gazowa <sup>b)</sup>		Matryca p-H <sub>2</sub>	
1( $\sigma$ )	3334	3322	84 (100)	83 (92)	37	3328,5	60 (88)	3319,2, 3319,9 <sup>c)</sup>	100 (74) 36 (26)
2( $\sigma$ )	2130	2124	7 (8)	6.7 (7)	440	2271,0	10 (15)	2271,0	24 (18)
3( $\sigma$ )	1948	1948	2 (2)	2.8 (3)	5	2078	2 (3)	2077,3	8 (6)
4( $\sigma$ )	846	841	0 (0)	0.35 (0)	6	863	~0.06 (0)		
5( $\pi$ )	633	597	36 (46)	90 (100)	1	663,7	68.4 (100)		
6( $\pi$ )	476	411	3 (4)	3.4 (4)	3	499,2	8 (12)		
7( $\pi$ )	212	198	0 (0)	0.52 (1)	1	223,5	0.18 (0)		

I - baza aug-cc-pVTZ;

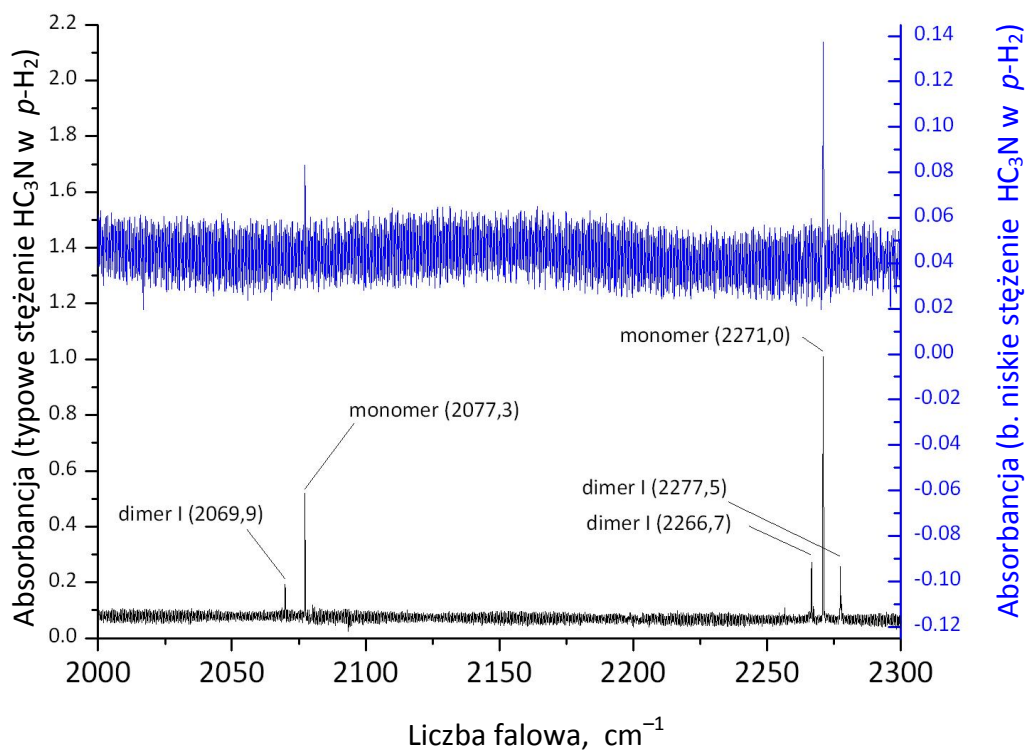
II - baza Huzinaga [Karpfen 1998] – patrz tekst;

a) % intensywności względem najsilniejszego pasma;

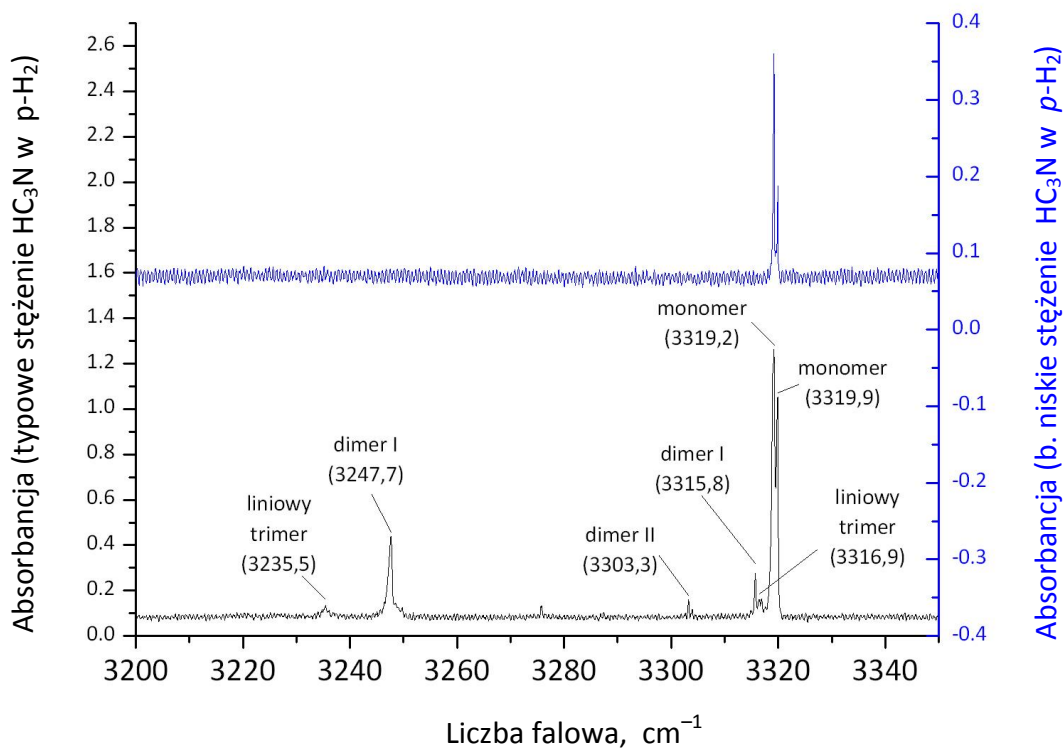
b) Uyemura i Maeda [1974], Uyemura i wsp. [1982] oraz Khlifi i wsp. [1990];

c) pasmo mikrootoczenia;

d) % intensywności względem sumy intensywności obydwu pasm  $\nu_1$  odpowiadających różnym mikrootoczeniom HC<sub>3</sub>N.



Rys. 38. Absorbancja IR matryc HC<sub>3</sub>N:*p*-H<sub>2</sub> o typowym stężeniu (linia czarna) oraz w dużym rozcieńczeniu (linia niebieska) dla zakresu drgań rozciągających C≡C i C≡N.



Rys. 39. Absorbancja matryc HC<sub>3</sub>N:*p*-H<sub>2</sub> o typowym stężeniu (linia czarna) oraz w dużym rozcieńczeniu (linia niebieska) dla zakresu drgań rozciągających C–H.

W widmach absorpcji IR HC<sub>3</sub>N w *p*-H<sub>2</sub> (Rys. 38 i 39) zaobserwowałem pasma, które – na podstawie przytoczonych wyżej argumentów – przypisuję liniowym dimerom HC<sub>3</sub>N (Tabela 10). Przesunięcia spektralne pasm C–H dimeru względem odpowiedniego pasma cząsteczki izolowanej są podobne jak w doświadczeniu Yanga i wsp. [1995]. Również zgodność z wykonanymi obliczeniami jest bardzo dobra, biorąc pod uwagę zarówno przesunięcia spektralne pasm dimerów względem monomeru, jak i ich rozkład intensywności. Dla drgań rozciągających C≡C i C≡N liniowego dimeru nie odnalazłem (inaczej niż dla C–H) eksperymentalnych danych literaturowych, z którymi mogłyby być porównane wyniki mojego doświadczenia, jednak, podobnie jak w przypadku C–H, zgodność z przewidywaniami teoretycznymi jest dobra (Tabela 10). Dla czterech najsilniejszych pasm dimeru, po stronie wyższych energii, widoczne są też bardzo słabe pasma odległe o nie więcej niż 1 cm<sup>-1</sup> – przypisuję je mniejszościowo reprezentowanemu mikrootoczeniu liniowego dimeru w kryształce gospodarza.

**Tabela 10. Porównanie wyników obliczeń kwantowochemicznych (MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla liniowego dimeru HC<sub>3</sub>N typu „głowa-do-ogona”. Obliczone częstotliwości skalowane czynnikiem 0,96. Przez Δν oznaczono zmianę liczby falowej drgania wywołaną dimeryzacją.**

Mod (symetria)	Obliczenia										Eksperyment		
	ν, cm <sup>-1</sup>		Intensywność IR, km/mol (%)		Aktywność ramanowska	Δν, cm <sup>-1</sup>		Zmiana intensywności IR, %		ν, cm <sup>-1</sup>	Δν, cm <sup>-1</sup>	Intensywność względna, %	
	I	II	I	II	I	I	II	I	II	Matryca <i>p</i> -H <sub>2</sub>			
1 (σ)	333 0	331 8	90 (18)	88 (19)	44	-3	-4	7	6	3315,8, 3316,4*	-3,5	19	
2 (σ)	325 2	324 7	492 (100)	475 (100)	202	- 81	- 78	486	472	3247,7 3248,5*	- 72,5	100	
3 (σ)	213 5	212 9	23 (5)	22 (5)	692	6	6	226	228	2277,5 2277,7	6,5	11	
4 (σ)	212 5	211 9	43 (9)	41 (9)	663	-5	-5	522	512	2266,7 2267,4*	-4,3	21	
5 (σ)	195 3	195 4	1 (0)	2 (0)	1	5	6	-42	-29				
6 (σ)	194 1	194 1	24 (5)	24 (5)	13	-7	-7	877	757	2069,9	-7,4	15	
7 (σ)	854	849	0 (0)	0 (0)	19	8	-8	-16	0				
8 (σ)	847	842	1 (0)	1 (0)	3	1	-1	104	186				
9 (π)	717	684	29 (6)	68 (14)	1	84	90	-25	-24				
10 (π)	641	604	37 (7)	85 (18)	0	8	7	-5	-6				
11 (π)	478	414	7 (1)	7 (1)	3	2	3	132	106				
12 (π)	478	413	0 (0)	3 (1)	6	2	2	-98	-12				
13 (π)	224	208	0 (0)	0 (0)	1	12	11	-10	0				
14 (π)	213	198	0 (0)	1 (0)	3	0	0	24	0				
15 (σ)	79	78	2 (0)	2 (0)	1								
16 (π)	57	55	7 (0)	13 (3)	12								
17 (π)	13	12	0 (0)	1 (0)	0								

I – obliczenia własne; baza aug-cc-pVTZ; aktywność ramanowska obliczona w bazie aug-cc-pVDZ;

II – baza Huzinaga [Karpfen 1998] – patrz tekst;

\* – pasma mikrootoczeń.



**Tabela 11. Porównanie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych (MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla antyrównoległego dimeru HC<sub>3</sub>N. Obliczone częstotliwości skalowane przez czynnik 0,96. Przez  $\Delta\nu$  oznaczono zmianę liczby falowej drgania wywołaną dimeryzacją.**

Mod (symetria)	Obliczenia										Eksperyment	
	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>		Intensywność IR, km/mol		Aktywność ramanowska		$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>		Zmiana intensywności IR, %		$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	Matryca <i>p</i> -H <sub>2</sub>	
1 (A')	3324	3313	6		56	56	-10	-4	-93			
2 (A')	3324	3313	157	162	2	8	-10	-4	87	95	3303,3	-15,9
3 (A')	2128	2121	25	24	0	0	-2	-3	263	258		
4 (A')	2125	2119	0		615	622	-5	-5	-100			
5 (A')	1944	1944	7	8	0	0	-4	-4	191	186		
6 (A')	1943	1943	0		7	3	-5	-5	-100			
7 (A')	848	844	0		13	13	3	3	-100			
8 (A')	848	843	0	0	0	0	2	2	-41	0		
9 (A'')	647	612	67	77	0	0	15	13	73	-14		
10 (A'')	647	611	0		2	0	14	12	-100			
11 (A')	633	598	89		0	0	1	1	130			
12 (A')	633	599	0	98	3	1	0	2	-100	9		
13 (A'')	477	408	6		0	0	2	-3	105			
14 (A'')	476	409	0	4	4	0	1	-2	-100	18		
15 (A')	476	408	9		0	10	0	-3	187			
16 (A')	474	410	0	3	9	5	-1	-1	-100	-12		
17 (A')	216	199	1		0	0	4	1	350			
18 (A'')	216	197	0	1	1	3	4	-1	-100	92		
19 (A')	214	201	0	1	1	2	1	3	-100	92		
20 (A'')	213	199	0		0	0	0	1	14			
21 (A')	84	81	0		3	3						
22 (A')	61	59	17	17	0	0						
23 (A')	53	51	0		7	8						
24 (A'')	32	32	11	10	0	0						

I – obliczenia własne; baza aug-cc-pVTZ; aktywność ramanowska obliczona w bazie aug-cc-pVDZ;

II – baza Huzinaga [Karpfen 1998] – patrz tekst.

Przypisanie pasma obserwowanego ok. 3303 cm<sup>-1</sup> dimerowi antyrównoległego (Tabela 11) stanowi jedynie wstępną propozycję. Zgodność z przewidywaniami teoretycznymi jest w tym przypadku gorsza niż dla dimeru liniowego. Co więcej Yang i wsp. [1995], nie wykazali obecności takiego indywiduum chemicznego w fazie gazowej. Pasma 3303 cm<sup>-1</sup> jest w środowisku *p*-H<sub>2</sub> jedynym, które można przypisać dimerowi antyrównoległemu. Obliczenia wskazują, że inne, 6-krotnie słabsze, lecz drugie co do intensywności pasmo tego dimeru (spośród obecnych w zasięgu pomiarowym), może wystąpić niemal w koincydencji z  $\nu_2$  monomeru – praktycznie uniemożliwiając detekcję.

Porównując uzyskane dane z wynikami doświadczeń Yanga i wsp. [1995] mogą natomiast wstępnie przypisać dwa słabe pasma przy 3316,9 oraz 3235,5 cm<sup>-1</sup> liniowemu trimerowi HC<sub>3</sub>N (porównaj Rys. 36 i 39 oraz Tabela 7). Przesunięcia tych pasm w fazie gazowej [Yang i wsp. 1995] względem pasma monomeru wynosiły odpowiednio 4,5 cm<sup>-1</sup> oraz 81 cm<sup>-1</sup> – jest to również spójne z obliczeniami wykonanymi dla trimeru przez Karpfena [1998]. Według tych obliczeń, wymienione przesunięcia są jednak porównywalne z przewidywanymi dla liniowego dimeru. Rozstrzygające jest natomiast porównanie wzajemnych odległości pasm liniowego dimeru i trimeru wynikających z doświadczenia Yanga i wsp.; dla dyskutowanych pasm wynosiły one, odpowiednio, ok. 0 cm<sup>-1</sup> oraz 14 cm<sup>-1</sup>.

W prezentowanym przeze mnie widmie, odległości te wynoszą ok.  $1\text{ cm}^{-1}$  i  $12\text{ cm}^{-1}$ , co należy uznać z dobrą zgodność.

Zestawiony parawodór okazał się być dogodnym medium do badań spektroskopii cyjanoacetyleny w zakresie podczerwieni. Obserwowane pasma charakteryzowała bardzo mała szerokość połówkowa, nieprzekraczająca  $0,25\text{ cm}^{-1}$ , ograniczona zdolnością rozdzielczą spektrometru. Metoda obliczeniowa MP2 z bazami typu aug-cc-pVTZ zadowalająco przewiduje względne częstotliwości oraz intensywności IR pasm oscylacyjnych liniowego dimeru  $\text{HC}_3\text{N}$ .

Możliwość wykorzystania matrycy  $p\text{-H}_2$  jest również obiecująca z punktu widzenia fotochemii cyjanoacetylenów. Niski stosunek sygnału do szumu w przeprowadzonych przeze mnie doświadczeniach z fotolizą  $\text{HC}_3\text{N}$  w  $p\text{-H}_2$  nie pozwolił jednak na zadowalającą analizę spektroskopii oscylacyjnej produktów.

## **3.2. Fotochemia $\text{HC}_3\text{N}$ w matrycach niskotemperaturowych – nowo zidentyfikowane procesy oraz luminezujące produkty fotolizy**

Identyfikacja luminescencyjnych produktów fotolizy  $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycach niskotemperaturowych oraz badania odpowiednich procesów fotochemicznych stanowiły jedną z głównych część zrealizowanej pracy. Jej kontynuacją były m.in. badania luminescencji oraz fotochemii  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{C}_4\text{N}_2$  (przedstawione w Rozdziałach 3.3 i 3.4).

### **3.2.1. Wydłużanie łańcuchów cyjanoacetylenowych**

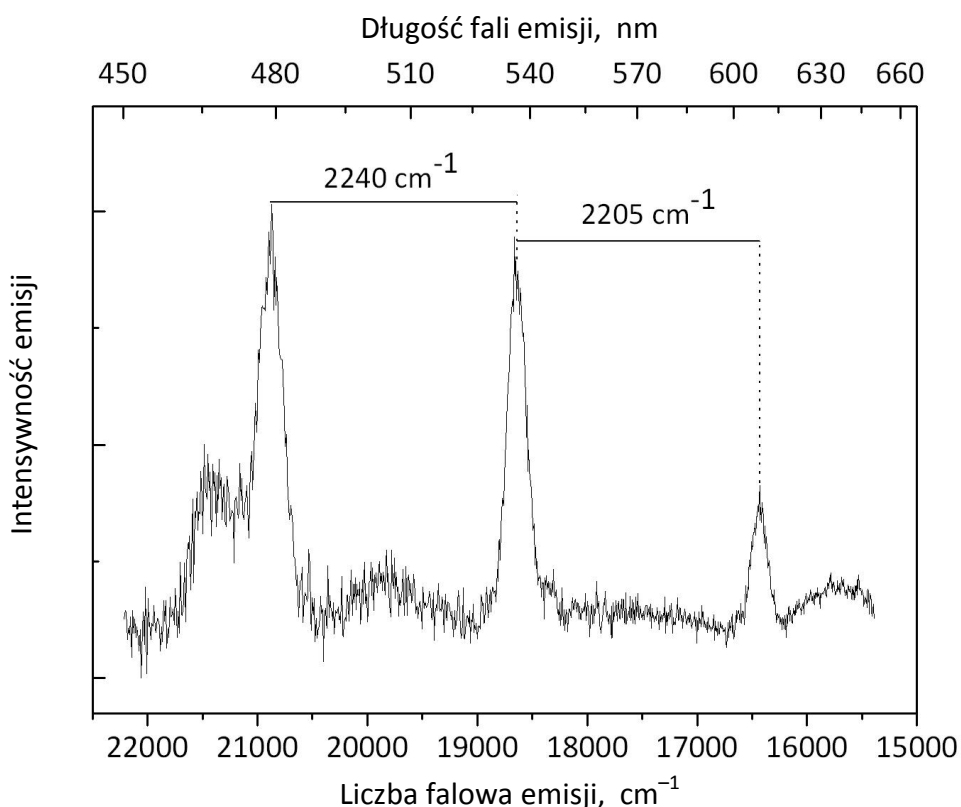
Głównym wynikiem opisanych tu badań jest rozpoznanie procesów tworzenia dłuższych łańcuchów cyjanoacetylenowych –  $\text{C}_4\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{N}_2$ ,  $\text{HC}_7\text{N}$ , a nawet  $\text{C}_8\text{N}_2$  – z prekursora jakim był  $\text{HC}_3\text{N}$ . Ich detekcja została zrealizowane za pośrednictwem luminescencji elektronowej, która sama w sobie nie była znana dla wymienionych związków, z wyjątkiem  $\text{C}_4\text{N}_2$ .

#### **3.2.1.1. $\text{C}_6\text{N}_2$**

Motywacją do poszukiwania luminescencji produktów fotolizy  $\text{HC}_3\text{N}$  były wcześniejsze, niepublikowane doświadczenia Kołosa, Crépin oraz ich współpracowników. W trakcie badań poświęconych analizie widm IR matryc niskotemperaturowych zawierających  $\text{HC}_3\text{N}$ , fotolizowanych laserem ArF (193 nm), zaobserwowano długożyjącą luminescencję pojawiającą się po każdym impulsie laserowym. Widoczny był wzrost intensywności emisji wraz z czasem fotolizy. Emisja była wystarczająco silna, aby zobaczyć ją gołym okiem; wykonano też wówczas wstępne pomiary spektralne. Doświadczenia te zachęcały do

przeprowadzenia systematycznych badań, co stało się jednym z głównych zadań niniejszej pracy doktorskiej.

Zastosowanie jako źródła wzbudzonego deuterowej lampy ultrafioletowej umożliwiło Kołosowi i Crépin stwierdzenie, że dyskutowane tu pasma emisji pojawiały się wyłącznie w matrycach poddanych wcześniejszej fotolizie. Eksperyment przeprowadzony z użyciem spektrofluorymetru (Edinburgh FS 900 CDT) ujawnił trzy pasma o odstępie wibronowym około  $2240\text{ cm}^{-1}$ ; pierwsze i najbardziej intensywne występowało przy  $20\,920\text{ cm}^{-1}$  ( $478\text{ nm}$ ) (Rys. 40). Wielkość odstępów wibronowych była porównywalna z obserwowanymi w absorpcji IR modami oscylacyjnymi cyjanoacetyleny oraz jego izomerów, co wskazywało na drgania rozciągające wiązania CC lub CN. Żaden jednak ze znanych modów  $\text{HC}_3\text{N}$  ani jego izomerów nie mógł być kojarzony z liczbą falową  $2240\text{ cm}^{-1}$ .



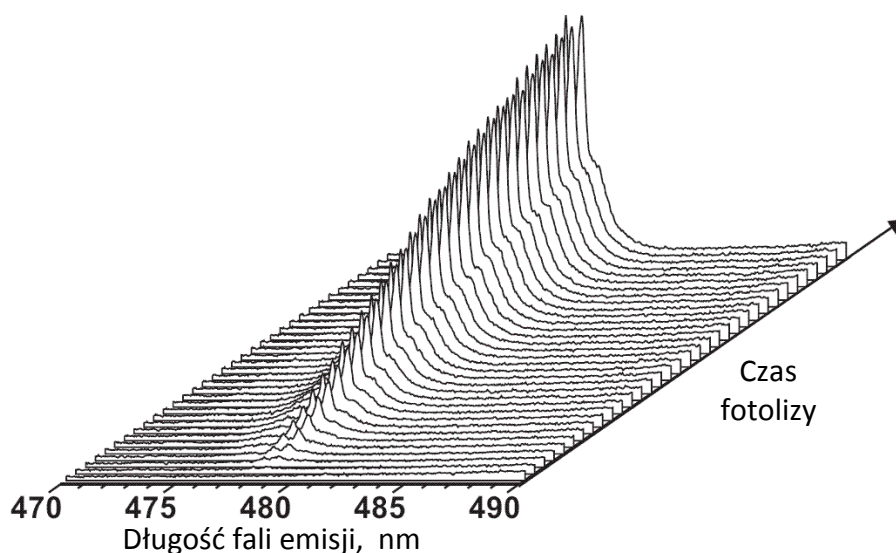
**Rys. 40. Pierwotnie niezidentyfikowana emisja produktu fotolizy  $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycy Ar, wzbudzona promieniowaniem lampy  $\text{D}_2$ .**

Seki i wsp. [1996], badając produkty fotolizy cyjanoacetyleny w fazie gazowej za pomocą spektrometrii mas dowiedli, że najbardziej efektywnym procesem zachodzącym w trakcie fotolizy  $\text{HC}_3\text{N}$  promieniowaniem  $193\text{ nm}$  jest dysocjacja na atom H i rodnik  $\text{C}_3\text{N}$  (wydajność kwantową procesu oszacowali na  $0,30 \pm 0,05$ ) (patrz Rozdział 1.2). Obliczenia wskazywały jednak, że współczynniki absorpcji IR są dla  $\text{C}_3\text{N}$  bardzo niskie [Botschwina i wsp. 1993b], natomiast Khriachtchev i wsp. [2006] dokonali jedynie wstępnego i wymagającego potwierdzenia przypisania temu rodnikowi dwóch pasm absorpcji IR obserwowanych po fotolizie  $193\text{ nm}$   $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycach niskotemperaturowych. Nieznane pozostawały właściwości luminescencyjne  $\text{C}_3\text{N}$ , pojawiła się więc hipoteza, że właśnie ten rodnik może być źródłem zaobserwowanej intensywnej emisji.

Crépin, Kołos i wsp. rozważali dwie drogi pojawiania się luminescencji. Po pierwsze, fotofragmenty powstające wskutek naświetlania laserem 193 nm mogłyby, rekombinując, tworzyć cząsteczkę w stanie wzbudzonym, która następnie emitowałaby kwant promieniowania. Alternatywnie, emisja ta byłaby wzbudzana bezpośrednio laserem ArF. Rozstrzygające znaczenie miało przytoczone już wyżej stwierdzenie, że luminescencja pojawia się (wyłącznie dla próbek uprzednio fotolizowanych laserem) również po wzbudzeniu słabym promieniowaniem lampy D<sub>2</sub> – i to w dowolnym czasie po fotolizie. Laser 193 nm spełniał więc w wykonanych doświadczeniach dwie funkcje: kreował pewien produkt, a także wzbudzał go elektronowo.

Pomiary widm emisji ze wzbudzeniem laserem 193 nm przeprowadziłem w LPPM CNRS (Orsay). Szczegóły eksperymentalne zawarte są w Rozdziale 2.2. Doświadczenia te umożliwiły rejestrację widm o lepszym stosunku sygnału do szumu niż w doświadczeniach Kołosa, Crépin i wsp. z lampą D<sub>2</sub>. Wyższa, w porównaniu z pomiarami wykorzystującymi system spektrofluorymetryczny FS 900 CDT, była także uzyskiwana rozdzielczość spektralna (patrz Rozdział 2.2). Zaowocowało to ujawnieniem znacznie słabszych, nieobserwowanych wcześniej pasm w obrębie głównej progresji 2240 cm<sup>-1</sup>. Okazało się również, że emisja była silniejsza w zestalonym Kr niż w Ar, dlatego też krypton został wybrany jako gaz matrycowy dla większości późniejszych eksperymentów.

Przyrost intensywności pasm emisji pojawiających się w wyniku fotolizy promieniowaniem 193 nm przedstawiony jest na Rys. 41. W miarę naświetlania emisja rosła, od zera do pewnego stałego poziomu. Ten efekt saturacji będzie dyskutowany w dalszej części rozdziału.

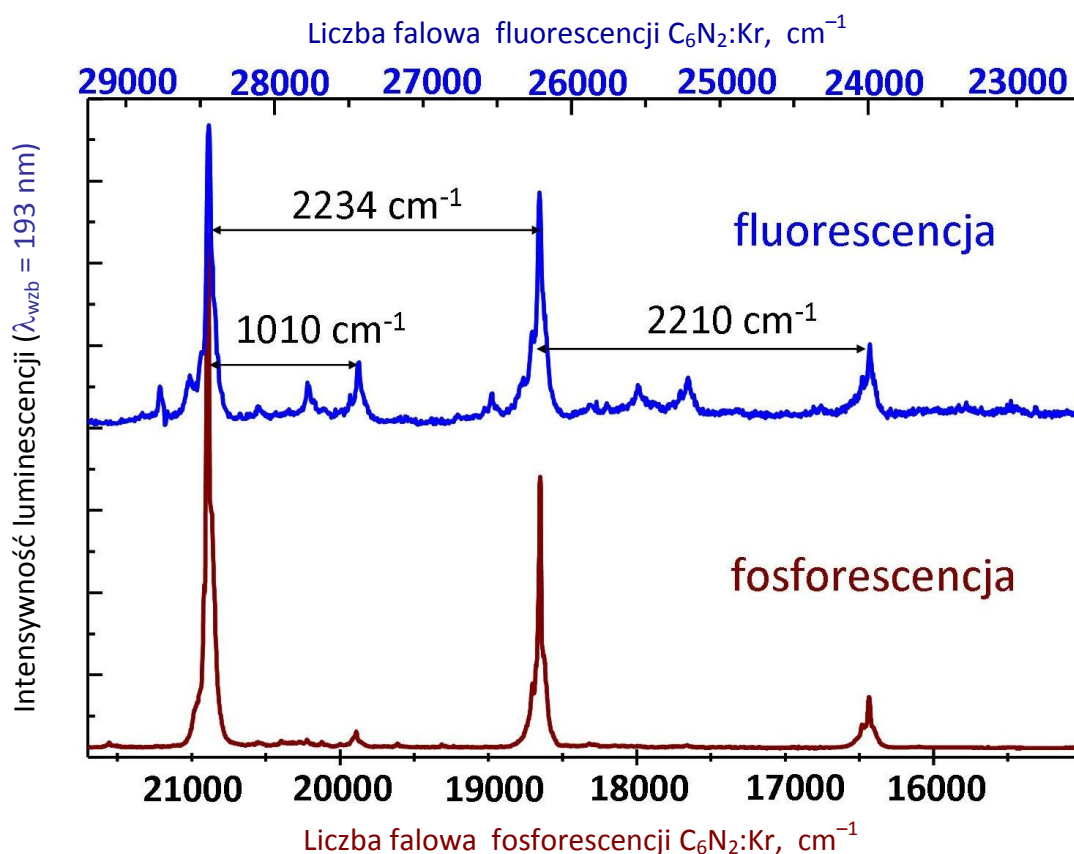


**Rys. 41. Przyrost najsilniejszego pasma luminescencji obserwowanego w trakcie fotolizy HC<sub>3</sub>N w matrycy Kr promieniowaniem 193 nm [Crépin i wsp. 2008].**

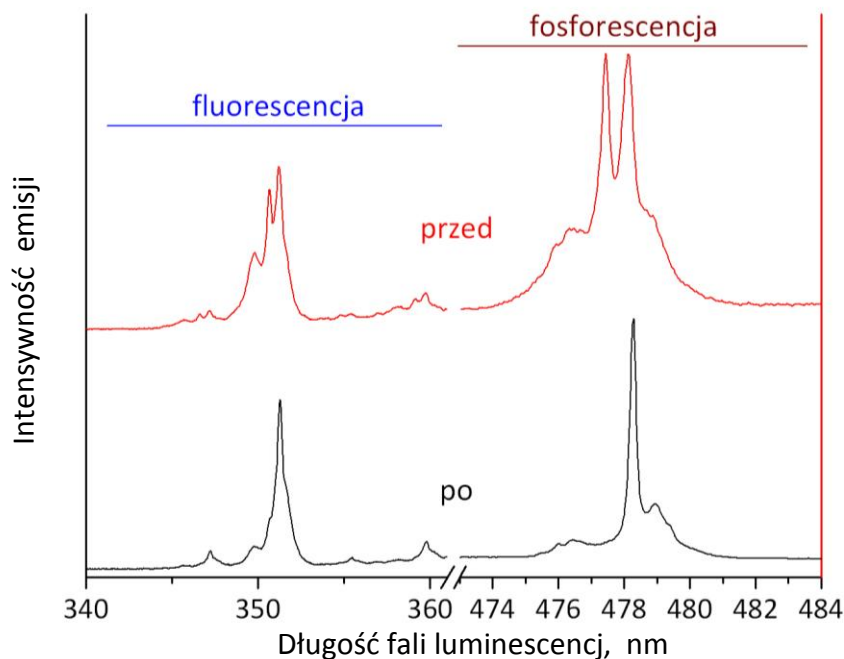
Analogiczny eksperyment z izotopologiem HC<sub>3</sub><sup>15</sup>N wykazał efekt izotopowy <sup>14</sup>N-<sup>15</sup>N. Nie pojawiły się natomiast przesunięcia izotopowe <sup>1</sup>H-<sup>2</sup>H, gdy stosowałem deuterowany prekursor <sup>2</sup>HC<sub>3</sub>N. Obserwacja ta wskazywała, że luminezujący produkt nie zawiera wodoru, lecz w jego skład wchodzi azot. Należało również wykluczyć możliwy wpływ zanieczyszczenia matrycy tlenem lub dwutlenkiem węgla z powietrza. Atomy tlenu

fotolitycznie uwolnione z  $O_2$  lub z  $CO_2$  mogłyby wchodzić w reakcje chemiczne z  $HC_3N$  lub z produktami jego rozpadu. Badane pasma luminescencji nie ulegały jednak przesunięciom (w granicach dokładności pomiaru, nie gorszej niż  $3\text{ cm}^{-1}$ ), w matrycach z dodawanymi celowo  $C^{18}O_2$  i  $^{18}O_2$ , co dowodziło z wysokim prawdopodobieństwem, że w skład emitera nie wchodzi tlen (niepublikowane dane Crépin i Kołosa).

Zmierzony czas życia emisji wynosił około 35 ms, racjonalne więc było przypuszczenie, że zachodzi przejście spinowo wzbronione, czyli fosforescencja. Wynikiem moich dalszych badań była obserwacja stowarzyszonej, znacznie słabszej fluorescencji w zakresie 350-450 nm (o czasie życia mniejszym niż  $1\text{ }\mu\text{s}$ ) – która, podobnie jak fosforescencja, pojawiała się na początku fotolizy, rosła w czasie jej trwania oraz wykazywała identyczny efekt nasycenia. Fluorescencja wykazywała te same co fosforescencja odstępów wibronowe (Rys. 42) i – jak dowiodły doświadczenia izotopowe  $^2H$  oraz  $^{15}N$  – także pochodziła od cząsteczki pozbawionej wodoru, lecz zawierającej azot. Również podczas temperaturowego odprężania matrycy, odpowiadające sobie pasma mikrotoceń zachowywały się identycznie dla emisji długo- i krótkożyjącej (Rys. 43). Oczywisty więc był wniosek, że źródłem obu luminescencji jest to samo indywidualum chemiczne.

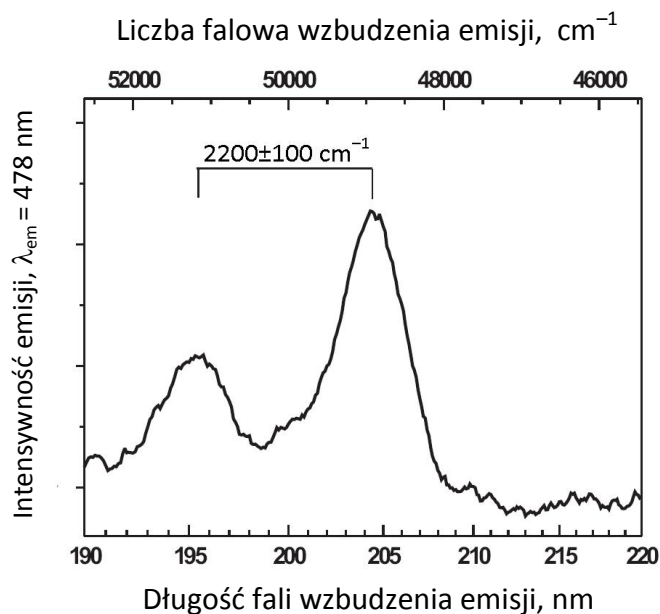


Rys. 42. Intensywna fosforescencja i stowarzyszona z nią fluorescencja – pojawiające się w wyniku fotolizy laserem ArF (193 nm) matrycy  $HC_3N:Kr$  – zidentyfikowane później jako pochodzące od  $C_6N_2$  (słabsze pasma fosforescencji uwidatniono zostały na Rys. 49).



Rys. 43. Widma fluorescencji i fosforescencji  $C_6N_2$  rejestrowane przed i po odprężeniu temperaturowym fotolizowanej (193 nm) matrycy  $HC_3N:Kr$ . Zastosowane skale intensywności ułatwiają obserwację zachodzących zmian; fluorescencja była w rzeczywistości znacznie słabsza od fosforescencji.

Widma wzbudzenia najbardziej intensywnych pasm fosforescencji (478 i 536 nm), uzyskane wcześniej z użyciem lampy  $D_2$ , ujawniły obecność tylko dwóch pasm absorpcji – w okolicach 205 nm oraz 195 nm, odległych o  $2200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 44). Nie zaobserwowano, stosując to wzbudzenie, innych pasm absorpcyjnych. W szczególności, nie było ich w pobliżu 350 nm, gdzie występowało pierwsze pasmo fluorescencji.



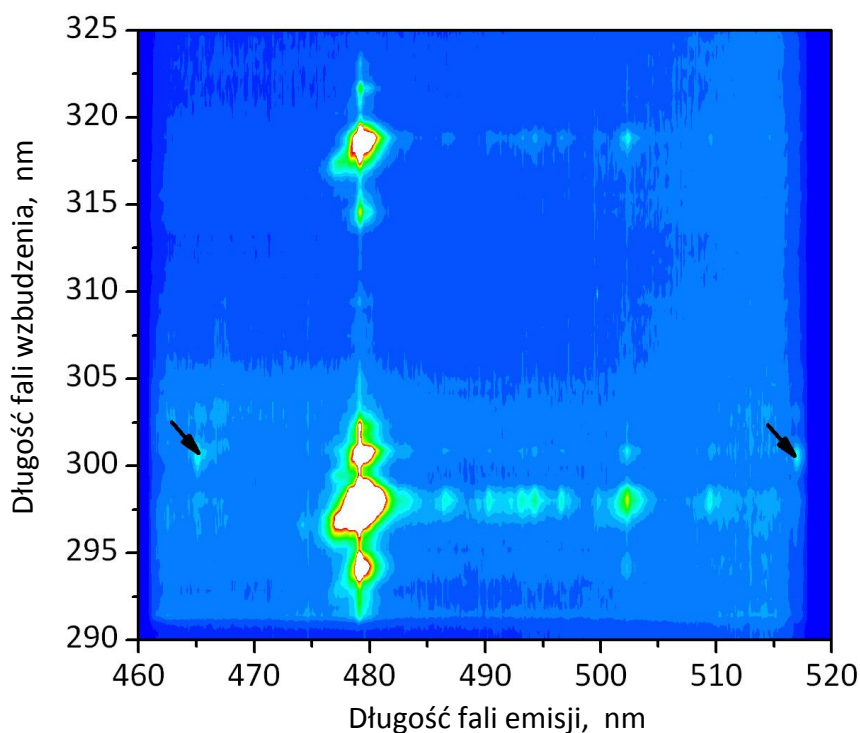
Rys. 44. Widmo wzbudzenia fosforescencji produktu fotolizy  $HC_3N$  w matrycy kryptonowej, uzyskane z użyciem monochromatyzowanego promieniowania lampy deuterowej [Crépin i wsp. 2008].

Wyniki powyższych eksperymentów dawały podstawy do postawienia hipotezy, że źródłem obserwowanych emisji jest rodnik  $C_3N$ . Należało jednak zbadać związek struktury wibronowej luminescencji ze spektroskopią oscylacyjną stanu podstawowego rodnika. Brak pasm  $C_3N$  w rejestrowanych przeze mnie (oraz wcześniej przez Crépin i Kołosa) widmach absorpcji IR fotolizowanych próbek był zrozumiały na tle przewidywań teoretycznych wskazujących na ich małą intensywność – maksymalnie 2,6 km/mol według przewidywań Botschwiny i wsp. [1993]. Zarazem jednak, ani obliczone przez Botschwinę i wsp. częstotliwości pasm oscylacyjnych ( $2280\text{ cm}^{-1}$  i  $2090\text{ cm}^{-1}$ ), ani prowizorycznie przypisane przez Khriachtcheva i wsp. [2006] wartości doświadczalne (odpowiednio  $2298\text{ cm}^{-1}$  i  $2076\text{ cm}^{-1}$  w matrycy Kr) nie odpowiadały odstępom wibronowym obserwowanym w emisji. Ponadto, teoretycznie przewidziane przesunięcia izotopowe  $^{14}N$ - $^{15}N$  pasm oscylacyjnych  $C_3N$  były znacznie większe od uzyskanych z pomiarów luminescencji. Wyniki te można było pogodzić z postawioną hipotezą zakładając, że obserwowana fluo- i fosforescencja nie są przejściami do podstawowego dubletowego stanu elektronowego ( $D_0$ ) rodnika  $C_3N$ , lecz do stanu wzbudzonego,  $D_1$ . Obliczenia *ab initio* (CASSCF) Sadlej i Roosa [1991] dały następujące energie wzbudzenia dubletowych stanów elektronowych  $C_3N$ : 0.5 eV ( $D_1$ ), 3.9 eV ( $D_2$ ) i 5.7 eV ( $D_3$ ). Bardzo duża separacja pierwszego i drugiego stanu wzbudzonego mogła sugerować, że zarówno obserwowana fluorescencja o energii 3,6 eV (a więc z  $D_2$ ) jak i fosforescencja (z najniższego kwartetu  $Q_1$ ) są przejściami do stanu  $D_1$  leżącego zaledwie 0,5 eV powyżej  $D_0$ . Pasma absorpcyjne przy 205 nm (6,2 eV) mogłoby natomiast należeć do przejścia  $D_3$ - $D_0$ . Przyjęcie tych założeń oznaczałoby oczywiście, że struktura wibronowa luminescencji odzwierciedla częstotliwości oscylacyjne stanu  $D_1$  – dla których brak wiarygodnych przewidywań teoretycznych.

Powyższe wyjaśnienie wydawało się spójne, co znalazło odzwierciedlenie we wstępnym przypisaniu obu emisji rodnikowi  $C_3N$  [Crépin i wsp. 2008]. Ta identyfikacja była hipotezą, którą mogłem zweryfikować po uzyskaniu dostępu do nowo otwartego centrum laserowego CLUPS (*Centre Laser de l'Université Paris Sud*) w Orsay. Możliwe stało się wówczas m. in. otrzymanie widm wzbudzenia emisji w szerokim zakresie, przy użyciu laserów przestrajalnych. Zaistniała szansa ujawnienia absorpcji elektronowych niewykrywalnych przy dotychczasowym wzbudzaniu luminescencji monochromatyzowanym promieniowaniem lampy deuterowej, słabszym o rzędy wielkości.

W wyniku tych badań stwierdziłem, że emisja „ $C_3N$ ” pojawia się także w matrycach deponowanych z rozładowaniem CWRD (opis techniki w Rozdziale 2.4). Widma wzbudzenia zaowocowały obserwacją progresji wibronowej stanu wzbudzonego rozciągającej się w zakresie ok. 230 - 350 nm. Układ detekcji wyposażony był w czułą kamerę CCD sprzężoną z monochromatorem. Kolejne widma luminescencji zbierane przez kamerę odpowiadały stopniowo zmieniającym długościom fali lasera wzbudzającego (patrz Rozdział 2.2). Umożliwiło to rejestrację trójwymiarowych widm („map”), na których mierzona intensywność emitowanego promieniowania przedstawiana jest jako funkcja zarówno długości fali wzbudzenia jak i długości fali detekcji luminescencji (Rys. 45).



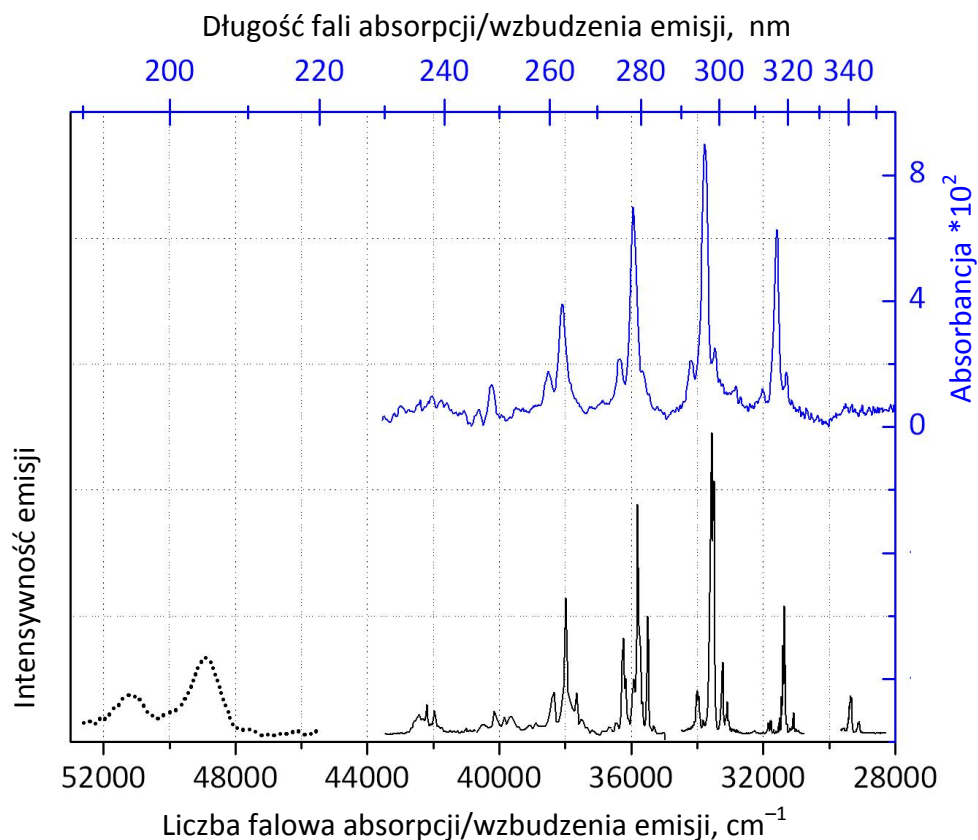


**Rys. 45.** Przykład obrazowania intensywności fosforescencji produktów rozładowań CWRD w matrycy HC<sub>3</sub>N:Kr, jako funkcji dwóch parametrów: długości fali emitowanego promieniowania oraz długości fali wzbudzającej emisję. Słabe pasma znajdujące się w pobliżu strzałek należą do wciąż niezidentyfikowanego luminoforu, pozostałe przypisano cząsteczce C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

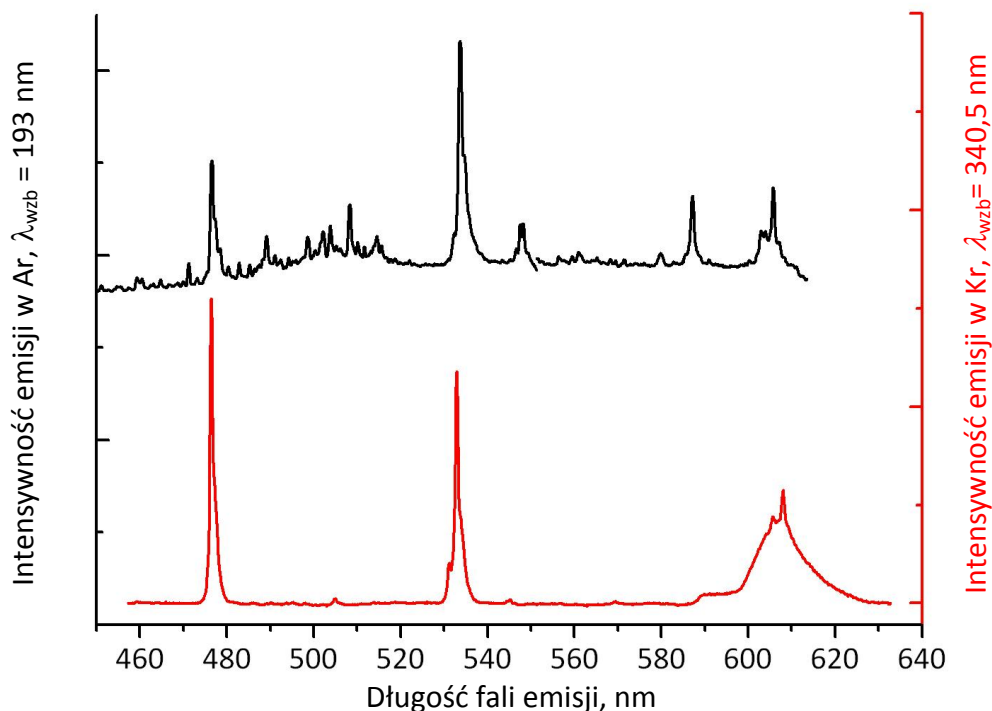
W toku analizy dwuwymiarowych widm luminescencji, jako pierwszy jednoznacznie zidentyfikowany został dwucyjanoacetylen (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, co szczegółowo przedstawiam w kolejnym podrozdziale). Detekcja C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> dowodziła, że w matrycy niskotemperaturowej – zawierającej HC<sub>3</sub>N jako jedyny prekursor – możliwe są procesy wzrostu łańcucha. Dała też wskazówkę, że racjonalne może być poszukiwanie jeszcze dłuższych molekuł. Wkrótce potem nastąpiła identyfikacja przedstawionych na Rys. 45 pasm luminescencji jako pochodzących od dwucyjanoacetylenu (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>).

W literaturze nie opisano wcześniej luminescencji C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Znane były jednak widma absorpcji elektronowej tego związku – w fazie gazowej [McSwiney Jr. i Merritt 1970, Connors i wsp. 1974] oraz w matrycy argonowej [Kołos 1999]. Porównanie absorpcji UV w matrycy Ar z widmem wzbudzenia fosforescencji uzyskanym ze złożenia odpowiednich fragmentów „map” (Rys. 46) dało jasny dowód powstawania C<sub>6</sub>N<sub>2</sub> podczas fotolizy HC<sub>3</sub>N w matrycy Kr. Zatem zarówno spinowo wzbroniona emisja (pochodząca niewątpliwie z przejść  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ , podobnie do fosforescencji C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [Chang i Lee 1987] lub C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> [Smith i wsp. 1993]) jak i stowarzyszona z nią fluorescencja ( $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ ; Rys. 42) zostały przypisane do C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Identyfikacja ta – spójna z opisanymi wyżej ustaleniami na temat obecności, bądź nieobecności wodoru, azotu i tlenu w luminoforze – unieważniła wcześniejszą hipotezę wiążącą obserwowane emisje z rodnikiem C<sub>3</sub>N.





Rys. 46. Widmo absorpcji  $C_6N_2$  w Ar (linia niebieska, Kołos 1999) oraz widmo wzbudzenia fosforescencji  $C_6N_2$  uzyskane w wyniku fotolizy  $HC_3N$ , bądź depozycji z CWRD, w matrycy Kr (linie czarne: ciągła – wzbudzenie laserem przestrajalnym, przerywana – wzbudzenie monochromatyzowanym promieniowaniem lampy  $D_2$ ). Względne intensywności pasm widma wzbudzenia fosforescencji mogą się różnić od obserwowanych w widmie absorpcji, głównie ze względu na zmienną intensywność wzbudzającego promieniowania laserowego.



**Rys. 47. Luminescencja  $C_6N_2$  z matryc  $HC_3N:Kr$  deponowanych podczas rozładowania CWRD (linia czerwona, niniejsza praca) oraz z matryc  $C_6N_2:Ar$  poddanych fotolizie 193 nm (linia czarna, niepublikowane dane R. Kołosa). Widoczne są niewielkie przesunięcia matrycowe między Ar i Kr. Niezależnie od silnych pasm  $C_6N_2$ , na górnym widmie widać pasma (niedyskutowanych tutaj) produktów fotolizy tego związku.**

Po dokonaniu identyfikacji, fosforescencja  $C_6N_2$  została porównana z otrzymanym wcześniej przez Kołosa (niepublikowanym) widmem emisji towarzyszącej fotolizie laserowej 193 nm  $C_6N_2$  izolowanego w matrycy argonowej (Rys. 47). Pozwoliło to stwierdzić, że niektóre z pasm luminescencji zarejestrowanych w trakcie naświetlania  $C_6N_2$  (w szczególności te najbardziej intensywne) stanowiły w istocie fosforescencję samej cząsteczki macierzystej. Obserwacja ta wskazuje potrzebę dalszych badań tj. dokładnego pomiaru luminescencji czystego  $C_6N_2$  oraz spektrofluorymetrycznej identyfikacji produktów jego fotolizy (częściowo znanych z widm absorpcji IR [Kołos 1999, Kołos i Grabowski 2000]).

Pasmom absorpcji (Rys.46) zaobserwowanym na drodze wzbudzenia emisji należy jest komentarz. Podobnie jak w przypadku spektroskopii  $C_4N_2$  (dyskutowanej w Rozdziale 3.4.1), przejścia obserwowane w widmach wzbudzenia fosforescencji przestrajalnym laserem należą najprawdopodobniej do wzbronionych ze względu na symetrię systemów  $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  w okolicach 344 nm (w Kr) oraz  $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$  (bardziej dozwolone, więc intensywniejsze). To ostatnie zaczyna się w Kr ok. 320 nm i zostało, dla fazy gazowej, opisane przez McSwiney'a i Merritta [1970]. Natomiast Connors i wsp. [1974] zaobserwowali w zakresie 192 – 168 nm bardzo silne, w pełni dozwolone przejścia  $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  (siła oscylatora  $f \approx 0.66$ ) o dobrze rozdzielonej strukturze wibronowej (główne pasma wzajemnie odległe o ok.  $2100\text{ cm}^{-1}$ ). Łącząc dane literaturowe z faktem obserwacji pasm wzbudzenia fosforescencji w okolicach 204 i 195 nm (widocznych już przy wzbudzeniu słabym promieniowaniem monochromatyzowanej lampy deuterowej) uważam, że pasma te można z dużym prawdopodobieństwem przypisać do systemu C-X.

Odkryta fluorescencja  $C_6N_2$  (ok. 3,5 eV) zachodzi niewątpliwie ze stanu A. Interpretację pasm wibronowych emisji A-X podają w Tabeli 12.

**Tabela 12. Wyniki pomiarów fluorescencji  $^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^+$  w matrycy Kr dla  $C_6N_2$  oraz jego izotopomeru  $^{15}N$ . Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się od modu poprzedzającego, oznaczonego pogrubioną czcionką w celu uwydatnienia głównej progresji związanej z modem  $\nu_2$  stanu podstawowego.**

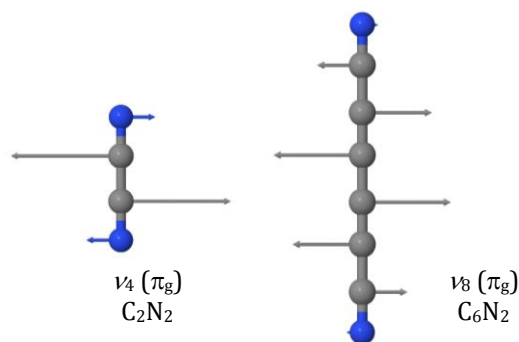
$C_6N_2$			Izotopomer $^{15}NC_6^{15}N$			Przypisanie spektralne <sup>a)</sup>	Względna intensywność <sup>b)</sup>	Przesunięcie izotopowe $\delta(\Delta\nu)$ <sup>c)</sup> , $cm^{-1}$
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )			
28788	347,4	-335	28788	347,4	-332	$12_2$ lub $11_113_1$	w	3
<b>28453</b>	<b>351,5</b>	<b>0</b>	<b>28456</b>	<b>351,4</b>	<b>0</b>	<b><math>8_1</math></b>	s	0
28121	355,6	332	28125	355,6	331	$8_112_2$ lub $8_111_113_1$	w	1
27782	359,9	671	27788	359,9	668	$8_112_1$	w	3
27443	364,4	1010	27452	364,3	1004	$8_3$	m	6
26541	376,8	1912	26552	376,6	1904	$8_112_2$ lub $8_111_113_1$	s	8
<b>26211</b>	<b>381,5</b>	<b>2242</b>	<b>26222</b>	<b>381,4</b>	<b>2234</b>	<b><math>8_12_1</math></b>	w	8
			25895	386,2	327	$8_12_112_4$ lub $8_12_111_213_2$	w	
25550	391,4	661	25559	391,3	663	$8_12_112_2$	w	-2
25218	369,5	993	25226	396,4	996	$8_42_1$	w	-3
24330	411,0	1881	24333	411,0	1889	$8_12_112_2$	w	-7
<b>24000</b>	<b>416,7</b>	<b>2211</b>	<b>24012</b>	<b>416,5</b>	<b>2210</b>	<b><math>8_12_2</math></b>	m	1
23680	422,3	320	23690	422,1	322	$8_12_212_2$ lub $8_12_211_113_1$	w	-2
23343	428,4	657	23360	428,1	652	$8_22_212_1$	w	5

a) Wszystkie przejścia pochodzą z tego samego, niewzbudzonego oscylacyjnie, wyższego poziomu elektronowego;

b) s = silne, m = średnie, w = słabe;

c) przesunięcia izotopowe odstępów wibronowych obliczane jako  $\delta(\Delta\nu) = \Delta\nu [^{14}N] - \Delta\nu [^{15}N]$ .

Istnieją tu wyraźne analogie do opisanej w literaturze fluorescencji  $C_2N_2$  [Barts i Halpern 1989, Halpern i Huang 1997]. Fluorescencja  $C_2N_2$ , wzbroniona podobnie jak dla  $C_6N_2$ , staje się bardziej dozwolona dzięki sprzężeniu wibronowemu, przy czym wyróżnione zostały progresje związane z modami  $\nu_1$  ( $\sigma_g$ ) i  $\nu_4$  ( $\pi_g$ ). Jak wskazują przeprowadzone przeze mnie obliczenia DFT, analogicznymi – co do symetrii – modami  $C_6N_2$  są, odpowiednio,  $\nu_2$  ( $\sigma_g$ ) i  $\nu_8$  ( $\pi_g$ ). Drgania  $\nu_1$   $C_2N_2$  oraz  $\nu_2$   $C_6N_2$  odpowiadają symetrycznemu rozciąganiu wiązania CN; mody  $\pi_g$  obu cząsteczek zobrazowałem na Rys. 48.



**Rys. 48.** Wychylenia atomów w trakcie drgań  $\nu_4$   $C_2N_2$  oraz  $\nu_8$   $C_6N_2$ .

Opierając się na częstotliwościach oscylacyjnych stanu podstawowego  $C_6N_2$  uzyskanych dla fazy gazowej [Miller i Lemmon 1967] (Tabela 13) stwierdziłem, że mody  $\nu_2$  i  $\nu_8$  rzeczywiście najsilniej odznaczają się zarówno w zaobserwowanej fluorescencji jak i w fosforescencji. Pierwsze intensywne pasmo fluorescencji, położone przy  $28\,453\text{ cm}^{-1}$  ( $351,5\text{ nm}$ ), przypisałem do przejścia  $2^0_08^0_1 A-X$ . Kolejne najbardziej intensywne pasma związane są z progresją w obrębie modu  $\nu_2$ , czemu odpowiadają przejścia  $2^0_n8^0_1$ , gdzie  $n=1,2$ . Przejście  $0-0$  nie zostało zaobserwowane, co jest zgodne z oczekiwaniami – pasma  $^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^+$  mogą pojawić się tylko pod warunkiem sprzężenia z modami oscylacyjnymi o symetrii  $g$  [Herzberg 1966].

**Tabela 13.** Zestawienie literaturowych danych dotyczących modów podstawowych  $C_6N_2$  – w gazie oraz w matrycy Ar – z wartościami uzyskanymi w wyniku badań luminescencji związku wytworzonego fotochemicznie w matrycy Kr.

Mod	Symetria	Faza gazowa, IR, Raman <sup>a)</sup>		Matryca Ar, IR <sup>c)</sup>		Matryca Kr, luminescencja	
		$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Względna intensywność absorpcji IR <sup>b)</sup>	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Względna intensywność absorpcji IR <sup>b)</sup>	$\nu_{\text{fosf}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{fluor}}$ , $\text{cm}^{-1}$
$\nu_1$	$\sigma_u$	2266	s	2269,5	s		
$\nu_2$	$\sigma_g$	2235		2232,0	w	2237	2242
$\nu_3$	$\sigma_g$	2183					
$\nu_4$	$\sigma_u$	2097	m	2101,3	m		
$\nu_5$	$\sigma_g$	1287.5				1287	
$\nu_6$	$\sigma_u$	717	s	719,3	m		
$\nu_7$	$\sigma_g$	571				579	
$\nu_8$	$\pi_g$	501				497	505
$\nu_9$	$\pi_u$	490.5	vs	489,8	s		
$\nu_{10}$	$\pi_g$	455				450	
$\nu_{11}$	$\pi_u$	276	vvs				
$\nu_{12}$	$\pi_g$	170				167	166 lub 164 <sup>d)</sup>
$\nu_{13}$	$\pi_u$	61.5	vs				

a) Miller i Lemmon 1967;

b) s = silne, m = średnie, w = słabe, v = bardzo;

c) Kołos 1999;

d) dwie wartości modu  $\nu_{12}$  uzyskano z analizy różnych drgań kombinacyjnych.

Fosforescencja  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  jest wzbroniona spinowo, jednak dozwolona pod względem symetrii orbitalnej – i jej intensywność okazuje się być znacznie większa niż dla omówionej wyżej fluorescencji. Przejście  $0-0$  jest w tym przypadku obserwowane, a zarazem odznacza się w widmie jako najbardziej intensywne (Rys. 40-43, 45, 47 i 49). Również tutaj modami najsilniej zaznaczającymi swoją obecność są  $\nu_2$  i  $\nu_8$ . Uzyskany dobry stosunek sygnału do szumu pozwolił na obserwację wielu słabszych pasm kombinacyjnych oraz nadtonów (Rys. 49). Analizę spektralną fosforescencji podają w Tabeli 14.

**Tabela 14. Wyniki pomiarów fosforescencji  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  w matrycy Kr dla  $C_6N_2$  oraz jego izotopomeru  $^{15}N$ . Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się od modu poprzedzającego oznaczonego pogrubioną czcionką.**

$C_6N_2$			Izotopomer $^{15}NC_6^{15}N$			Przypisanie spektralne <sup>a)</sup>	Względna intensywność <sup>b)</sup>	Przesunięcie izotopowe $\delta(\Delta\nu)$ <sup>c)</sup> , $cm^{-1}$
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )			
<b>20895</b>	<b>478,6</b>	<b>0</b>	<b>20897</b>	<b>478,5</b>	<b>0</b>	$0_0^0$	<b>vs</b>	<b>0</b>
20565	486,3	330	20570	486,1	327	$12_2$ lub $11_1 13_1$	w	3
20398	490,2	497	20400	490,2	497	$8_1$	w	0
20316	492,2	579				$7_1$	w	
20276	493,2	619				$10_1 12_1$	w	
20231	494,3	664	20232	494,3	665	$8_1 12_1$	w	-1
20129	496,8	776	20133	496,7	764	$9_1 11_1$ lub $6_1 13_1$	w	2
19995	500,1	900	19998	500	899	$10_2$	w	1
19895	502,6	1000	19898	502,6	999	$8_2$	m	1
19608	510	1287	19615	509,8	1282	$5_1$	w	5
19319	517,6	1576	19323	517,5	1574	$7_1 8_2$	w	2
19148	522,2	1747				$5_1 10_1$	vw	
<b>18658</b>	<b>536</b>	<b>2237</b>	<b>18665</b>	<b>535,8</b>	<b>2232</b>	<b><math>2_1</math></b>	<b>vs</b>	<b>5</b>
18324	545,7	334	18338	545,3	341	$12_4$ lub $11_2 13_2$	w	-7
18162	550,6	496	18171	550,3	503	$8_2$	w	-7
18001	555,5	657	18010	555,2	664	$8_2 12_2$	w	-7
17903	558,6	755	17908	558,4	762	$9_2 11_2$ lub $6_2 13_2$	w	-7
17673	565,8	985	17677	565,7	992	$8_4$	w	-7
<b>16431</b>	<b>608,6</b>	<b>2227</b>	<b>16446</b>	<b>608,1</b>	<b>2234</b>	<b><math>2_2</math></b>	<b>s</b>	<b>-7</b>
<b>14216</b>	<b>703,4</b>	<b>2215</b>	<b>14239</b>	<b>702,3</b>	<b>2230</b>	<b><math>2_3</math></b>	<b>w</b>	<b>-15</b>

a) Wszystkie przejścia pochodzą z tego samego, niewzbudzonego oscylacyjnie, pierwszego poziomu trypletowego;

b) s = silne, m = średnie, w = słabe, v = bardzo;

c) przesunięcia izotopowe odstępów wibronowych obliczane jako  $\delta(\Delta\nu) = \Delta\nu[^{14}N] - \Delta\nu[^{15}N]$ .

Prawidłowość zaprezentowanej interpretacji przejść wibronowych popierają obliczenia (harmoniczne CCSD(T)/cc-pVTZ z poprawką DFT na anharmoniczność oraz skalowane B3PW91/aug-cc-pVTZ) przesunięć izotopowych  $C_6N_2 - ^{15}NC_6^{15}N$  dla częstotliwości oscylacyjnych w stanie podstawowym (Tabela 15), wykazujące zadowalającą zgodność z eksperymentem.

Dane dotyczące spektroskopii oscylacyjnej  $C_6N_2$  zostały zaprezentowane w Tabeli 13, która zawiera wyniki pomiarów obecnie prezentowanych widm emisyjnych, a także wcześniejsze dane dla fazy gazowej (IR i Raman [Miller i Lemmon 1967]) oraz dla matrycy Ar [Kołos 1999]. Częstotliwości modów podstawowych uzyskane z widm fosforescencji są bardziej wiarygodne niż te pochodzące z analizy fluorescencji (patrz dalszy tekst).

**Tabela 15. Porównanie eksperymentalnych częstotliwości drgań normalnych  $C_6N_2$  z wartościami obliczonymi metodami CCSD(T)/cc-pVTZ oraz DFT (B3PW91/aug-cc-pVTZ, wartości w nawiasach). Podano również intensywności absorpcji IR, aktywności ramanowskie oraz zmiany tych parametrów pod wpływem podstawienia izotopowego.**

Mod, symetria	Dane eksperymentalne dla fazy gazowej <sup>a)</sup>		Przewidywania teoretyczne						Dane eksperymentalne (z fosforescencji)	
	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Wzgl. int. abs. IR	$\nu$ , cm <sup>-1</sup> CCSD(T) z korektą anharmoniczną <sup>b)</sup> i <i>harmoniczne - kursywą</i> (DFT <sup>c)</sup> )	Obliczenia DFT		Zmiany własności $C_6N_2 \rightarrow C_6^{15}N_2$			$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\delta \nu$ ( $C_6N_2 \rightarrow$ $C_6^{15}N_2$ ), cm <sup>-1</sup>
				Int. IR, km/mol	Akt. raman.	$\delta \nu$ , cm <sup>-1</sup> CCSD(T) harmon. (DFT <sup>c)</sup> )	Obliczenia DFT			
						zmiana int. IR, (%)	zmiana akt. raman. (%)			
$\nu_1, \sigma_g$	2235		2268 (2236)	0	9351	-5 (-8)		4	2237	-5
$\nu_2, \sigma_g$	2183		2186 (2200)	0	512	-21(-18)		-90		
$\nu_3, \sigma_g$	1287.5		1266 (1286)	0	17	-7 (-7)		16	1287	-5
$\nu_4, \sigma_g$	571		469 (458)	0	2	-8 (-8)		3	579	n/o
$\nu_5, \sigma_u$	2266	s	2284 (2274)	59	0	-12(-14)	-2			
$\nu_6, \sigma_u$	2097	m	2094 (2103)	0,002	0	-15(-14)	$1,4 \cdot 10^5$			
$\nu_7, \sigma_u$	717	s	880 (892)	0,3	0	-11(-11)	6			
$\nu_8, \pi_g$	501		505 (567)	0	25	0 (0)		-1	497	0
$\nu_9, \pi_g$	455		453 (470)	0	0	-1 (-1)		-16	450	$-(0,5 \div 1)^{d)}$
$\nu_{10}, \pi_g$	170		162 (162)	0	0	-2 (-2)		214	167	-1
$\nu_{11}, \pi_u$	490.5	vs	495 (525)	6	0	-1 (-1)	-5			
$\nu_{12}, \pi_u$	276	vvs	283 (293)	7	0	-1 (-1)	-4			
$\nu_{13}, \pi_u$	61.5	vs	61 (62)	6	0	-1 (-1)	-3			

a) [Miller i Lemmon 1967];

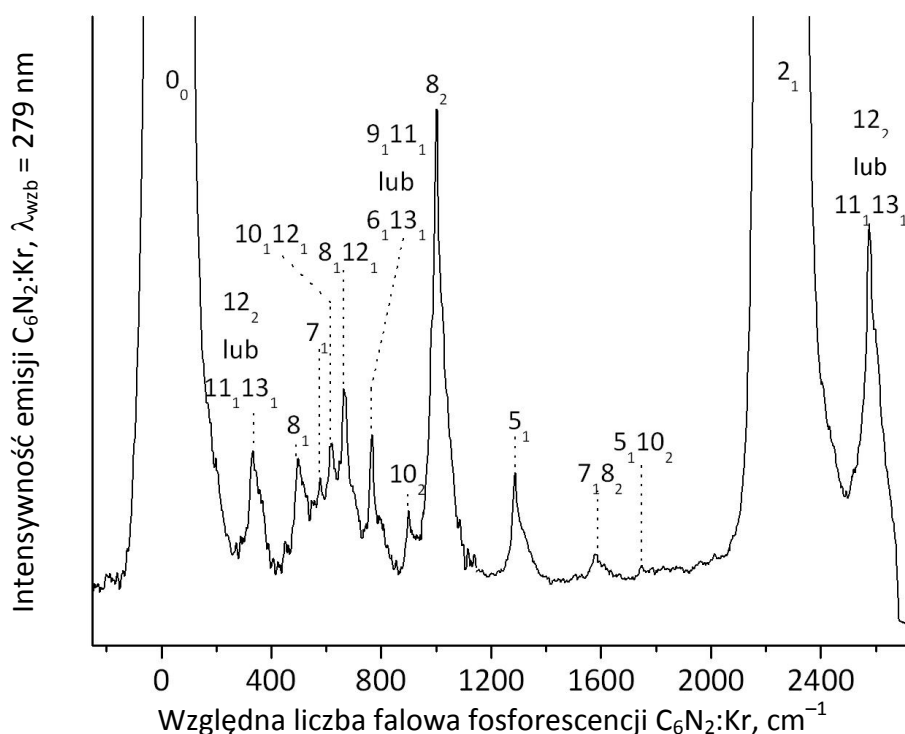
b) obliczenia CCSD(T)/cc-pVTZ w przybliżeniu harmonicznym skorygowane o poprawkę na anharmoniczność uzyskaną metodą B3PW91/aug-cc-pVTZ;

c) obliczenia harmoniczne B3PW91/aug-cc-pVTZ, częstotliwości drgań skalowane przez czynnik 0,96;

d) wartość oszacowana na podstawie pasma przypisanego do przejścia  $10^0_2$  (patrz Tabela 9);

n/o – odpowiednie pasmo  $C_6^{15}N_2$  nie zostało wykryte;

s = silne, m = średnie, w = słabe, v = bardzo.



Rys. 49. Fragment widma fosforescencji  $C_6N_2$  w Kr wraz z przypisaniami spektralnymi. Skala odciętych podaje obniżenie liczby falowej względem pasma 0-0 (położonego przy  $20\,895\text{ cm}^{-1}$ ).

Błąd pomiarowy wynikający z niedokładności kalibracji monochromatora wynosi ok.  $6\text{ cm}^{-1}$  dla pasm fosforescencji oraz ok.  $10\text{ cm}^{-1}$  dla fluorescencji. Gorsza dokładność w tym drugim przypadku związana jest z mniejszą liczbą dostępnych linii kalibracyjnych oraz większą dyspersją przyrządu w zakresie krótszych długości fal. Zarazem, powtarzalność pomiaru odpowiadała pojedynczemu elementowi matrycy CCD („pikselowi”), tj. ok.  $2,5\text{ cm}^{-1}$  przy  $350\text{ nm}$  i ok.  $0,5\text{ cm}^{-1}$  przy  $700\text{ nm}$ . Zinterpretowanie pasma  $1000\text{ cm}^{-1}$  w widmie fosforescencji (Rys. 49) jako drugiej harmonicznej drgania  $\nu_8$  wymaga potwierdzenia; jeśli okaże się prawidłowe, wskazywać będzie na nietypową (ujemną) anharmoniczność tego modu (podstawowe drganie  $\nu_8$  zostało przypisane do pasma  $497\text{ cm}^{-1}$ ). Podobnie, bardzo słabe pasmo  $1747,2\text{ cm}^{-1}$ , może być tłumaczone przez złożenie drgań  $\nu_5$  i  $\nu_{10}$  (mod kombinacyjny  $5_1 10_1$ ) – proste dodanie obu składników daje  $1737,5\text{ cm}^{-1}$ . Wykracza to poza oszacowany błąd pomiarowy, jednak w przypadku bardzo słabych pasm należy wziąć pod uwagę możliwość niewielkiego zafałszowania ich pozycji przez obecny w widmie szum.

Zarówno w przeprowadzonych doświadczeniach z fotolizą *in situ*  $HC_3N$  w matrycach jak i w doświadczeniach z rozładowaniem elektrycznym na powierzchni okienka stanowiącego podłoże deponowanej matrycy (CWRD), nigdy nie wykryto  $C_6N_2$  za pomocą spektroskopii IR. Przyczyną są niewątpliwie niskie współczynniki absorpcji w podczerwieni tego związku. Wynikająca z obliczeń intensywność pasma absorpcji odpowiadającego drganiu  $\nu_1$  (najsilniejsze pasmo cząsteczki)  $C_6N_2$  wynosi tylko  $3\text{ km/mol}$  (MP2/6-31G\* [Kołos i Grabowski 2000]), podczas gdy intensywność znajdującego się w podobnym zakresie spektralnym pasma  $\nu_2$  cząsteczki macierzystej ( $HC_3N$ ), otrzymana eksperymentalnie, wynosi ok.  $10\text{ km/mol}$  [Uyemura i Maeda 1974 oraz Uyemura i wsp. 1982]). Trzeba zarazem pamiętać,

że w matrycy produkowane są jedynie niewielkie ilości  $C_6N_2$ . Ilości owe tym nie mniej całkowicie wystarczają, by cząsteczkę wykryć i badać za pomocą spektroskopii emisyjnej.

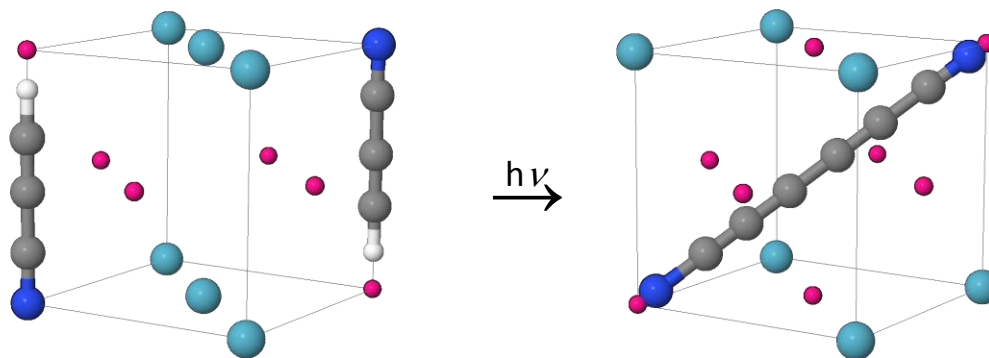
We wcześniejszych, niepublikowanych doświadczeniach Kołosa, Crépin i wsp. nie zaobserwowano jednoznacznej zależności intensywności pojawiającej się emisji (obecnie zidentyfikowanej jako pochodzącej od  $C_6N_2$ ) od koncentracji  $HC_3N$  w matrycach. Bazując jednak na wspomnianym wcześniej zjawisku nasycania się intensywności luminescencji (Rys. 41) można przyjąć, że w wyjściowej próbce istnieje ograniczona liczba przypadków szczególnej wzajemnej konfiguracji cząsteczek prekursora, ułatwiającej tworzenie  $C_6N_2$ . W tym kontekście warto rozważyć możliwe wzajemne położenia sąsiadujących cząsteczek oraz ewentualny związek tych konfiguracji z częściowo poznaną (Rozdz. 3.2) strukturą dimerów  $HC_3N$ .

Odnoszące się do fazy gazowej obliczenia Karpfena [1999] (MP2 w bazie Huzinaga  $7s5p/4s$  z funkcjami  $d$  dla C i N oraz  $p$  na H), a także moje własne przewidywania teoretyczne (MP2/aug-cc-pVTZ, Rozdział 3.1)], wskazują, że trwałe dimery mogą występować zarówno w postaci antyrównoległej jak i liniowej (patrz Rozdział 3.1, Rys. 37).

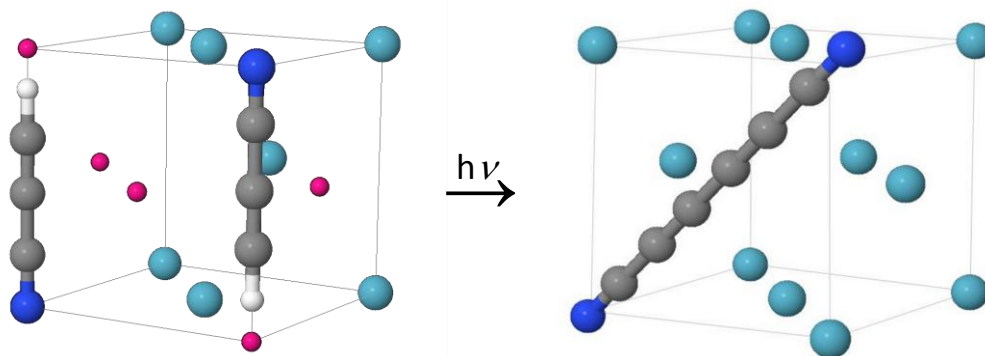
Założenie antyrównoległego ułożenia cząsteczek prekursora w matrycy może być również sugerowane przez dane krystalograficzne opublikowane dla stałego  $HC_3N$  [Uyemura i Maeda 1974].  $HC_3N$  układa się w kryształy w antyrównoległe, periodycznie przesunięte względem siebie łańcuchy z cząsteczkami zorientowanymi „głową do ogona” (Rys. 8).

Rozsądne, przy obecnym stanie wiedzy, wydaje się postawienie hipotezy – wymagającej w przyszłości weryfikacji i/lub uściślenia – że limitowana liczba sąsiadujących par cząsteczek  $HC_3N$  przyjmowałyby w kryształach gazu szlachetnego pozycję jakościowo podobną do tej z Rys. 50. Lewa strona rysunku przedstawia przykładowe, możliwe do wyobrażenia usytuowanie dwóch molekuł gościa w strukturze regularnej ściennie centrowanej (ang. *face-centered cubic*; FCC) sieci krystalicznej gazu szlachetnego, prawa zaś – produkt reakcji fotochemicznej. Schemat ten traktuję wyłącznie jako punkt wyjściowy dla planowanych obliczeń metodami dynamiki molekularnej. Obliczenia, odniesione do reprezentatywnie dużego fragmentu sieci krystalicznej, powinny umożliwić zgłębienie zagadnienia syntezy  $C_6N_2$  w matrycy – wraz z ilościową oceną znaczenia poszczególnych konfiguracji gość-gospodarz. Przypuszczalnie dadzą też szansę wytłumaczenia natury rozmaitych mikrootoczeń izolowanych cząsteczek substratu i produktu, manifestujących się obserwowanymi rozszczepieniami lub poszerzeniami pasm spektralnych.





Rys. 50. Jedna z konfiguracji sąsiadujących cząsteczek  $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycy Kr, która mogłaby promować fotolityczną syntezę  $\text{C}_6\text{N}_2$ . Rozmiary zobrazowanych atomów odpowiadają, dla polepszenia przejrzystości rysunku, jedynie 20% odpowiednich promieni van der Waalsa; amarantowe punkty zaznaczają wakancje sieci krystalicznej Kr. Krawędź uwidocznionej komórki elementarnej ma długość 5,7 Å.

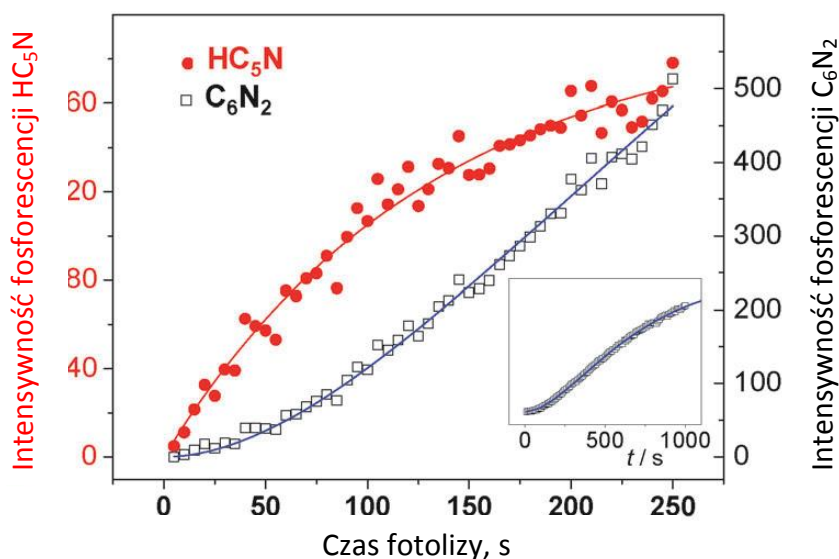


Rys. 51. Alternatywna względem Rys. 50 konfiguracja sąsiadujących cząsteczek  $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycy Kr, wraz z hipotetyczną konfiguracją otrzymanej z nich cząsteczki  $\text{C}_6\text{N}_2$ . Oznaczenia jak na Rys. 50.

Pewne dodatkowe wnioski można jednak wysnuć z rozważań wstępnych, czysto jakościowych. Rys. 51 ilustruje np. próbę sprawdzenia możliwości uzyskania  $\text{C}_6\text{N}_2$  z cząsteczek  $\text{HC}_3\text{N}$  usytuowanych wzajemnie antyrównolegle, lecz zajmujących sąsiadujące krawędzie komórki elementarnej. Rysunek sugeruje, że realizacja takiego procesu nie byłaby możliwa bez znacznej deformacji struktury Kr w otoczeniu substratów. W tym kontekście warto podkreślić, że atom H i rodnik  $\text{C}_3\text{N}$  powstałe po dysocjacji  $\text{HC}_3\text{N}$  w wyniku fotolizy 193 nm posiadają znaczący nadmiar energii (próg dysocjacji H- $\text{C}_3\text{N}$  został eksperymentalnie oszacowany na 119 kcal/mol (240 nm) [Clarke i Ferris 1995]). Fotoliza 193 nm (148 kcal/mol) może więc pozostawić fotoprodukty z łącznym nadmiarem energii ok. 29 kcal/mol. Ciepło to, przekazane sieci krystalicznej, powinno lokalnie zmniejszać sztywności matrycy oraz zwiększać współczynniki dyfuzji izolowanych w niej molekuł i atomów – co mogłoby zwiększać szanse realizacji przegrupowań mniej korzystnych, np. takich, jak przedstawione na Rys. 51.

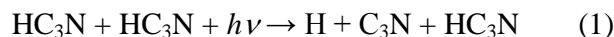
W swoich doświadczeniach dotyczących fotolizy gazowego  $\text{HC}_3\text{N}$  promieniowaniem 193 nm, Seki i wsp. [1996] również obserwowali (za pośrednictwem spektrometrii mas) tworzenie  $\text{C}_6\text{N}_2$ . Autorzy zaproponowali dwie ścieżki powstawania tego związku w fazie gazowej, obie inicjowane przez oderwanie atomu H od  $\text{HC}_3\text{N}$  z wytworzeniem  $\text{C}_3\text{N}$ .

W pierwszej z nich, dwa rodniki  $C_3N$  bezpośrednio tworzą cząsteczkę  $C_6N_2$ . Druga ścieżka zakłada, że powstający w pierwszym etapie rodnik  $C_3N$ , spotykając się z molekułą macierzystą ( $HC_3N$ ), tworzy produkt przejściowy  $HC_6N_2$ , który w następstwie spontanicznego (preferowanego termodynamicznie) odłączenia wodoru daje  $C_6N_2$ . Autorzy sugerują, że  $C_6N_2$  powstaje raczej z substratów znajdujących się w podstawowych stanach elektronowych, niż w stanach wzbudzonych. Wskazują przy tym drugą ścieżkę reakcji jako bardziej prawdopodobną. Powyższe rozważania nie są oczywiście łatwo przekładalne na środowisko zestalonego gazu szlachetnego. Bardziej skuteczny w matrycach byłby jednak przypuszczalnie mechanizm drugi, który nie wymaga wstępnego przekształcenia dwóch sąsiadujących cząsteczek  $HC_3N$  w rodniki, lecz dopuszcza reakcję pojedynczego rodnika z korzystnie zorientowaną cząsteczką prekursora. Tezę tę popierają uzyskane kinetyki narastania luminescencji (Rys. 52).



**Rys. 52.** Zmiany intensywności pasm 0-0 fosforescencji  $C_6N_2$  (kwadraty) oraz  $HC_5N$  (okręgi) w trakcie fotolizy (193 nm) cyanoacetyleny. Wstawka ilustruje ewolucję fosforescencji  $C_6N_2$  w dłuższej skali czasu. Tworzeniu  $HC_5N$  poświęcony jest Rozdział 3.2.1.3. (Reproduced from [Crépin i wsp. 2011] by permission of The Royal Society of Chemistry).

W pracy Crépin i wsp. [2011] zaproponowaliśmy prosty model wyjaśniający obserwowane przebiegi kinetyczne. Zakładając, że w początkowej fazie fotolizy (Rys. 52) wpływ czynników wtórnych, tj. absorpcji promieniowania przez produkty fotolizy oraz ich możliwej fotodestrukcji, jest zanedbywalny, można założyć powstawanie cząsteczki  $C_6N_2$  w wyniku następujących po sobie procesów absorpcji promieniowania, zapisanych symbolicznie jako:



Oba prowadzą, formalnie, do powstania rodnika  $C_3N$ . Drugi proces oznacza ponadto utworzenie  $C_6N_2$  z sąsiadujących rodników. Przyjmując tę kinetykę, intensywność luminescencji (proporcjonalną do stężenia  $C_6N_2$  w matrycy) można opisać wzorem:

$$I_{C_6N_2}(t) = A[1 - (1 + kt) \exp(-kt)] \quad (3),$$

gdzie  $A$  odpowiada intensywności maksymalnej, czyli nasyceniowej. Przyjęto, że szybkości obu procesów determinowane są przez jedną stałą  $k$ . Linia ciągła na Rys. 52 odpowiada

zapropionowanej wyżej kinetyce – zgodność z przebiegiem rzeczywistym jest bardzo dobra zarówno na początku jak i pod koniec fotolizy. Wynika stąd, między innymi, że wspomniane wcześniej procesy wtórnej fotolizy mają prawdopodobnie (przynajmniej na początku procesu) niewielkie znaczenie.

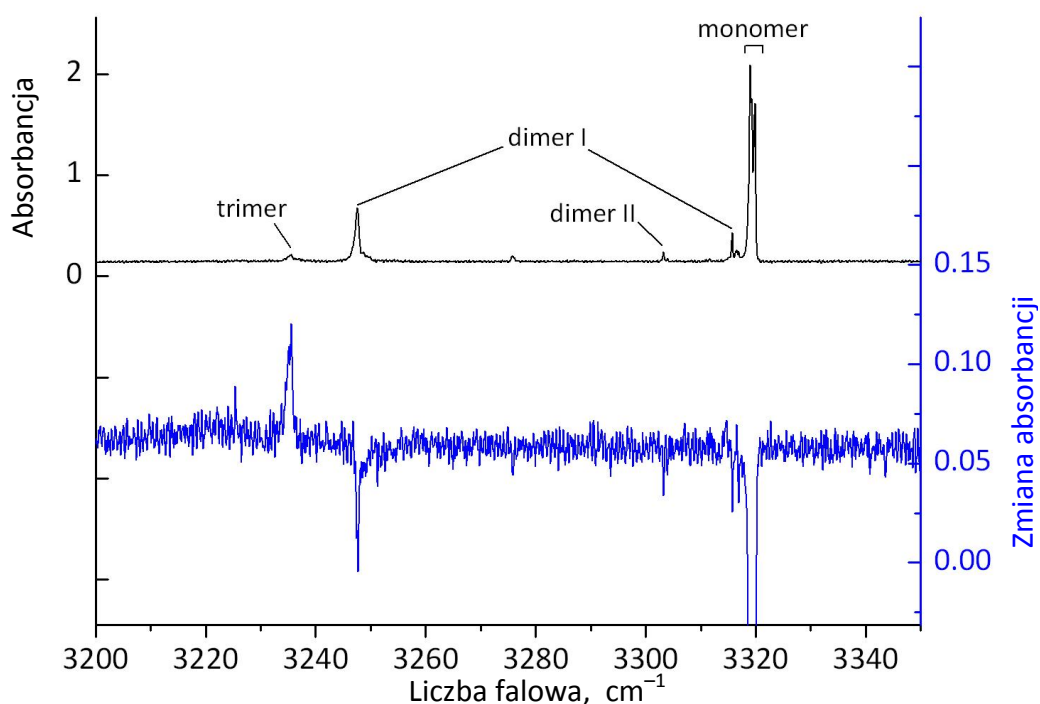
Założenie kluczowej roli rodników  $C_3N$  w tworzeniu  $C_6N_2$  zostało potwierdzone również w doświadczeniach matrycowych (CWRD) z dwucyjanoacetylenem ( $C_4N_2$ ) jako prekursorem (Rozdział 3.4.2). Pojawiająca się wówczas emisja  $C_6N_2$  była słaba – wskazując, zgodnie z oczekiwaniami, na trudniejsze tworzenie pary  $C_3N + CN$  niż  $C_3N + H$ . W kontekście dyskutowanych doświadczeń należy też pamiętać o badaniach Coupeaud i wsp. [2006] wskazujących na rodnikowy charakter fotochemicznych procesów tworzenia cyjanodwuacetyleny z kompleksów  $HC_3N$  i acetyleny oraz z  $C_4N_2$  i acetyleny w matrycach argonowych (patrz również Rozdział 3.3.2.5).

Po temperaturowym odprężeniu matrycy jedno z pasm mikrotoczeń  $C_6N_2$  zmniejszało intensywność (por. Rys. 43) na rzecz drugiego (zwanego dalej „głównym”) związanego niewątpliwie z energetycznie korzystniejszym wbudowaniem cząsteczki w sieć krystaliczną. Warto zauważyć, że w eksperymentach z rozładowaniem CWRD obserwowałem przede wszystkim pasma główne  $C_6N_2$ , podczas gdy pasma mikrotoczeń pobocznych były znacznie słabsze, jeżeli w ogóle możliwe do wykrycia. Wynika to zapewne z faktu, że temperatura okienka depozycyjnego jest w trakcie trwania rozładowań elektrycznych CWRD nieco wyższa niż w standardowych eksperymentach matrycowych – co może dawać rezultaty przypominające odprężanie próbki. Niezależnie trzeba pamiętać, że technika CWRD, której skuteczność zasada się głównie na fotolizowaniu zestalonego materiału rezonansowym promieniowaniem wzbudzonego gazu szlachetnego – dopuszcza możliwość zachodzenia reakcji w fazie gazowej, tuż przed wymrożeniem na zimnym okienku (Rozdział 2.4). Należy więc zachować ostrożność przy interpretowaniu wyników doświadczeń CWRD z odwoływaniem się wyłącznie do reakcji *in situ*, w matrycy.

Innym ciekawym zagadnieniem jest możliwość tworzenia  $C_3NC_3N$  – izomeru  $C_6N_2$ , który również mógłby powstać z połączenia bliźniaczych rodników, zwłaszcza przy założeniu występowania liniowych dimerów  $HC_3N$  (patrz Rozdział 3.1 oraz Rys. 37). Izomer ten nie został dotąd wykryty; Kołos i Grabowski [2000] przewidują dla niego (obliczenia metodą MP2) energię około 74 kcal/mol wyższą niż dla  $C_6N_2$ . Proces tworzenia związku nieco podobnego,  $C_3NCN$  (z prekursora  $C_4N_2$ ) był już obserwowany za pośrednictwem spektroskopii w podczerwieni przez Guennoun i wsp. [2003] ( $C_3NCN$  to również cząsteczka stosunkowo wysokoenergetyczna: 58 kcal/mol względem swego prekursora –  $C_4N_2$  [Kołos 2002]).

Struktury *n*-merów  $HC_3N$  typu „głowa do ogona”, zarówno cykliczne jak i liniowe, były obserwowane w fazie gazowej [Yang i wsp. 1995] oraz w nanokropelkach helowych [Nauta i wsp. 1999] (patrz Rozdział 3.1). Stabilne struktury tego typu zostały również przewidziane metodami chemii kwantowej [Karpfen 1998]. Wydaje się, że podobnych ułożeń cząsteczek można oczekiwać dla dimerów w matrycach niskotemperaturowych. Intuicyjnie, liniowe dimery wydają się być najbardziej oczywistym źródłem  $C_3NC_3N$ . Przewidywana intensywność absorpcji IR najsilniejszego pasma  $C_3NC_3N$ , ok. 2200 km/mol ( $\nu_1 = 2388 \text{ cm}^{-1}$ ; [Kołos i Grabowski 2000]), jest blisko 40-krotnie wyższa niż najintensywniejszego przejścia

$\text{HC}_3\text{N}$  ( $\nu_1$ ) oraz ok. 4-krotnie wyższa od najsilniejszego przejścia dla liniowego dimeru  $\text{HC}_3\text{N}$  (wg obliczeń zamieszczonych w Rozdziale 3.1, Tabela 10). Obserwowana intensywność pasm absorpcji IR dimerów  $\text{HC}_3\text{N}$  w Ar i Kr (lub pasm uznawanych za należące do większych agregatów  $\text{HC}_3\text{N}$ , objawiających się w widmach jako „skrzydła” pasm cząsteczek izolowanych) nie ulegała jednak znacznemu spadkowi w wyniku fotolizy. Nie pojawiały się jednocześnie pasma absorpcji IR  $\text{C}_6\text{N}_2$  (wykrywanego wyłącznie czułą metodą luminescencyjną). Nieco odmienną sytuację zaobserwowałem w przypadku matryc z parawodoru, gdzie fotoliza 193 nm prowadziła do ok. dwukrotnego spadku intensywności pasm przypisanych liniowym dimerom  $\text{HC}_3\text{N}$  typu „głowa do ogona” (Rys. 53, por. Rys. 39, zagadnienie dimerów  $\text{HC}_3\text{N}$  dyskutowane jest szerzej w Rozdziale 3.1).



**Rys. 53.** Widmo absorpcji IR cyanoacetyleny w  $p\text{-H}_2$  (na górze) oraz widmo różnicowe obrazujące zmiany tej absorpcji w obrębie drgania C–H, wywołane fotolizą 193 nm (por. Rozdział 3.1, Rys. 39).

Fosforescencja tworzonego  $\text{C}_6\text{N}_2$  była jednak w  $p\text{-H}_2$  słaba. Trudno więc obecnie jednoznacznie wiązać zaobserwowany spadek liczby dimerów z tworzeniem  $\text{C}_6\text{N}_2$  (lub, ogólniej, dłuższych łańcuchów acetylenowych) w  $p\text{-H}_2$ , zwłaszcza, że jednocześnie mogą zachodzić reakcje konkurencyjne – których śladem jest choćby znaczący wzrost pasma przypisywanego obecnie trimerowi  $\text{HC}_3\text{N}$  w  $p\text{-H}_2$  (patrz Rys. 53 i por. 38, Rozdział 3.1).

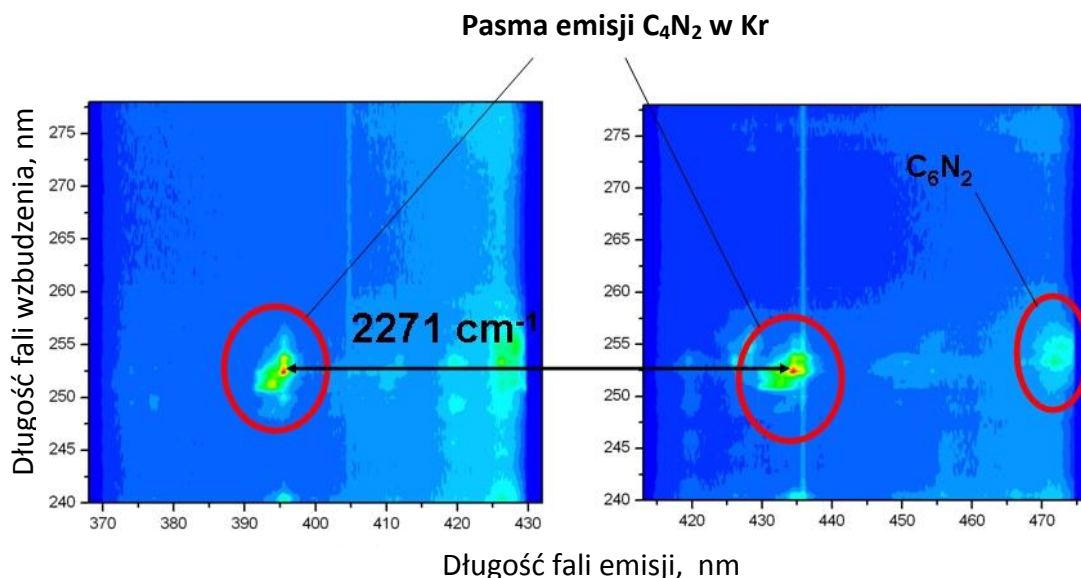
Biorąc pod uwagę wspomnianą intensywność absorpcji IR  $\text{C}_3\text{NC}_3\text{N}$  (3 rzędy wielkości wyższą niż dla  $\text{C}_6\text{N}_2$ ), wydaje się, że ten produkt mógłby być wykrywalny w matrycach  $p\text{-H}_2$ , jeżeli jego produkcja z dimerów zachodziłaby w sposób efektywny. Brak takiej obserwacji może wskazywać na istotność bariery energetycznej tworzenia  $\text{C}_3\text{NC}_3\text{N}$  i/lub na duże znaczenie konkurencyjnych reakcji fotochemicznych prowadzących do rozkładu dimerów. Jednocześnie, nieznanne pozostają ewentualne właściwości luminescencyjne  $\text{C}_3\text{NC}_3\text{N}$ .

Podobnie jak dla zrozumienia procesów tworzenia  $C_6N_2$  w matrycach niskotemperaturowych, również w przypadku  $C_3NC_3N$  powinny być pomocne obliczenia metodami dynamiki molekularnej.

### 3.2.1.2. $C_4N_2$

Inną emisją o znacznej intensywności, która pojawia się, obok luminescencji  $C_6N_2$ , w matrycach  $HC_3N:Rg$  poddanych fotolizie impulsami lasera ekscimerowego ArF (193 nm), jest fosforescencja  $C_4N_2$ . Dla matryc fotolizowanych promieniowaniem 248 nm (laser KrF) emisja  $C_4N_2$  była jedyną obserwowaną (zauważyli ją Kołos i Crépin, krótko przed podjęciem przeze mnie opisywanych tu doświadczeń). Laser ekscimerowy spełniał podwójną rolę, powodując zarówno dysocjację cząsteczki prekursora, jak i wzbudzenie elektronowe produktu. Również w moich doświadczeniach z depozycją  $HC_3N:Kr$  z rozładowaniem CWRD,  $C_4N_2$  okazał się jednym z najbardziej istotnych emiterów<sup>‡</sup>.

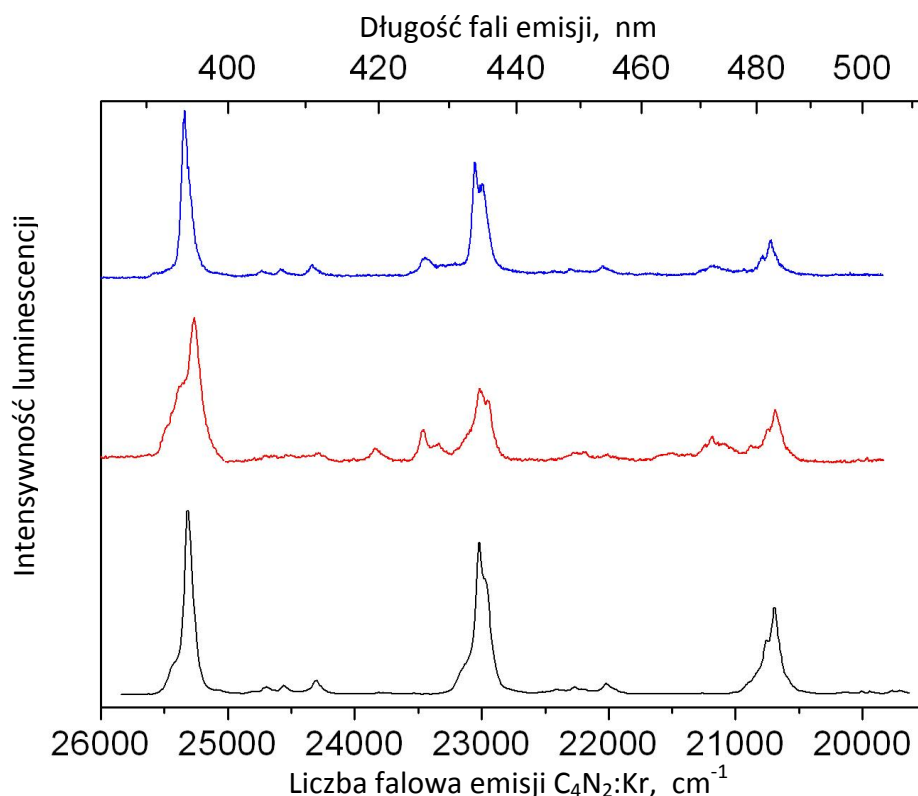
Wstępna identyfikacja fosforescencji  $C_4N_2$  nie była trudna. W fotolizowanej matrycy  $HC_3N:Kr$ , charakteryzowała ją progresja wibronowa o odstępach ok.  $2271\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 54), co porównano z prawie identycznym widmem otrzymanym przez Smith i wsp. [1993] dla czystej substancji w matrycy Ar (przedstawionym na Rys. 15 w Rozdziale 1.2, szczegółowe dane spektralne dotyczące  $C_4N_2$  w matrycach niskotemperaturowych zgromadzone są w Tabelach 43 i 44 w Rozdziale 3.4.1.).



**Rys. 54.** Mapa wzbudzenie-emisja dla produktów rozładowania CWRD w mieszaninie  $HC_3N:Kr$ . Widoczne intensywne pasma  $C_4N_2$  oraz  $C_6N_2$ . Pomiary wykonane w ramach współpracy z LPPM CNRS.

<sup>‡</sup> Wkład tej pracy doktorskiej w rozszerzenie wiedzy o spektroskopii  $C_4N_2$  zamieszczono w Rozdziale 3.4.1.

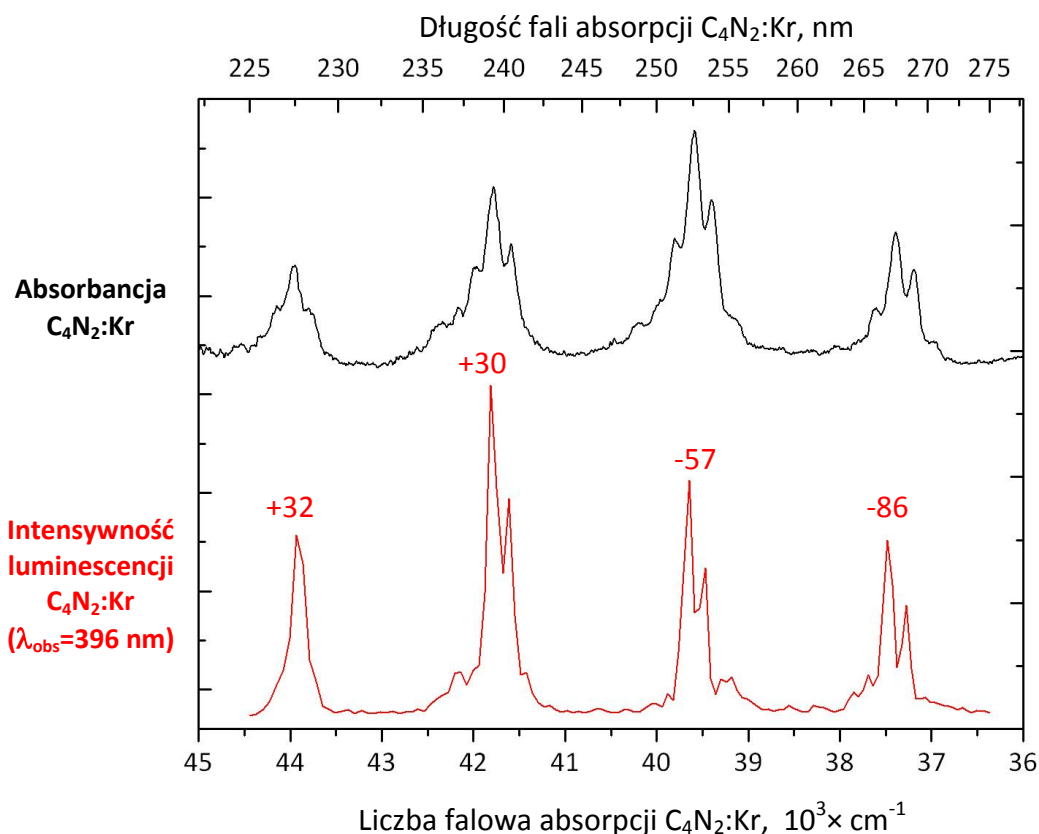
Następnie porównałem dane pochodzące z matrycy jednego rodzaju, tj. Kr. Rys. 55 przedstawia zestawienie widm emisji  $C_4N_2$  w kryptonie, dla związku uzyskanego różnymi sposobami.



**Rys. 55. Widma fosforescencji  $C_4N_2$  w Kr:** linia czarna – czysty związek uzyskany na drodze syntezy organicznej ( $\lambda_{wzb} = 256$  i  $266$  nm); linia czerwona – związek powstały w doświadczeniu z rozładowaniem CWRD przez mieszaninę gazową  $HC_3N:Kr$  ( $\lambda_{wzb} = 252$  nm); linia niebieska – związek uzyskany na drodze fotolizy matrycy  $HC_3N:Kr$  laserem  $193$  nm ( $\lambda_{wzb}=270$  nm, niepublikowane pomiary Crépin i Kołosa).

Otrzymane widma wzbudzenia fosforescencji (Rys. 56) wykazały bardzo dobrą zgodność z widmem absorpcji czystego (preparatywnie syntetyzowanego)  $C_4N_2$  w matrycy Kr. Obecność  $C_4N_2$  w matrycach  $HC_3N:Kr$  poddanych fotolizie oraz deponowanych z CWRD została w ten sposób ostatecznie potwierdzona. Zaobserwowane wzajemne przesunięcia widm wzbudzenia i absorpcji, wymagają jednak komentarza. Najbardziej intensywne pasma wzbudzenia fosforescencji  $C_4N_2$  powstałego w doświadczeniu typ CWRD Rys. 56, (kolor czerwony) były przesunięte od ok.  $-90$  do  $+30$   $cm^{-1}$  względem odpowiednich pasm absorpcji czystego  $C_4N_2$  w matrycy Kr. Są to wielkości porównywalne z odstępem sąsiadujących punktów pomiarowych dla widma wzbudzenia fosforescencji – odpowiednio  $\sim 70$   $cm^{-1}$  w okolicach  $230$  nm oraz  $\sim 50$   $cm^{-1}$  w okolicach  $270$  nm. Innym źródłem drobnych błędów mogą być niedokładności kalibracji długości fali lasera wzbudzającego fosforescencję. Niezależnie jednak należy pamiętać, że cząsteczki  $C_4N_2$  tworzone w trakcie fotolizy  $HC_3N$  znajdują się prawdopodobnie w nieco innych mikrootoczeniach, niż cząsteczki pułapkowane po wymrożeniu mieszaniny czystego  $C_4N_2$  z Kr, co może mieć niewielki, choć zauważalny wpływ na położenia pasm.





**Rys. 56.** Widmo wzbudzenia fosforescencji (w zestalonym Kr) cząsteczek C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> wygenerowanych w rozładowaniach CWRD z mieszaniny HC<sub>3</sub>N:Kr (czerwona linia) oraz widmo absorpcji (w Kr) czystego związku otrzymanego na drodze syntezy preparatywnej. Liczby wskazują przesunięcia wybranych pasm widma wzbudzenia fosforescencji względem odpowiadających im pasm absorpcji UV czystego związku.

Jak widać na mapie luminescencji (Rys. 54) pasma wibronowe C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ujawniają pewną specyficzną strukturę. Pojawia się ona zarówno w widmach emisji (także na Rys. 15 w Rozdziale 1.2) jak i wzbudzenia emisji. Źródłem tej struktury są właśnie różne mikrootoczenia cząsteczek produktu w matrycy HC<sub>3</sub>N:Kr/CWRD. Można jednak wyróżnić mikrootoczenie dominujące, dla którego zostało zarejestrowane widmo wzbudzenia z Rys. 56.

Specyfiką techniki CWRD, opisaną w Rozdziale 2.4 i wielokrotnie stosowanej w eksperymentach HC<sub>3</sub>N:Rg, jest spora niepowtarzalność otrzymywanego stosunku stężeń produktów. W szczególności, w niektórych doświadczeniach emisja C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> przewyższała swoją intensywnością zwykle najsilniejszą emisję C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

Przebieg kinetyczny narastania luminescencji C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (zmierzony przez C. Crépin, LPPM CNRS) okazał się jakościowo identyczny jak dla HC<sub>5</sub>N (por. Rys. 52). Monoeksponecjalny charakter przyrostu luminescencji C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (6) sugeruje prosty, jednofotonowy charakter reakcji, który można wytłumaczyć za pośrednictwem poniższego schematu, zaproponowanego dla pary odpowiednio wzajemnie zorientowanych, sąsiadujących cząsteczek HC<sub>3</sub>N:



$$I_{\text{C}_4\text{N}_2}(t) = A [1 - \exp(-kt)] \quad (6)$$

Czas życia fosforescencji  $C_4N_2$  wygenerowanego z  $HC_3N$  w matrycy Kr wynosił 34 ms. Natomiast dla  $C_4N_2$  w wymrożonej mieszaninie  $C_4N_2:Kr$  wynosił on ok. 50 ms (patrz Rozdział 3.4.1). Różnica ta może wskazywać na większe naprężenie cząsteczki utworzonej wewnątrz matrycy, a w konsekwencji – nieco silniejsze jej oddziaływanie z atomami ośrodka, zwiększające efektywność bezpromienistych dróg dezaktywacji.

Należy zauważyć, że zaproponowany schemat zakłada obrót rodnika CN „atakującego” cząsteczkę  $HC_3N$ . Należy jednak brać pod uwagę tworzenie się, obok  $C_4N_2$ , także izomerów tego związku, w szczególności cyjanoizocyjanoacetyleny  $CNC_3N$  (podobnie, w przypadku syntezy  $C_6N_2$  rozważane było powstawanie izomeru  $C_3NC_3N$ , patrz Rozdział 3.2.1.1).  $CNC_3N$  jest najtrwalszym, po dicyjanoacetylenie, związkiem o stechiometrii  $C_4N_2$ ; jego względna energia wynosi 23,7 kcal/mol (B3LYP/aug-cc-pVTZ, z uwzględnieniem energii punktu zerowego [Kołos 2002]). Z termodynamicznego punktu widzenia, powstanie  $CNC_3N$  wydaje się więc możliwe. Co więcej, w układzie dimeru  $[HC_3N \cdots HC_3N]$  z fotolitycznie rozrywanym wiązaniem węgiel-węgiel  $[HC_2CN \cdots HC_3N]$  wydaje się ono nawet bardziej prawdopodobne niż tworzenie  $C_4N_2$ . Jak dotąd nie udowodniono jednak obecności  $CNC_3N$  w eksperymentach z fotolizą lub rozładowaniem CWRD w matrycach  $HC_3N:Rg$ . Związek nie został w tych doświadczeniach wykryty na drodze badania absorpcji IR, trudne do określenia są również szanse na detekcję ewentualnej luminescencji.

Klasyczna synteza organiczna  $C_4N_2$  jest znacznie prostsza niż  $C_6N_2$ , tak więc wspomnianym już, naturalnym krokiem do lepszego poznania właściwości spektroskopowych  $C_4N_2$  w Kr były badania czystego  $C_4N_2$  w tym medium (co zostało opisane w Rozdziale 3.4.1). Kolejnym zadaniem było przeprowadzenie fotolizy  $C_4N_2:Kr$  w celu zbadania, czy otrzymany produkt obdarzony jest zdolnością do emitowania luminescencji, być może podobną do ujawnionej w eksperymentach z  $HC_3N$ . Opis tych doświadczeń znajduje się w Rozdziale 3.4.2. Obecność tego izomeru w fotolizowanych matrycach  $C_4N_2:Ar$  wykryto w widmach absorpcji IR [Smith i wsp. 1993, Guennoun i wsp. 2003] oraz w doświadczeniu  $C_4N_2:Kr/CWRD$  (patrz rozdział 3.4.2).

### 3.2.1.3. $HC_5N$

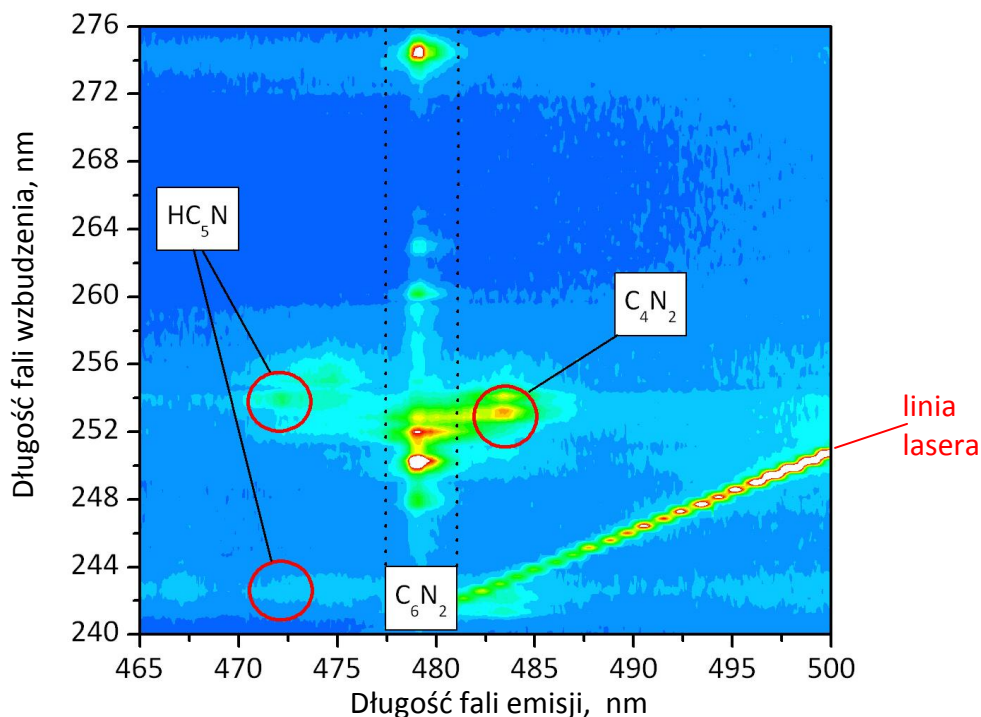
Fotochemiczna synteza  $HC_5N$  w matrycach niskotemperaturowych była obserwowana przez Coupeaud i wsp. [2006]. Związek ten, jak wykazały widma absorpcji IR, powstawał podczas naświetlania nadfioletem próżniowym mieszanin  $HC_3N$  i  $C_2H_2$  (a także  $C_4N_2$  i  $C_2H_2$ ) w zestalonym argonie.

W opisanych poniżej doświadczeniach z matrycowo izolowanym pojedynczym prekursorem ( $HC_3N$ , zarówno w eksperymentach z fotolizą laserową 193 nm jak i typu CWRD), cyjanodwuacetylen nie był wykrywalny poprzez absorpcję podczerwieni; jego identyfikacja, podobnie jak związków opisanych w poprzednich podrozdziałach, nastąpiła na drodze analizy widm luminescencji. Prowadzi to do jakościowego wniosku, że efektywność tworzenia  $HC_5N$  z samego tylko cyjanoacetyleny jest mniejsza niż z reagentów zastosowanych przez Coupeaud



i współpracowników. Spektroskopia  $\text{HC}_5\text{N}$  została szczegółowo opisana w Rozdziale 3.3.1 – i stanowi istotną część Rozprawy. Niniejszy rozdział poświęcony jest wyłącznie identyfikacji tego związku jako produktu rozładowań CWRD.

Obserwowałem zwykle trzy najbardziej intensywne pasma fosforescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  odpowiadające przejściom  $0^0_0$ ,  $2^0_1$  i  $2^0_2$ , odpowiednio w okolicach: 426 nm, 472 nm (Rys. 57) i 526 nm.

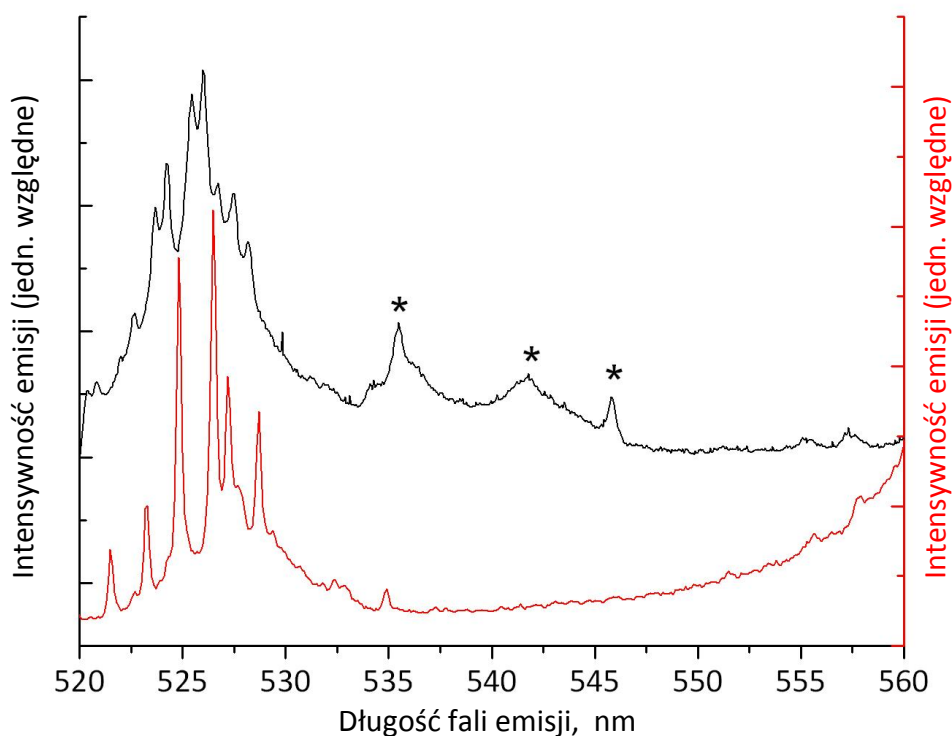


**Rys. 57.** Jedno z pasm fosforescencji  $\text{HC}_5\text{N}$ , obserwowane w matrycach  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  deponowanych z CWRD. Widoczne są również bardziej intensywne pasma innych produktów rozładowań:  $\text{C}_4\text{N}_2$  oraz  $\text{C}_6\text{N}_2$ .

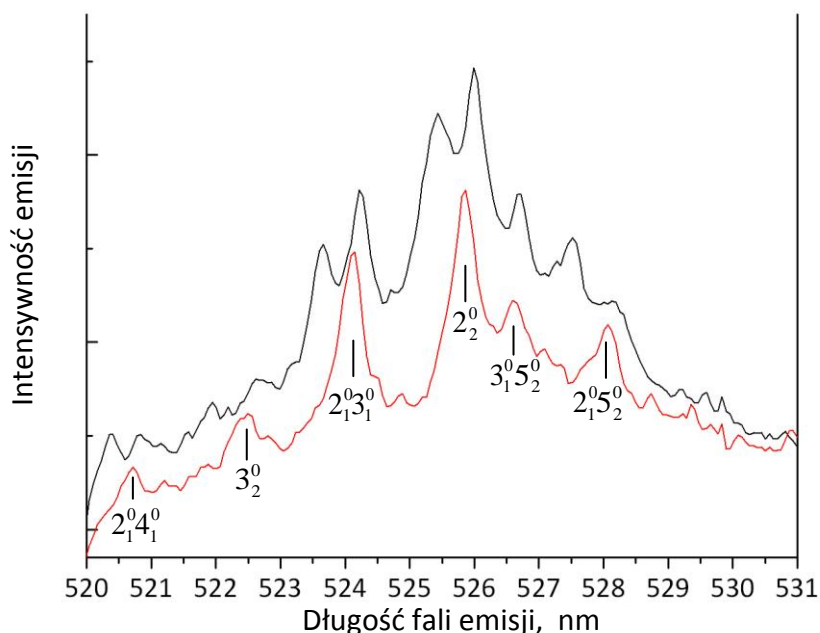
Na Rys. 58 zaprezentowano porównanie widm emisyjnych w okolicach pasma  $2^0_2$  (ok. 526 nm) dla matryc  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  z depozycją CWRD oraz matryc  $\text{Kr}$  zawierających czysty  $\text{HC}_5\text{N}$ , uzyskany na drodze preparatywnej. Górne widmo na Rys. 58 pochodzi z matrycy ( $\text{HC}_3^{14}\text{N}+\text{HC}_3^{15}\text{N}$ ): $\text{Kr}$  otrzymanej metodą CWRD. Stosunek molowy izotopologów wynosił 1:1. Dla polepszenia stosunku sygnał/szum zastosowałem uśrednienie ok. 60 widm otrzymanych po wzbudzeniu w zakresie 283,3–283,8 nm. Widoczne „dublety” pasm emisji (rozdzielone o około  $20\text{ cm}^{-1}$ ) pochodzą od cząsteczek zawierających  $^{14}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$ . Najsilniejsze pasma w widmie fosforescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  związane są z modami  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  i  $\nu_4$  (patrz Rozdział 3.3.1.2). Zaobserwowane w absorpcji IR izotopowe ( $^{14}\text{N}\rightarrow^{15}\text{N}$ ) przesunięcia częstotliwości tych modów, wynoszące w zestalonym  $\text{Ar}$  odpowiednio  $-8$ ,  $-10$  i  $-6\text{ cm}^{-1}$  (patrz Rozdział 3.3.1.1), sugerują, iż w każdym z dubletów struktury wibronowej pasmo leżące po stronie niższych energii należy do  $\text{HC}_5^{14}\text{N}$ .

Przesunięcia pasm  $\text{HC}_5^{14}\text{N}$  – powstałego (obok innych produktów) z  $\text{HC}_3\text{N}$  w  $\text{Kr}$  – względem pasm czystego  $\text{HC}_5\text{N}$  w  $\text{Kr}$  (np.  $0,5\text{ nm}$  dla pasma  $2^0_2$ ), powstają prawdopodobnie na skutek zróżnicowania mikrootoczeń  $\text{HC}_5\text{N}$ .

Rys. 59 przedstawia porównanie widm otrzymanych w doświadczeniu typu CWRD dla prekursora  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$  oraz dla mieszaniny prekursorów  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$  i  $\text{HC}_3^{15}\text{N}$ .



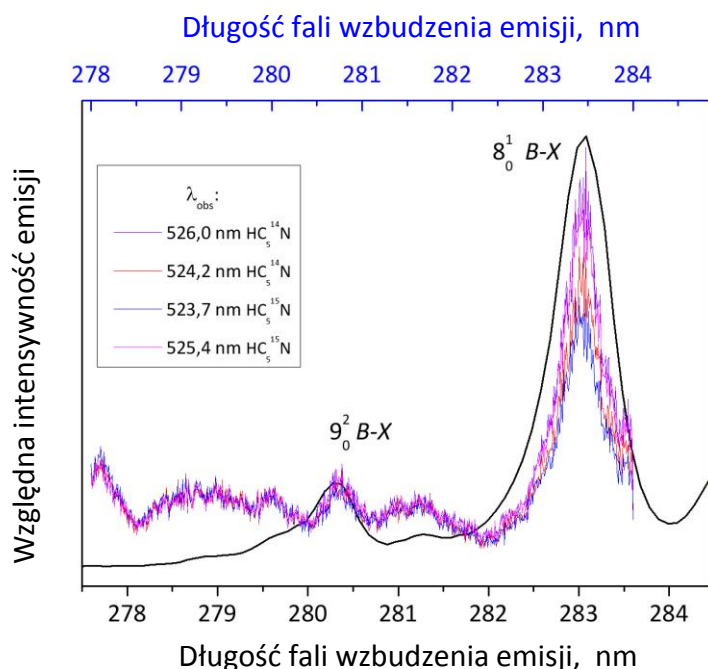
Rys. 58. Fosforescencja  $\text{HC}_5\text{N}$  powstałego podczas depozycji CWRD mieszaniny  $(\text{HC}_3^{14}\text{N}+\text{HC}_3^{15}\text{N})\text{:Kr}$  (linia czarna) oraz fosforescencja matrycy Kr zawierającej wyłącznie  $\text{HC}_5\text{N}$  (linia czerwona); gwiazdkami oznaczono pasma innych produktów powstających w wyniku rozładowań CWRD. Długość fali wzbudzenia: ok. 283 nm.



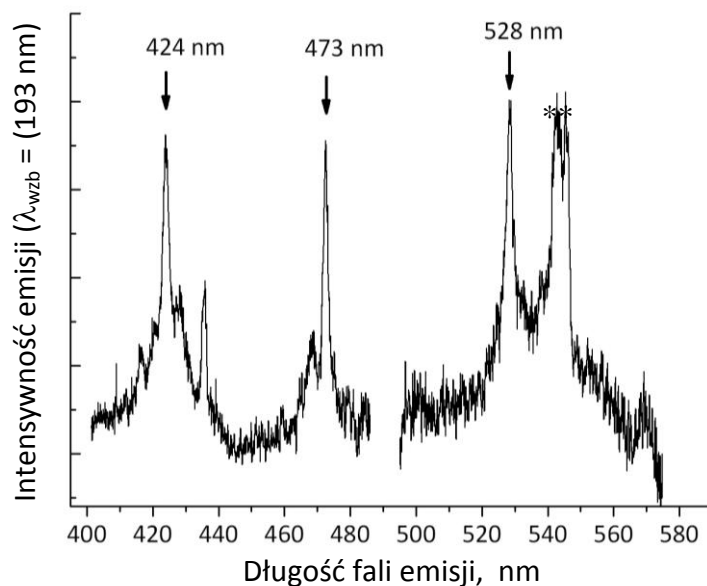
Rys. 59. Fosforescencja  $\text{HC}_5\text{N}$  powstałego w trakcie rozładowań CWRD w  $\text{HC}_3\text{N}\text{:Kr}$ . Linia czarna – mieszanina 1:1 prekursorów  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$  i  $\text{HC}_3^{15}\text{N}$ ; linia czerwona – prekursor  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$ . Przypisania pasm dokonano na podstawie analizy luminescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  zamieszczonej w Rozdziale 3.3.1.2.

Należy zaznaczyć, że widma wzbudzenia fosforescencji HC<sub>5</sub>N fotochemicznie utworzonego z HC<sub>3</sub>N w matrycach Kr dobrze zgadzały się z analogicznymi widmami czystego HC<sub>5</sub>N w Kr (Rys. 60). Ze względu na niski stosunek sygnału do szumu dla pasm wzbudzenia HC<sub>5</sub>N wygenerowanego w matrycy, nie udało się natomiast zaobserwować izotopowego rozdzielania pasm absorpcji cząsteczek HC<sub>5</sub><sup>14</sup>N i HC<sub>5</sub><sup>15</sup>N. Jakościowo najlepsze widmo wzbudzenia fosforescencji tych izotopologów (w mieszaninie 1:1) uzyskano dla pierwszego pasma systemu *B-X* (ok. 283 nm), jednak w tym przypadku, z uwagi na niewielkie wzbudzenie oscylacyjne, nie mogły wystąpić znaczące przesunięcia izotopowe. Fosforescencja HC<sub>5</sub><sup>14</sup>N w Kr (otrzymanego z prekursora HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N) była względem wspomnianego widma mieszaniny izotopowej nieznacznie (ok. 0,2 nm) przesunięta w kierunku fal krótszych. Przesunięcie to jest bliskie granicy błędów pomiarowych, dlatego trudno jest w tym wypadku skomentować wpływ, jaki miał sposób wytworzenia cząsteczki i związane z tym mikrootoczenie w matrycy. Na podstawie zaprezentowanych obserwacji wydaje się jednak, że ewentualne naprężenia cząsteczki wygenerowanej *in situ* w sztywnym środowisku nieco mniej zaburzają jej absorpcję *B-X* niż fosforescencję *a-X*.

Ciekawą obserwacją stanowi prawdopodobna detekcja HC<sub>5</sub>N powstającego na skutek naświetlania laserem 193 nm HC<sub>3</sub>N izolowanego w zestalonym parawodorze (Rys. 61). Przypisanie wydaje się dość pewne, pomimo znacznego przesunięcia matrycowego (około 2 nm). Dla potwierdzenia tej identyfikacji niezbędne będą pomiary luminescencji czystego HC<sub>5</sub>N w *p*-H<sub>2</sub>.



Rys. 60. Widma wzbudzenia HC<sub>5</sub>N w matrycach kryptonowych, linia czarna: czysty HC<sub>5</sub>N (naturalny skład izotopowy) w Kr, linie kolorowe: wąskopasmowe wzbudzenie dla czterech najbardziej intensywnych pasm z Rys. 59 (przejścia  $2^0_1 2^0_3$ ,  $2^0_2$ ,  $3^0_1 5^0_2$ ,  $2^0_1 5^0_2$ ), odpowiadających izotopologom HC<sub>5</sub><sup>14</sup>N i HC<sub>5</sub><sup>15</sup>N – utworzonym w doświadczeniu HC<sub>3</sub>N:Kr/CWRD.



**Rys. 61.** Emisja z fotolizowanych (193 nm) matryc HC<sub>3</sub>N:*p*-H<sub>2</sub> wstępnie przypisana do HC<sub>5</sub>N (strzałki). Gwiazdki wskazują pasma pochodzące od tła laboratoryjnego; pozostałe obserwowane pasma nie uzyskały dotąd wiarygodnego przypisania.

W Tabeli 16 porównane zostały dane spektralne dla fosforescencji HC<sub>5</sub>N wygenerowanego z HC<sub>3</sub>N w Kr w rozładowaniach CWRD oraz dla związku otrzymanego podczas fotolizy (193 nm) HC<sub>3</sub>N w *p*-H<sub>2</sub> – z danymi otrzymanymi dla czystego HC<sub>5</sub><sup>14</sup>N w Kr.

**Tabela 16.** Niskotemperaturowa fosforescencja HC<sub>5</sub>N otrzymanego fotochemicznie (w Kr i *p*-H<sub>2</sub>) oraz czystego związku w Kr uzyskanego poprzez preparatywną syntezę organiczną.

		Kr			<i>p</i> -H <sub>2</sub>	Przesunięcie (δν) Kr – <i>p</i> -H <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup>	Identyfikacja
Czysty HC <sub>5</sub> <sup>14</sup> N cm <sup>-1</sup> (nm)	HC <sub>5</sub> <sup>14</sup> N z HC <sub>3</sub> N (CWRD), cm <sup>-1</sup> (nm)	Różnica kolumna 2 – kolumna 1	HC <sub>5</sub> N z HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N+HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N (CWRD), cm <sup>-1</sup> (nm)		HC <sub>5</sub> <sup>14</sup> N z HC <sub>3</sub> N (fot.193 nm), cm <sup>-1</sup> (nm)		
			HC <sub>5</sub> <sup>14</sup> N	HC <sub>5</sub> <sup>15</sup> N			
23481 (425,9)	23463; 23354 (426,2; 428,2)*	-18, -127				23596 (423,8)	0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>
21417 (466,9)	21440 (466,4)	23					4 <sub>1</sub> <sup>0</sup>
21285 (469,8)	21312 (469,2)	27					3 <sub>1</sub> <sup>0</sup>
21222 (471,3)	21249; 21209 (470,6; 471,5)*	27; -13				21164 (472,5)	2 <sub>1</sub> <sup>0</sup>
20177 (495,8)	20178 (495,6)	1					4 <sub>1</sub> <sup>0</sup> 7 <sub>2</sub> <sup>0</sup> lub 7 <sub>4</sub> <sup>0</sup> 10 <sub>2</sub> <sup>0</sup> 11 <sub>2</sub> <sup>0</sup> lub 1 <sub>1</sub> <sup>0</sup>
20020 (499,5)	20033 (499,2)	13					3 <sub>1</sub> <sup>0</sup> 7 <sub>2</sub> <sup>0</sup>

Kr					$p\text{-H}_2$	Przesunięcie ( $\delta\nu$ ) Kr – $p\text{-H}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	Identyfikacja
Czysty $\text{HC}_5^{14}\text{N}$ $\text{cm}^{-1}$ (nm)	$\text{HC}_5^{14}\text{N}$ z $\text{HC}_3\text{N}$ (CWRD), $\text{cm}^{-1}$ (nm)	Różnica kolumna 2 – kolumna 1	$\text{HC}_5\text{N}$ z $\text{HC}_3^{14}\text{N} + \text{HC}_3^{15}\text{N}$ (CWRD), $\text{cm}^{-1}$ (nm)		Przesunięcie ( $\delta\nu$ ) $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ , $\text{cm}^{-1}$		
<i>kontynuacja</i>							
19952 (501,2)	19966 (500,9)	14					$2_1^0 7_2^0$
19869 (503,4)	19879 (503,1)	10					$5_2^0 7_2^0$
19175 (521,5)	19204 (520,7)	29	19200 (520,84)	19218 (520,35)	-18		$2_1^0 4_1^0$
	19161 (521,9)						?
19113 (523,3)	19139 (522,5)	26					$3_2^0$
19054 (524,8)	19078,5 (524,2)	24,5	19076 (524,21)	19096 (523,66)	-20		$2_1^0 3_1^0$
18993 (526,6)	19016 (525,9)	23	19012 (525,99)	19032 (525,44)	-20	18925 (528,4)	$2_2^0$
18968 (527,2)	18990 (526,6)	22	18985 (526,72)	–			$3_1^0 5_2^0$
18946 (527,7)	18972 (527,)	26					$2_1^0 7_2^0 8_2^0$
18914 (528,7)	18937 (528,)	23	18935 (528,13)	18957 (527,52)	-22		$2_1^0 5_2^0$
	18913 (528,7)						?
17998,6 (555,6)			18002 (555,48)	18010 (555,24)	-8		
17924 (557,9)			17933 (557,62)	17943 (557,32)	-10		

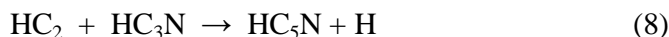
\* – podane wartości odpowiadają dwóm pasmom mikrootoczeń.

Dla związku uzyskanego w rozładowaniu CWRD, typowe przesunięcia spektralne pasm fosforescencji (w Kr) względem czystego  $\text{HC}_5\text{N}$  wynoszą  $-20$  do  $-30 \text{ cm}^{-1}$ . Przesunięcia te mogą wskazywać wyżej energetyczne, „naprężone”, ułożenie cząsteczek w matrycy, co sugeruje, że raczej nie powstają one podczas rozładowania elektrycznego, przed wymrożeniem, czyli w fazie gazowej.

Podstawowym mechanizmem tworzenia  $\text{HC}_5\text{N}$  w opisanym doświadczeniu jest więc przypuszczalnie, podobnie jak w pracach Coupeaud i wsp. [2006] poświęconych generowaniu  $\text{HC}_5\text{N}$  z mieszanin  $\text{HC}_3\text{N}$  i acetyleny, fotoliza nadfioletem próżniowym (wydajnie emitowanym przez rozładowanie CWRD; patrz Rozdział 2.4) prekursora  $\text{HC}_3\text{N}$  izolowanego w matrycy. Co ciekawe, obserwowane w Kr pasmo  $0-0$  (425,9 nm) czystego  $\text{HC}_5\text{N}$  ma dla związku otrzymanego z  $\text{HC}_3\text{N}$  techniką CWRD dwa odpowiedniki: jedno z pasm przesunięte jest batochromowo ok.  $20 \text{ cm}^{-1}$ , jednak przesunięcie drugiego, przypuszczalnie związanego ze znacznym naprężeniem, wymuszonym przez mikrootoczenie, sięga  $130 \text{ cm}^{-1}$ . Nie można również wykluczyć, że to ostatnie pasmo związane jest z najniższym energetycznym modem

zginającym, tj. odpowiada przejściu  $11^0_1$ , które zyskiwałyby intensywność po odkształceniu cząsteczki od liniowości (patrz Rozdział 3.3.1.2).

Przebieg kinetyczny narastania luminescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  pod wpływem naświetlania  $\text{HC}_3\text{N}$  promieniowaniem 193 nm (Rys. 52, równanie 6) jest jakościowo taki sam jak dla luminescencji  $\text{C}_4\text{N}_2$ . Tłumacząc fakt fotochemicznej generacji  $\text{HC}_5\text{N}$  można zaproponować, podobnie jak dla  $\text{C}_4\text{N}_2$ , kluczową rolę liniowego dimeru cząsteczek prekursora; reakcja byłaby inicjowana pojedynczym fotonem UV:



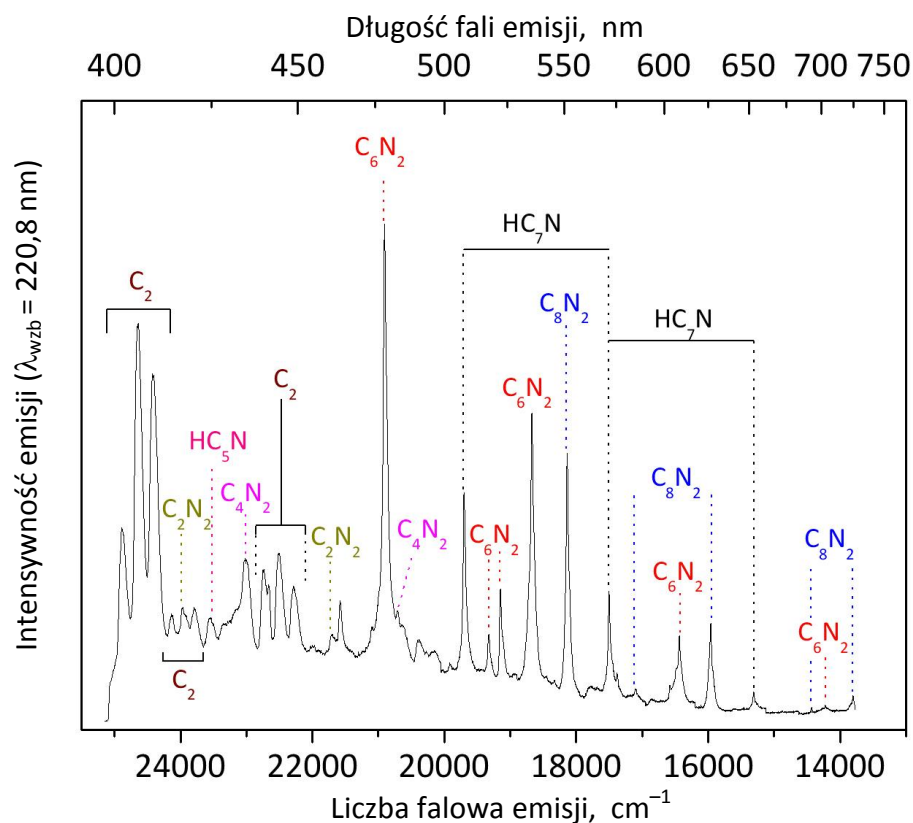
Moje pomiary prowadzą do jednoznacznej (choć jakościowej) obserwacji, że fosforescencja  $\text{HC}_5\text{N}$  otrzymywanego w matrycy kryptonowej z  $\text{HC}_3\text{N}$  jest znacznie słabsza, niż równolegle powstającego  $\text{C}_4\text{N}_2$ <sup>§</sup>. Trudniejsze tworzenie  $\text{HC}_5\text{N}$  niż  $\text{C}_4\text{N}_2$  można uzasadnić, na gruncie równań 7-8, obecnością rodnika CN, oddzielającego rodnik  $\text{C}_2\text{H}$  od sąsiadującej cząsteczki prekursora. Znaczne przesunięcia spektralne pasm  $\text{HC}_5\text{N}$ , wskazujące na naprężenia struktury wygenerowanej cząsteczki, są spójne z powyższym schematem.

#### 3.2.1.4. $\text{HC}_7\text{N}$

W odprężonej temperaturowo matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$ , uzyskanej metodą CWRD, pojawiła się – po wzbudzeniu długością fali 220,8 nm (z przestrajalnego układu laserowego, patrz Rozdział 2.2) – luminescencja, której najbardziej krótkofalowe pasmo, intensywne i wąskie, widoczne było przy 507 nm. Luminescencji tej (Rys. 62; czas życia, rzędu milisekund, nie został wówczas dokładnie zmierzony) towarzyszyły równie intensywne emisje innych produktów utrudniając klarowną identyfikację przejść o wspólnym pochodzeniu. Biorąc pod uwagę położenie pierwszego pasma można jednak było postawić hipotezę, że luminoforem jest jakiś łańcuch cyjanoacetylenowy, dłuższy niż  $\text{HC}_5\text{N}$  lub  $\text{C}_6\text{N}_2$ . Identyfikacja produktu jako cyjanotriacetyleny (inaczej: cyjanoheksatrienu, heptatriennitrylu;  $\text{HC}_7\text{N}$ ) nastąpiła dopiero po późniejszych badaniach fotolizy kompleksów  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2$  w matrycach Rg (patrz Rozdział 3.3.2.5).

---

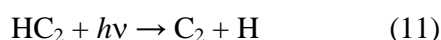
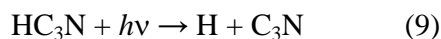
<sup>§</sup> Wydajności kwantowe fosforescencji czystych związków  $\text{C}_4\text{N}_2$  i  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycach Kr wydają się być wzajemnie podobne, ilościowe pomiary nie zostały jednak przeprowadzone.



Rys. 62. Luminescencja zarejestrowana przy wzbudzeniu laserem 220,8 nm matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$ , odprężonej temperaturowo w 35 K (produkty  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  i  $\text{C}_8\text{N}_2$  opisane są w kolejnych podrozdziałach).

Należy podkreślić, że były to doświadczenia typu CWRD; produkty w zasadzie mogły się więc tworzyć zarówno wewnątrz matrycy jak i w fazie gazowej. Tworzenie dłuższych łańcuchowych kationów cyjanopoliynów (izolowanych następnie matrycowo) w mieszaninach  $\text{HC}_3\text{N}$  z neonem, poddawanych wyładowaniom elektrycznym, było obserwowane przez Smith i wsp. [1995] ( $\text{HC}_5\text{N}^+$  i  $\text{HC}_7\text{N}^+$ ) oraz Agreitera i wsp. [1995] ( $\text{C}_6\text{N}_2^+$  i  $\text{C}_8\text{N}_2^+$ ). Detekcja  $\text{HC}_7\text{N}$  powstającego z  $\text{HC}_3\text{N}$  jest tym nie mniej dość zaskakująca. Warto zauważyć, że (w przeciwieństwie do fosforescencji  $\text{C}_6\text{N}_2$  i  $\text{C}_4\text{N}_2$ ) nie zaobserwowano  $\text{HC}_7\text{N}$  w widmie poświaty generowanej w trakcie depozycji z rozładowaniem CWRD. Wydaje się więc, że do wytworzenia  $\text{HC}_7\text{N}$  konieczne jest uprzednie odprężenie matrycy (zostało to jednoznacznie stwierdzone dla syntezy  $\text{C}_8\text{N}_2$  w tej samej próbce, patrz następny rozdział). Częsteczka tworzyła się więc najprawdopodobniej dopiero w ciele stałym.

Sugestia, że kriogeniczna synteza  $\text{HC}_7\text{N}$  wymaga podwyższonej temperatury jest spójna zarówno z wynikami doświadczeń prezentowanych w Rozdziale 3.3.2.5, jak i tych opisanych przez Coupeaud i wsp. [2006] – w których powstanie większych molekuł z przygotowanych kompleksów także wymagało uprzedniego odprężenia próbki. Biorąc pod uwagę wykryte dotychczas produkty fotolizy cyjanoacetyleny w matrycach (Rozdziały 3.2.1.1÷3), można proponować rozmaite drogi powstawania  $\text{HC}_7\text{N}$ . Jedną z nich to:





Źródłem rodników mogłaby też być wtórna fotoliza większych, wcześniej utworzonych produktów, np.:



W Tabeli 17 zamieszczono dane spektralne dla  $\text{HC}_7\text{N}$  uzyskanego z  $\text{HC}_3\text{N}$  w Kr. Należy podkreślić, że czysty cyjanotriacetylen nie został dotychczas otrzymany na drodze preparatywnej syntezy organicznej, oraz że dotyczące tej cząsteczki pomiary spektroskopowe ograniczały się do zakresu mikrofalowego (czyli widma czysto rotacyjnego) [Kirby i wsp. 1980]. Obecne doświadczenia (patrz również Rozdział 3.3.2.5, gdzie zamieszczono szerszą dyskusję spektroskopii  $\text{HC}_7\text{N}$ ) dają wgląd w spektroskopię oscylacyjną podstawowego stanu elektronowego cząsteczki.

**Tabela 17. Pasma fosforescencji  $\text{HC}_7\text{N}$  powstałego w matrycy z  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$ . Długość fali wzbudzenia 220,8 nm. Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się do częstotliwości poprzedzającego pasma.**

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Przypisanie spektralne	Względna Intensywność *
19704	507,52	<b>0</b>	$0_0$	s
17502	571,35	<b>2201,0</b>	$2_1$	m
15311	653,14	<b>2191,9</b>	$2_2$	w

\* – s = silne, m = średnie, w = słabe.

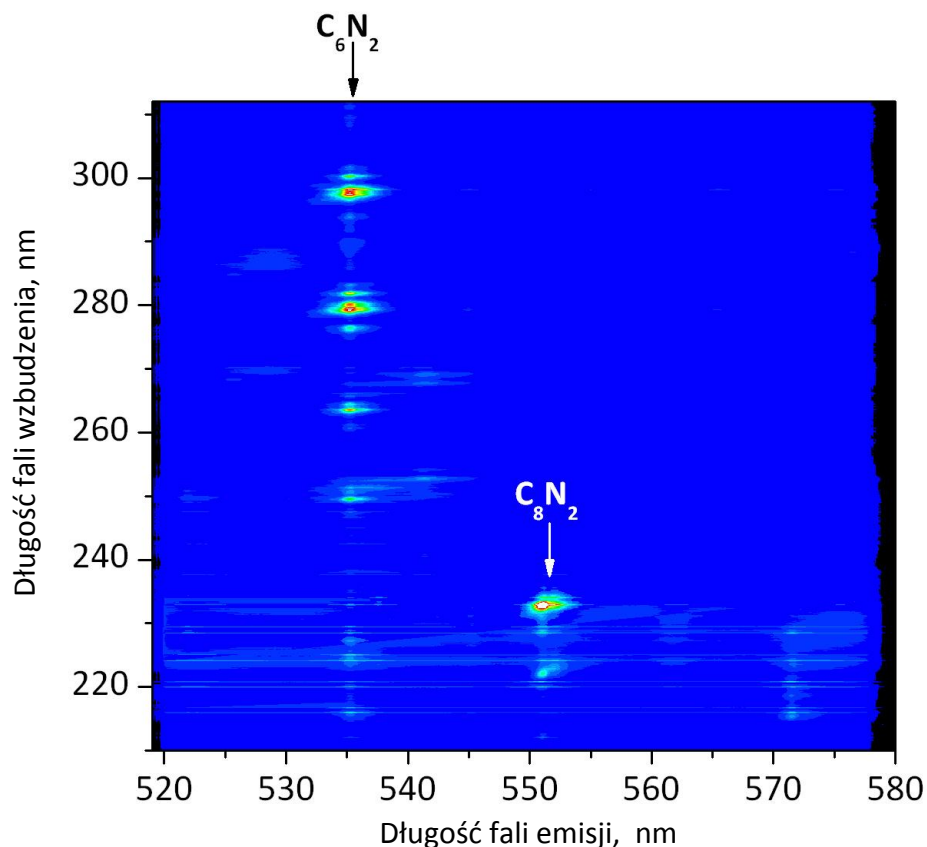
### 3.2.1.5. $\text{C}_8\text{N}_2$

W elektronowym widmie emisyjnym obserwowanym po odprężaniu temperaturowym matryc  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$  (Rys. 62) znajdowały się dodatkowe, nieznanе dotąd cechy spektralne, nieodbiegające intensywnością od silnych pasm wibronowych  $\text{C}_6\text{N}_2$  lub  $\text{C}_4\text{N}_2$ . Analiza odpowiednich dwuwymiarowych map luminescencji (Rys. 63) pozwoliła określić długość fali, przy której możliwe było selektywne wzbudzenie emisji nieznanеj cząsteczki.

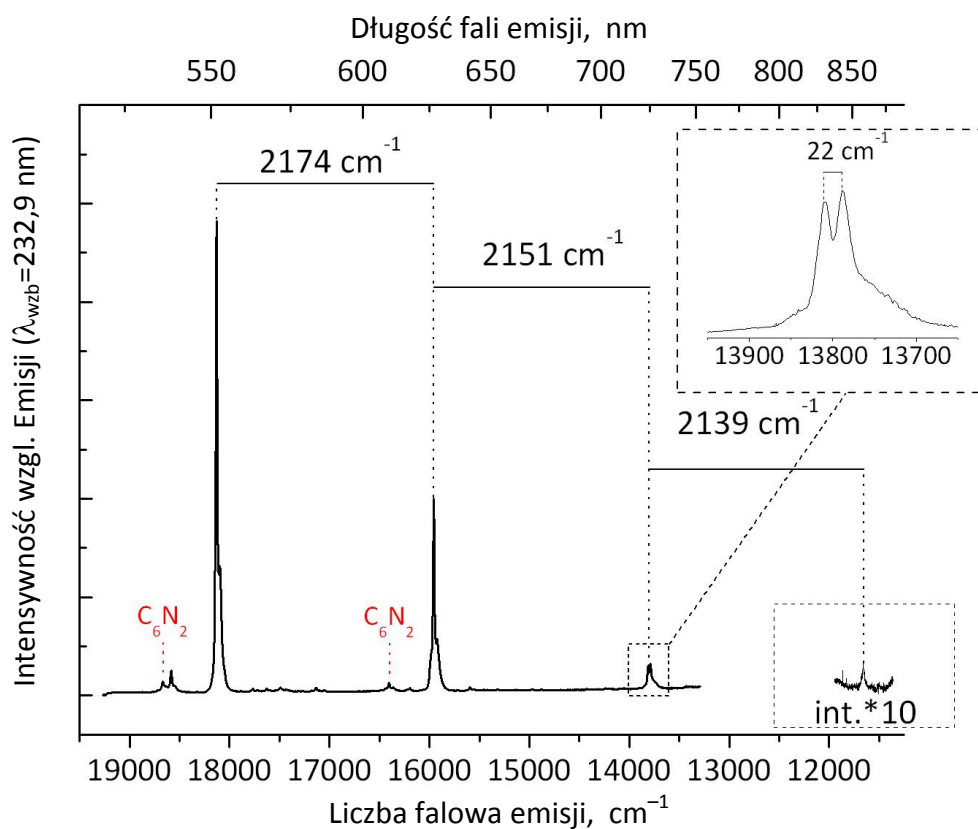
Pierwsze silne pasmo emisji znajdowało się ok. 551 nm, a najintensywniejsze pasma dzielił odstęp ok.  $2174 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 64). Oszacowany (na podstawie 3 punktów pomiarowych) czas życia luminescencji wynosił 13 ms – wskazując na wzbroniony charakter obserwowanego przejścia, czyli na fosforescencję.

Pasma cząsteczki pojawiały się z największą intensywnością po temperaturowym odprężaniu matrycy (Rys. 65).

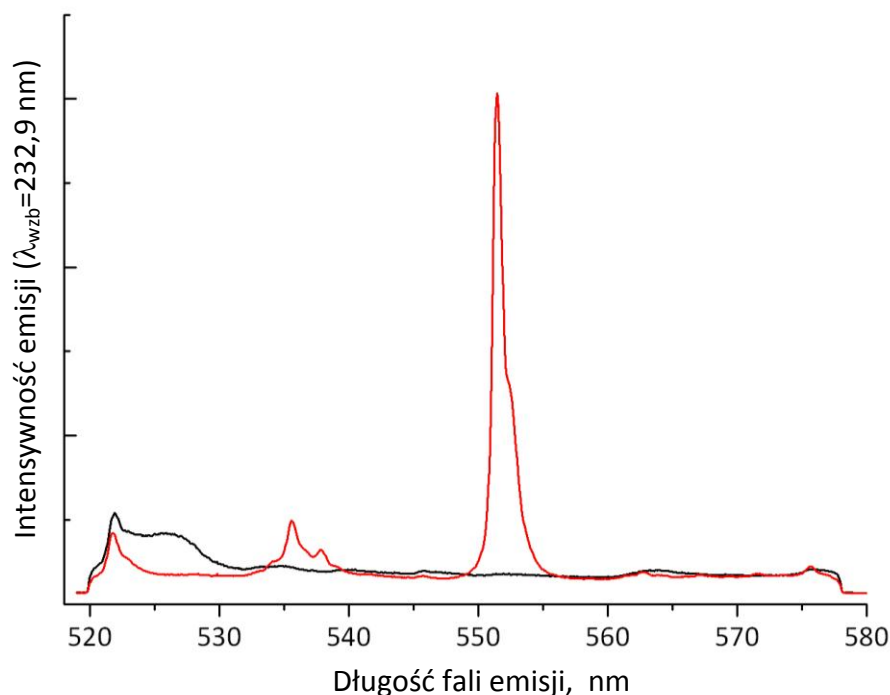




Rys. 63. Luminescencja matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$  po odprężeniu temperaturowym w 35 K.

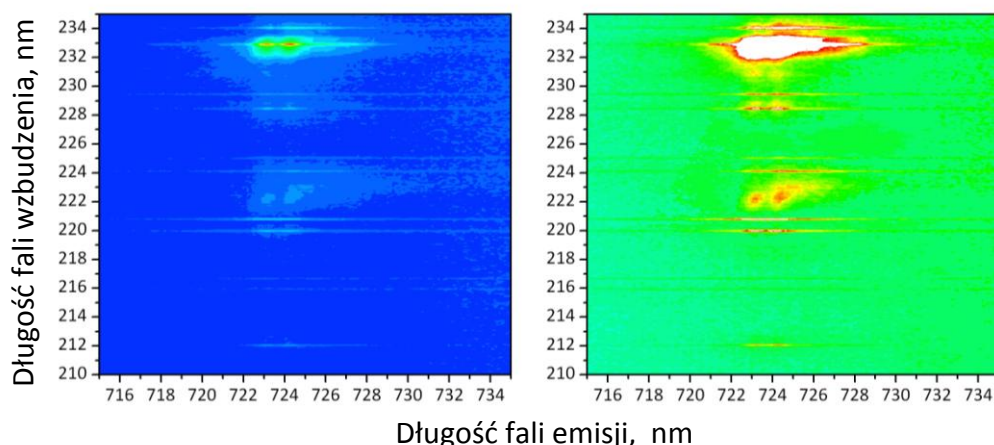


Rys. 64. Widmo emisji  $\text{C}_8\text{N}_2$  ( $\lambda_{\text{wzb}}=232,9$  nm) w matrycy  $(\text{HC}_3^{14}\text{N}+\text{HC}_3^{15}\text{N}):\text{Kr}$  (1:1:500) deponowanej z CWRD. Wskazano pasma progresji wibronowej  $\text{C}_6\text{N}_2$ , które również ulegają w tych warunkach niewielkiemu wzbudzeniu.

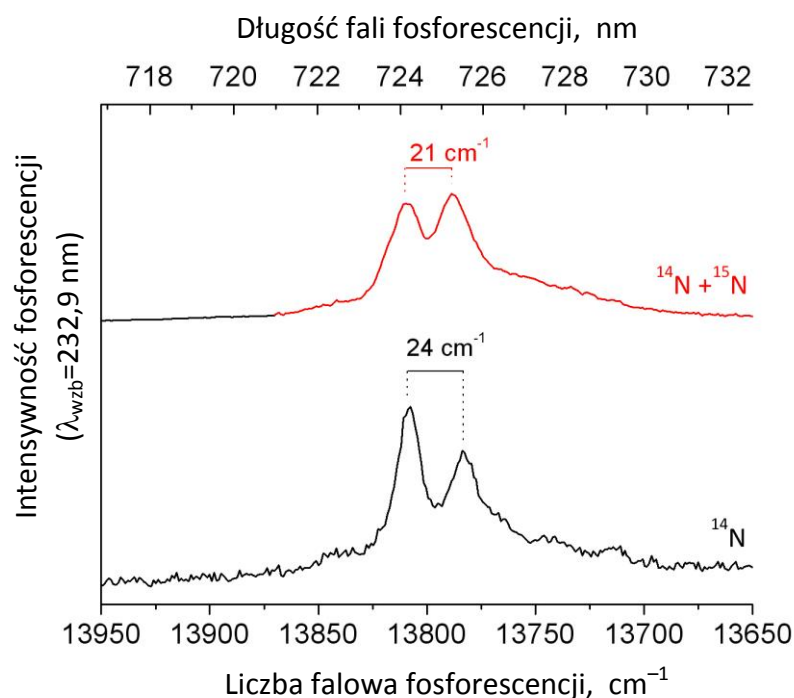


**Rys. 65.** Widmo selektywnie wzbudzonej luminescencji matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  deponowanej techniką CWRD – przed odprężeniem temperaturowym (linia czarna) oraz po odprężeniu (linia czerwona).

Widmo z Rys. 64 zostało zarejestrowane dla mieszaniny (1:1)  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$  i  $\text{HC}_3^{15}\text{N}$ . Interesującym szczegółem spektralnym jest (wyróżnione na Rys. 64) podwojenie jednego z pasm progresji głównej. Mapa wzbudzenia emisji (Rys. 66) wskazuje, że obydwa pasma wzbudzone są równocześnie, oba z nich pochodzą więc z dużym prawdopodobieństwem od tej samej cząsteczki. Kształt tego dubletu ulega zmianie, gdy prekursorem jest wyłącznie izotopolog  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$  (Rys. 67), co sugeruje, że emitująca cząsteczka zawiera w swym składzie azot. Z braku czasu eksperymentalnego nie zostały jeszcze wykonane analogiczne pomiary dla izotopologu pochodzącego jedynie od  $\text{HC}_3^{15}\text{N}$ .

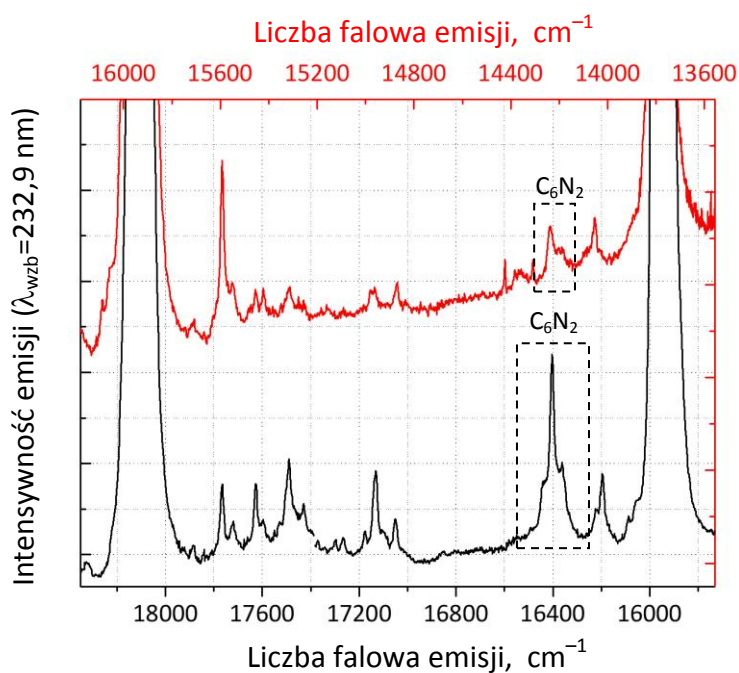


**Rys. 66.** Mapa wzbudzenie/detekcja dla podwojonego pasma ( $2^0/4^0$  – patrz tekst)  $\text{C}_8\text{N}_2$  (eksperyment  $\text{HC}_3^{14}\text{N}:\text{HC}_3^{15}\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$ ), w dwóch skalach intensywności. Ostre linie we wzbudzeniu, objawiające się tu jako poziome pasma, są artefaktami wynikającymi z rozkładu intensywności promieniowania lasera.



Rys. 67. Jedno z pasm należących do głównej progresji  $C_8N_2$ , obserwowanych w fosforescencji matrycy  $HC_3N:Kr$  deponowanej techniką CWRD. Linia czarna: prekursor  $HC_3^{14}N$ ; linia czerwona: mieszanka 1:1 prekursorów  $HC_3^{14}N$  i  $HC_3^{15}N$ .

W widmie dyskutowanej fosforescencji widać również słabsze pasma, które odtwarzają się pomiędzy pasmami progresji głównej – jak wynika z Rys. 68, z niewielkimi zmianami względnego położenia względem pasma głównej progresji, lecz (dla większości przypadków) ze znaczną zmianą intensywności. Tabela 18 zawiera zestawienie danych spektralnych przypisywanych tu  $C_8N_2$ , uzyskane dla mieszaniny  $HC_3^{14}N:HC_3^{15}N:Kr$  oraz dla  $HC_3^{14}N:Kr$ .



Rys. 68. Porównanie fragmentów widma fosforescencji przypisanego  $C_8N_2$ , odpowiadających zakresom: pomiędzy pierwszym a drugim pasmem głównej progresji wibronowej (czarne, dolne) oraz pomiędzy drugim a trzecim pasmem głównej progresji wibronowej (czerwone, górne). Linia przerywaną wyróżniono jedno z pasm głównej progresji  $C_6N_2$  (widoczny jest tu tryplet odpowiadający izotopologom  $^{14}N-^{14}N$ ,  $^{14}N-^{15}N$  oraz  $^{15}N-^{15}N$ ).

Tabela 18. Liczby falowe oraz długości fal pasm fosforescencji (wzbudzenie laserowe 232,95 nm) przypisanej dwunitrylowi C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, tworzonemu w matrycy Kr z prekursora HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N lub z mieszaniny HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N + HC<sub>3</sub><sup>15</sup>N. Oprócz pierwszego, wszystkie wymienione przejścia pochodzą najprawdopodobniej ze zrelaksowanego oscylacyjnie najniższego trypletowego poziomu elektronowego.

HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N:HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N:Kr			HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N: Kr			Przypisanie spektralne	Względna Intensywność <sup>b)</sup>	Przesunięcie izotopowe δν <sup>c)</sup> , cm <sup>-1</sup>
ν, cm <sup>-1</sup>	λ, nm	Δν <sup>a)</sup> , cm <sup>-1</sup>	ν, cm <sup>-1</sup>	λ, nm	Δν <sup>a)</sup> , cm <sup>-1</sup>			
18584	538,10	-455	18592	537,85	-457	?	mw	-2
<b>18129</b>	<b>551,60</b>	<b>0</b>	<b>18135</b>	<b>551,43</b>	<b>0</b>	<b>0<sub>0</sub></b>	<b>vs (s)</b>	<b>0</b>
18095	552,64	34				17 <sub>1</sub>		
17884	559,16	245	17897	238		16 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	w	+7
17839	560,57	290				16 <sub>1</sub> 17 <sub>3</sub>	vvw	
17764	562,94	365	17770	365		5 <sub>1</sub> lub 16 <sub>2</sub> 17 <sub>2</sub>	mw	0
17720	564,33	409	17734	401		16 <sub>2</sub>	w	+8
17626	567,34	503	17637	498		11 <sub>1</sub> ?	mw	+5
17597	568,28	532				15 <sub>1</sub> 17 <sub>2</sub> lub 14 <sub>1</sub> lub 11 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	w	
17550	569,80	579				14 <sub>1</sub> ?	vw	
17529	570,48	600				11 <sub>1</sub> 16 <sub>1</sub> ?	vvw	
17489	571,79	640	17495	640		10 <sub>1</sub>	mw	0
17429	573,76	700	17432	703		12 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub>	w	-3
17371	575,67	758	17371	764		9 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	w	-6
17296	578,17	833				9 <sub>1</sub> 13 <sub>1</sub> ?	w	
17266	579,17	863				10 <sub>1</sub> 16 <sub>1</sub> ?	w	
17234	580,25	895				5 <sub>1</sub> 11 <sub>1</sub> ?	vvw	
17205	581,23	924				5 <sub>1</sub> 14 <sub>1</sub> ? 9 <sub>1</sub> 16 <sub>1</sub> ?	vvw	
17177	582,17	952				14 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub> ?	w	
17132	583,70	997				11 <sub>1</sub> 15 <sub>1</sub> ?	mw	
17106	584,59	1023	17103	584,70	1032	4 <sub>1</sub>	vvw (w)	-9
17051	586,48	1078				11 <sub>1</sub> 14 <sub>1</sub> ? 4 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub> ?	mw	
16854	593,33	1275				9 <sub>1</sub> 11 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub> ?	vvw	
			16582	603,05	1552	?		
16221	616,48	1908				8 <sub>1</sub> 14 <sub>1</sub> ? lub 14 <sub>2</sub> 16 <sub>4</sub> ? lub 15 <sub>4</sub> ?	vw	
16197	617,40	1932				10 <sub>3</sub> ?	mw	
16087	621,62	2042				7 <sub>2</sub> ?	vw	
<b>15955</b>	<b>626,76</b>	<b>2174</b>	<b>15960</b>	<b>626,58</b>	<b>2175</b>	<b>2<sub>1</sub></b>	<b>s</b>	<b>-1</b>
15923	628,02	32				2 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	ms	
15707	636,66	248				2 <sub>1</sub> 16 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	vw	
15593	641,31	362	15596	641,20	364	5 <sub>1</sub> lub 2 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub> 17 <sub>2</sub>	mw (vw)	-2
15550	643,09	405				2 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub>	vw	
15455	647,04	500	15455	647,02	504	2 <sub>1</sub> 11 <sub>1</sub> ?	w (vww)	-4
15423	648,38	532				2 <sub>1</sub> 15 <sub>1</sub> 17 <sub>2</sub> lub 2 <sub>1</sub> 14 <sub>1</sub> lub 2 <sub>1</sub> 11 <sub>1</sub> 17 <sub>1</sub>	w	
15315	652,95	640	15311	653,14	649	2 <sub>1</sub> 10 <sub>1</sub>	w (mw)	-9
15278	654,54	677				?	vvw	
15257	655,44	698				2 <sub>1</sub> 12 <sub>1</sub> 16 <sub>2</sub>	vvw	
14980	667,56	975				?	w	

$\text{HC}_3^{14}\text{N}:\text{HC}_3^{15}\text{N}:\text{Kr}$			$\text{HC}_3^{14}\text{N}:\text{Kr}$			Przypisanie spektralne	Względna Intensywność <sup>b)</sup>	Przesunięcie izotopowe $\delta\nu^{c)}$ , $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu^{a)}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu^{a)}$ , $\text{cm}^{-1}$			
<i>kontynuacja</i>								
14963	668,32	992				$2_111_115_1?$	w	
14869	672,54	1086				$2_111_114_1?$ lub $2_14_117_1?$	w	
14424	693,29	1531	14429	693,07	1531		w (w)	0
14383	695,27	1572					vw	
14358	696,48	1597					vw	
14310	698,81	1645					vw	
14083	710,08	1872					vw	
14053	711,59	1902				$2_18_114_1?$ $2_114_216_4?$ $2_115_4?$	w	
<b>13810</b>	<b>724,11</b>	<b>2145</b>		<b>724,23</b>	<b>2152</b>	<b><math>4_2</math></b>	<b>m (m)</b>	<b>-7</b>
<b>13789</b>	<b>725,22</b>	<b>2166</b>		<b>725,50</b>	<b>2176</b>	<b><math>2_2</math></b>	<b>m (m)</b>	<b>-10</b>
13426	744,82	363				$2_25_1$ lub $2_216_217_2$	vvw	
13392	746,71	397				$2_216_2$	vvw	
<b>11656</b>	<b>857,93</b>	<b>2133</b>				<b><math>2_3</math></b>	<b>vw</b>	
11567	864,53	89					vvw	
11498	869,72	158					vvw	

a)  $\Delta\nu$  – odstęp względem intensywnego przejścia głównej progresji oznaczonego pogrubioną czcionką;

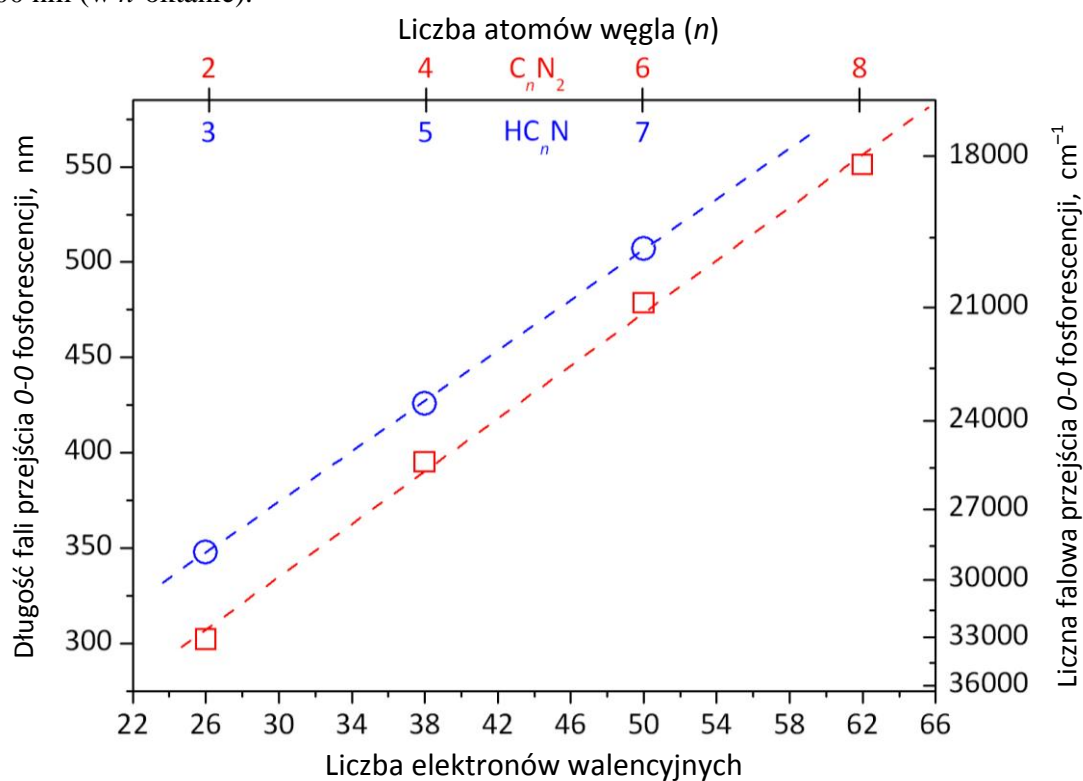
b)  $\nu =$  bardzo,  $s =$  silne,  $m =$  średnie,  $w =$  słabe; w nawiasach podano względne intensywności dla eksperymentu z jednym prekursorem,  $\text{HC}_3^{14}\text{N}$ ;

c) przesunięcie izotopowe odpowiadających sobie pasm, liczone jako  $\delta(\Delta\nu) = \Delta\nu[\text{HC}_3^{14}\text{N}] - \Delta\nu[\text{HC}_3^{14}\text{N} + \text{HC}_3^{15}\text{N}]$ .

Dla cyjanoacetylenów można stwierdzić dosyć regularne przesuwanie się pasma 0-0 fosforescencji (tam, gdzie ona występuje, czyli z wyłączeniem  $\text{HC}_3\text{N}$ ) wraz ze wzrostem długości łańcucha w kierunku niższych energii. Pierwsze intensywne pasmo rozważanej emisji występuje tutaj przy energii niższej niż odpowiednie pasma  $\text{C}_6\text{N}_2$  lub  $\text{HC}_5\text{N}$ . Jak zostało wspomniane, również odstęp głównej progresji wibronowej porównywalny jest z obserwowanym dla cząsteczek z grupy cyjanoacetylenów. Za prawdopodobne źródła nowej fosforescencji można więc było uznać  $\text{HC}_7\text{N}$  albo  $\text{C}_8\text{N}_2$ . Po niezależnej udanej identyfikacji luminescencji  $\text{HC}_7\text{N}$  (Rozdz. 3.1.1.4 oraz 3.3.2.5), najbardziej prawdopodobnym kandydatem stała się cząsteczka  $\text{C}_8\text{N}_2$ . Przy założeniu prawdziwości tej tezy, energia jej przejścia 0-0 jest niższa niż dla  $\text{HC}_7\text{N}$  (podobnie jak w ramach sąsiedniej izolektronowej pary:  $\text{HC}_5\text{N} / \text{C}_6\text{N}_2$ ). Co więcej, wykres długości fali przejścia 0-0 w funkcji liczby elektronów walencyjnych (Rys. 69), sporządzony dla cząsteczek  $\text{C}_n\text{N}_2$  o parzystym  $n$ , wskazuje liniową empiryczną zależność (podobną zależność daje się zaobserwować dla odpowiednich mononitryli). Wraz z wydłużaniem łańcucha, energia przejścia tryplet-singlet powinna asymptotycznie zbiegać do pewnej stałej wartości [Vázquez-Mayagoitia i wsp. 2006] – co odzwierciedla skala energii (liczb falowych) po prawej stronie wykresu z Rys. 69.

Stwierdzona w moich doświadczeniach długość fali wzbudzenia bliska 233 nm, odpowiadająca maksymalnej fosforescencji w Kr, pozostaje w dobrej zgodności z jednym z maksimum absorpcji elektronowej  $\text{C}_8\text{N}_2$  w heksanie – 236 nm – podanych przez Grössera

i Frischa [1993]\*\*. Również Cataldo [2004], który uzyskiwał mieszaniny dicyjanoacetylenów (w tym  $C_8N_2$ ) na drodze rozładowań elektrycznych między elektrodami grafitowymi zanurzonymi w ciekłym azocie, zaobserwował dla  $C_8N_2$  silne przejścia absorpcyjne w zakresie 280-200 nm (w  $n$ -oktanie).



**Rys. 69.** Położenie pasma 0-0 fosforescencji  $a-X$  w funkcji liczby elektronów walencyjnych (lub liczby atomów węgla) dla szeregów homologicznych  $HC_nN$  (okręgi) oraz  $C_nN_2$  (kwadraty). Punkt  $n = 3$  odpowiada anionowi  $C_3N^-$ , izolelektronowemu z niefosforyzującą cząsteczką  $HC_3N$ .

Interpretacja pasm  $C_8N_2$  zaproponowana w Tabeli 18 nie byłaby możliwa bez teoretycznego przewidzenia przejść oscylacyjnych dla podstawowego stanu elektronowego, gdyż dostępne dane eksperymentalne [Grösser i Frisch 1993] dotyczą wyłącznie trzech przejść o symetrii  $u$ . Wyniki wykonanych przeze mnie obliczeń metodą DFT zamieszczone są w Tabeli 19.

Obliczenia te wskazują na bardzo małe przesunięcia izotopowe  $^{14}N-^{15}N$  dla modu  $\nu_2$  (ok.  $1\text{ cm}^{-1}$ ), co jest zgodne z analizą głównej progresji wibronowej dla obserwowanej fosforescencji, rozpiętej, według mojej interpretacji, właśnie na tym modzie. Eksperymentalne i teoretyczne przesunięcia izotopowe pozostałych modów są wzajemnie zgodne, w granicach błędu pomiarowego; wyjątek stanowi niewielkie dodatnie przesunięcie pasma  $11^0_1$ , nie znajdujące odzwierciedlenia w obliczeniach.

\*\* Grösser i Frisch [1993] uzyskali makroskopowe ilości  $C_8N_2$ , umożliwiające ustalenie podstawowych parametrów absorpcji UV-Vis oraz IR; związek został otrzymany w formie krystalicznej, po ekstrakcji z mieszaniny substancji stałych, te ostatnie zaś stanowiły produkt wyladowań plazmowych w obecności  $C_2N_2$ , w reaktorze przeznaczonym do syntezy fulerenów.

**Tabela 19. Spektroskopia oscylacyjna C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Przewidywania teoretyczne (B3PW91/aug-cc-pVTZ) częstotliwości drgań, intensywności pasm absorpcji IR oraz aktywności ramanowskie. Podano również dane eksperymentalne wynikające z pomiarów Grössera i Frischa [1993] oraz z analizy fosforescencji.**

Mod (sym)	Obliczenia B3PW91/aug-cc-pVTZ						Eksperyment	
	Anharmoni- czne	Harmoniczne <sup>a)</sup>					HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N: Kr	HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N: HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N: Kr
	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ (C <sub>8</sub> <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ), cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ ( <sup>14</sup> NC <sub>8</sub> <sup>15</sup> N), cm <sup>-1</sup>	Int. IR, km/ mol	Akt. raman.	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>
1( $\sigma_g$ )	2312	2245	-17	-10	0	4507		
2( $\sigma_g$ )	2216	2166	0	0	0	26469	2175	-1
3( $\sigma_g$ )	2131	2079	-9	-5	0	138		
4( $\sigma_g$ )	1131	1068	-8	-4	0	35	1032	-9
5( $\sigma_g$ )	397	373	-6	-3	0	1	365	0
6( $\sigma_u$ )	2313	2260	0	-3	154	0	2247 <sup>b)</sup>	
7( $\sigma_u$ )	2227	2166	-17	-8	0	0	2187 <sup>b)</sup>	
8( $\sigma_u$ )	1416	1365	-4	-2	0	0		
9( $\sigma_u$ )	757	730	-9	-4	1	0		
10( $\pi_g$ )		660	0	0	0	39	640	0
11( $\pi_g$ )		513	-1	-1	0	7	498	5
12( $\pi_g$ )		309	-1	0	0	0		
13( $\pi_g$ )		108	-1	-1	0	0		
14( $\pi_u$ )		563	0	0	3	0		
15( $\pi_u$ )		460	-1	-1	6	0		
16( $\pi_u$ )		201	-1	-1	7	0		
17( $\pi_u$ )		40	-1	0	4	0		

a) wartości skalowane przez czynnik 0,96;

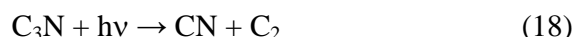
b) dane dla absorpcji IR krystalicznego C<sub>8</sub>N<sub>2</sub> rozproszonego w NaCl [Grosser i Frisch 1993]; dodatkowa częstotliwość podana przez Grossera i Frischa, 2120 cm<sup>-1</sup>, należy prawdopodobnie do pasma kombinacyjnego, bądź do pary rezonansu Fermiego  $\nu_7/4\nu_{11}$ .

Dublet pasm dla przejścia 2<sup>0</sup><sub>2</sub> (Rys. 64, 66, 67) pochodzi prawdopodobnie z rezonansu Fermiego modów 2 $\nu_2$  i 4 $\nu_4$ . Rezonans ten nie mógł być wiarygodnie przewidziany przy użyciu wykorzystanego oprogramowania Gaussian 03, choć obliczenia sugerowały m. in. możliwość anharmonicznego oddziaływania  $\nu_2/2\nu_4$ . W rzeczywistości, jak można sądzić, warunek rezonansu zostaje spełniony raczej dla pierwszego nadtonu modu  $\nu_2$  (rozciągającego potrójne wiązania i kształtującego główną progresję) oraz dla trzeciego nadtonu modu  $\nu_4$  (rozciągającego pojedyncze wiązania). Rezonanse typu Fermiego zachodzące między wyżej wzbudzonymi modami oscylacyjnymi obserwowane były np. dla fosforescencji anionu C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> (Rozdział 3.2.2) oraz cząsteczki C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Rozdział 3.4.1).

Dla doświadczenia z udziałem mieszaniny prekursorów HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N:HC<sub>3</sub><sup>15</sup>N zaobserwowanych zostało więcej pasm niż wówczas, gdy prekursorem był tylko HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N. Jeden z izotopologów spodziewanego produktu, <sup>14</sup>NC<sub>8</sub><sup>15</sup>N, dopuszcza bowiem przejścia wibronowe z udziałem modów oscylacyjnych o symetrii *u*, wzbronionych dla cząsteczki w pełni symetrycznej. Chcę podkreślić, że ze względu na dużą liczbę potencjalnie możliwych modów kombinacyjnych, przypisanie pasm zaprezentowane w Tabeli 18 dla <sup>14</sup>NC<sub>8</sub><sup>15</sup>N należy traktować jedynie jako wstępną propozycję. Ostateczna, szczegółowa interpretacja widma

wymaga dalszych badań. W szczególności, potrzebne będą pomiary w zakresie dalekiej podczerwieni oraz ramanowskie, mające na celu określenie częstotliwości modów zginających o najniższej energii (pierwszym krokiem w tym kierunku są wykonane przez mnie obliczenia aktywności ramanowskiej).

Jeden z możliwych schematów syntezy  $C_8N_2$ , minimalizujący liczbę kroków prowadzących do produktu końcowego, przedstawiam poniżej:



Należy sądzić, że część zaproponowanych reakcji zachodzi pod wpływem CWRD już w fazie gazowej. Ostateczna synteza ma jednak miejsce w matrycy, po podniesieniu temperatury promującym dyfuzję mniejszych fragmentów molekularnych.

W opisanych doświadczeniach, dwunitryl  $C_8N_2$  powstaje zapewne w ilościach śladowych. Fakt wykrywania tego związku – z dobrym stosunkiem sygnału do szumu – wynika przypuszczalnie z bardzo wysokiej wydajności kwantowej jego fosforescencji, a także z faktu, że wzbudzane tu było (jak można sądzić bazując na analogii do spektroskopii krótszych cząsteczek cyjanoacetylenów, w szczególności  $C_4N_2$  i  $C_6N_2$  oraz na doświadczeniach Cataldo [2004]) silnie dozwolone przejście  $C\ ^1\Sigma_g^+ - X\ ^1\Sigma_g^+$ .

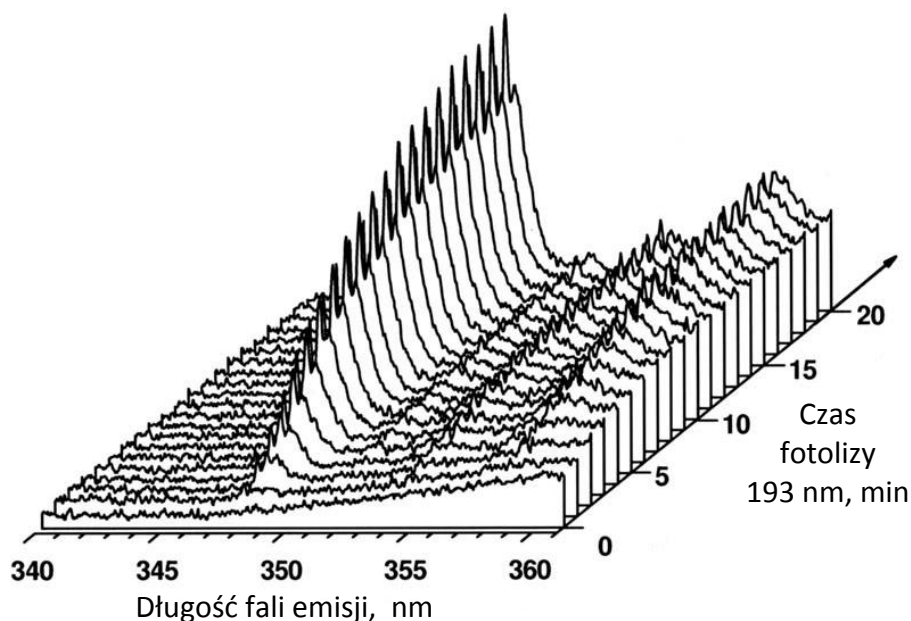
### 3.2.2. Anion $C_3N^-$

Odkrycie, w toku przedstawionych niżej eksperymentów matrycowych, luminescencji elektronowej  $C_3N^-$  zbiegło się w czasie z detekcją pierwszych anionów w przestrzeni międzygwiazdowej [Thaddeus i wsp. 2006; McCarthy i wsp. 2006; Cernicharo i wsp. 2007; Brünken i wsp. 2007]. Owe nienasycone liniowe jony (w tym  $C_3N^-$ ) zostały wykryte metodami radioastronomicznymi. Niezależnie, Kołos i wsp. [2008] zarejestrowali i opisali dla  $C_3N^-$  widmo absorpcji podczerwieni w warunkach kriogenicznej izolacji matrycowej.

Jak stwierdzono na początku Rozdziału 3.2.1.1, podczas naświetlania cyjanoacetyleny w matrycach Ar lub Kr (laserem impulsowym ArF; 193 nm) pojawiały się pasma luminescencji, których intensywność rosła wraz z postępem fotolizy (Rys. 70). Pochodziły one od kilku indywidualów chemicznych. Dokonana identyfikacja progresji wibronowej  $C_3N^-$  w bliskim nadfiolecie [Turowski i wsp. 2008] była możliwa dzięki znajomości spektroskopii



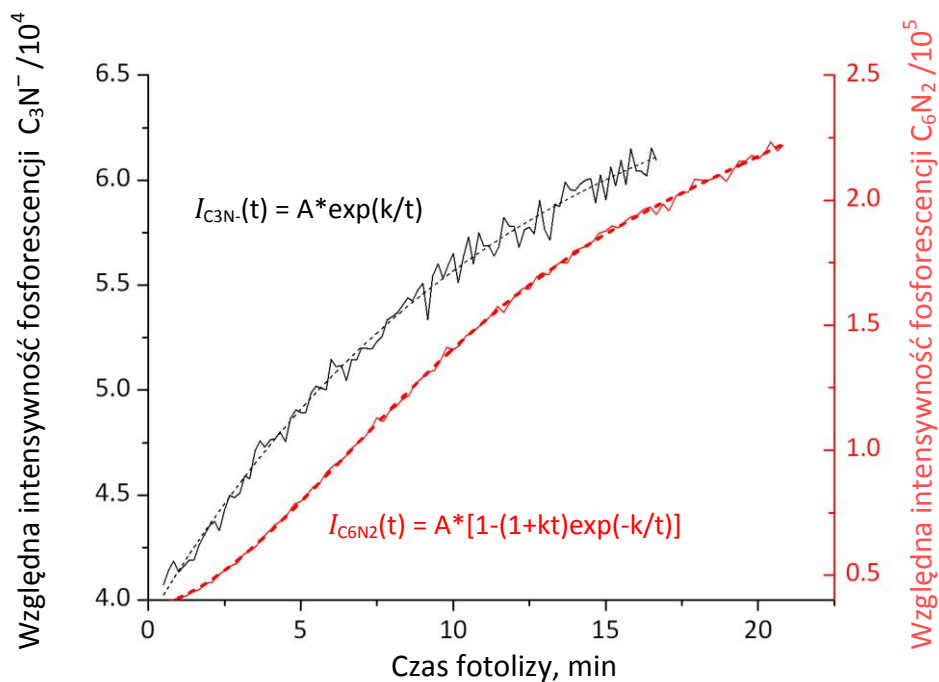
oscylacyjnej tego anionu w podstawowym stanie elektronowym [Kołos i wsp. 2008], wspartej przewidywaniami teoretycznymi.



**Rys. 70.** Ewolucja czasowa luminescencji  $C_3N^-$  wzbudzonej fotolizującym promieniowaniem 193 nm w matrycy  $HC_3N:Kr$ . (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics).

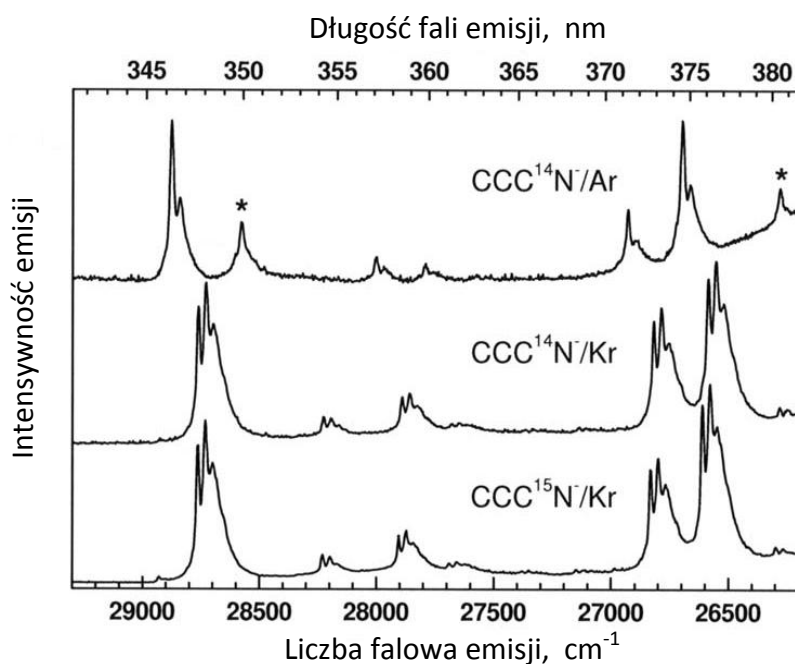
Większość doświadczeń związanych z omawianą tu luminescencją przeprowadzono w laboratorium LPPM CNRS (Francja). Rozdział 2.2 zawiera opis wykorzystanej aparatury. Układ detekcji luminescencji stanowiła zazwyczaj kamera CCD z intensyfikatorem obrazu oraz monochromator siatkowy; kamera mogła też być zastępowana chłodzonym fotopowielaczem z układem zliczania fotonów.

Emisja ta – o czasie życia ok. 500 ms – była łatwo odróżnialna od pozostałych luminescencji wzbudzanych promieniowaniem 193 nm, w szczególności od występującej w tym samym rejonie fluorescencji  $C_6N_2$ . Od tej ostatniej (o czasie życia poniżej  $1\mu s$ ) można ją było odseparować przez odpowiednie opóźnienie między wzbudzającym impulsem laserowym, a okienkiem czasowym naboru danych (patrz Rozdział 2.2). Jakościowo odmienna była również kinetyka narastania obu emisji w trakcie naświetlania (Rys. 71): tempo wzrostu fosforescencji  $C_3N^-$  monotonicznie malało wraz z postępem fotolizy, inaczej niż dla  $C_6N_2$ , gdzie tempo to (zarówno dla fluorescencji jak i fosforescencji; patrz Rozdział 3.2.1.1) początkowo rosło, a następnie malało, zmierzając do zera.



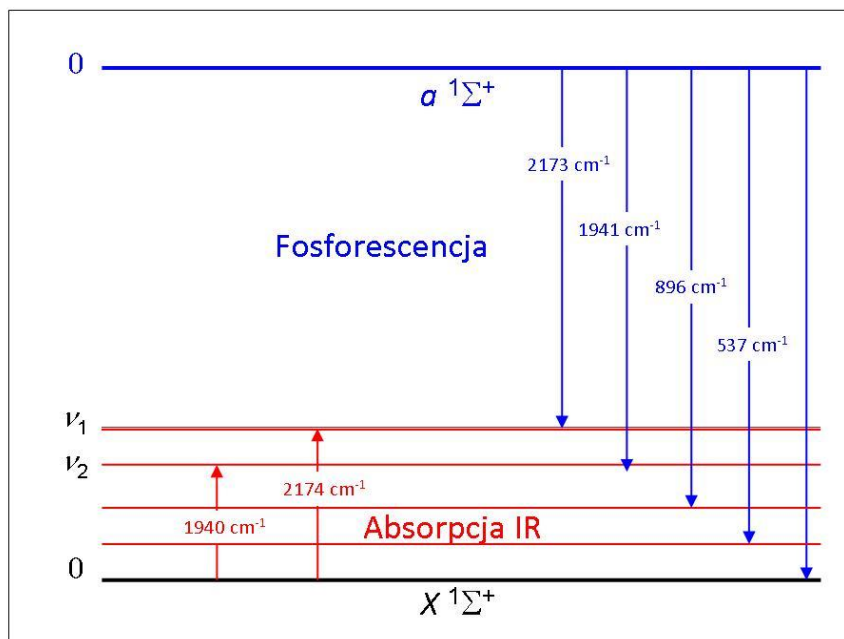
Rys. 71. Ewolucja czasowa luminescencji  $C_3N^-$  (linia czarna) oraz, dla porównania,  $C_6N_2$  (linia czerwona), obserwowanych w maksimach najbardziej intensywnych pasm obu produktów, podczas fotolizy  $HC_3N$  (laser 193 nm, impulsy ok.  $10 \text{ mJ/cm}^2$ , częstość repetycji 10 Hz) w zestalonym Kr. Liniami przerywanymi zaznaczono dopasowane krzywe kinetyczne. Omówienie kinetyki narastania fosforescencji  $C_6N_2$  zamieszczono w Rozdziale 3.1.1.1.

Eksperymenty izotopowe z prekursorami  $DC_3N$  i  $HC_3^{15}N$  wykazały (Rys. 72), że cząsteczka odpowiedzialna za omawianą emisję nie zawiera wodoru (brak reakcji na podstawienie deuterem), zawiera natomiast azot (wystąpiło nieduże, ok.  $5 \text{ cm}^{-1}$  przesunięcie pierwszego z intensywnych pasm przy zamianie  $^{14}N$  na  $^{15}N$  oraz znacznie większe przesunięcia pasm leżących po stronie niższych energii, sięgające  $20 \text{ cm}^{-1}$ ).



Rys. 72. Luminescencja anionu  $C_3N^-$  w matrycach Ar i Kr. Pasma  $C_2N_2$  oznaczono gwiazdką. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics).

Zmierzyłem odstępów wibronowe, wynoszące dla izotopologu  $^{14}\text{N}$  w Kr: 2173, 1941, 869, 537  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast dla  $^{15}\text{N}$ : 2152, 1932, 859,5 i 535,5  $\text{cm}^{-1}$  (z błędem ok. 3  $\text{cm}^{-1}$ ). Dwie najwyższe wartości udało się wkrótce skojarzyć z częstotliwościami modów  $\nu_1$  i  $\nu_2$  anionu  $\text{C}_3\text{N}^-$  (znanymi ze spektroskopii IR). Rys. 73 przedstawia schemat zaobserwowanych przejść fosforescencyjnych oraz czysto oscylacyjnych.



Rys. 73. Schematycznie przedstawione przejścia absorpcji IR anionu  $\text{C}_3\text{N}^-$  oraz jego fosforescencji UV/Vis.

Odpowiednie liczby zestawione są w Tabeli 20; odstępów wibronowe wynikające z widm emisji doskonale korelują z częstotliwościami dostarczonymi przez spektroskopię IR oraz z wysokiej klasy przewidywaniami teoretycznymi dla  $\text{C}_3\text{N}^-$ .

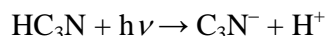
Tabela 20. Porównanie częstotliwości oscylacyjnych  $\text{C}_3^{14}\text{N}^-$  otrzymanych w pomiarach absorpcji IR, fosforescencji UV/Vis oraz na drodze przewidywań teoretycznych. Przesunięcia izotopowe  $^{14}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  podane w nawiasach.

Mod (symetria)	CCSD(T) /aug-cc-pVQZ <sup>a</sup> $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	B3LYP/ aug-cc-pVTZ		Absorpcja IR <sup>a,b</sup> w matrycach		Fosforescencja w matrycach	
		IR, km/mol	akt. raman.	Ar	Kr	Ar	Kr
				$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			
$\nu_1$ ( $\sigma$ )	2182.3 (-18.2)	603	485	2178.7 (-23.1)	2173.9 (-22.6)	2180	2173 (-21)
				2173.0 (-17.4)	2168.5 (-17.2)		
$\nu_2$ ( $\sigma$ )	1940.9 (-8.2)	32	38	1944.3 (-8.6)	1940.3 (-8.3)	1949	1941 (-9)
$\nu_3$ ( $\sigma$ )	866.7 (-10.1)	7	17			877	869 (-9.5)
$\nu_4$ ( $\pi$ )	532.8 (-1.10)	22	0,4				537 (-1.5)
$\nu_5$ ( $\pi$ )	203.0 (-13.3)	28	1,4				

a – Kołos i wsp. 2008;

b – pojedyncze pasmo  $\nu_1$  dla  $\text{C}_3^{15}\text{N}^-$  obserwowane było w IR przy 2155,6  $\text{cm}^{-1}$  w Ar i 2151,3  $\text{cm}^{-1}$  w Kr.

Omawiane wcześniej różnice w sposobie przyrostu luminescencji  $C_3N^-$  i  $C_6N_2$  (Rys. 71) muszą się wiązać z kinetyką zachodzących reakcji. Rozsądne jest założenie, że anion powstaje w sposób najprostszy, tj. przez oderwanie protonu, zgodnie z równaniem:



Nasycając się sygnału pochodzącego od anionów (mimo dostępności cząsteczek  $HC_3N$ ) sugeruje, że do wydajnego zachodzenia tego procesu przydatna jest obecność jakiegoś akceptora protonu, odpowiednio zorientowanego względem cząsteczki macierzystej. Prawdopodobieństwo maleje więc w miarę wyczerpywania się zasobu odpowiednio zorientowanych par donor-akceptor. Natomiast utworzenie  $C_6N_2$  wymaga, jak to jest dyskutowane w Rozdziale 3.2.1.1., reakcji dwóch fotochemicznie wytworzonych rodników  $C_3N$ .

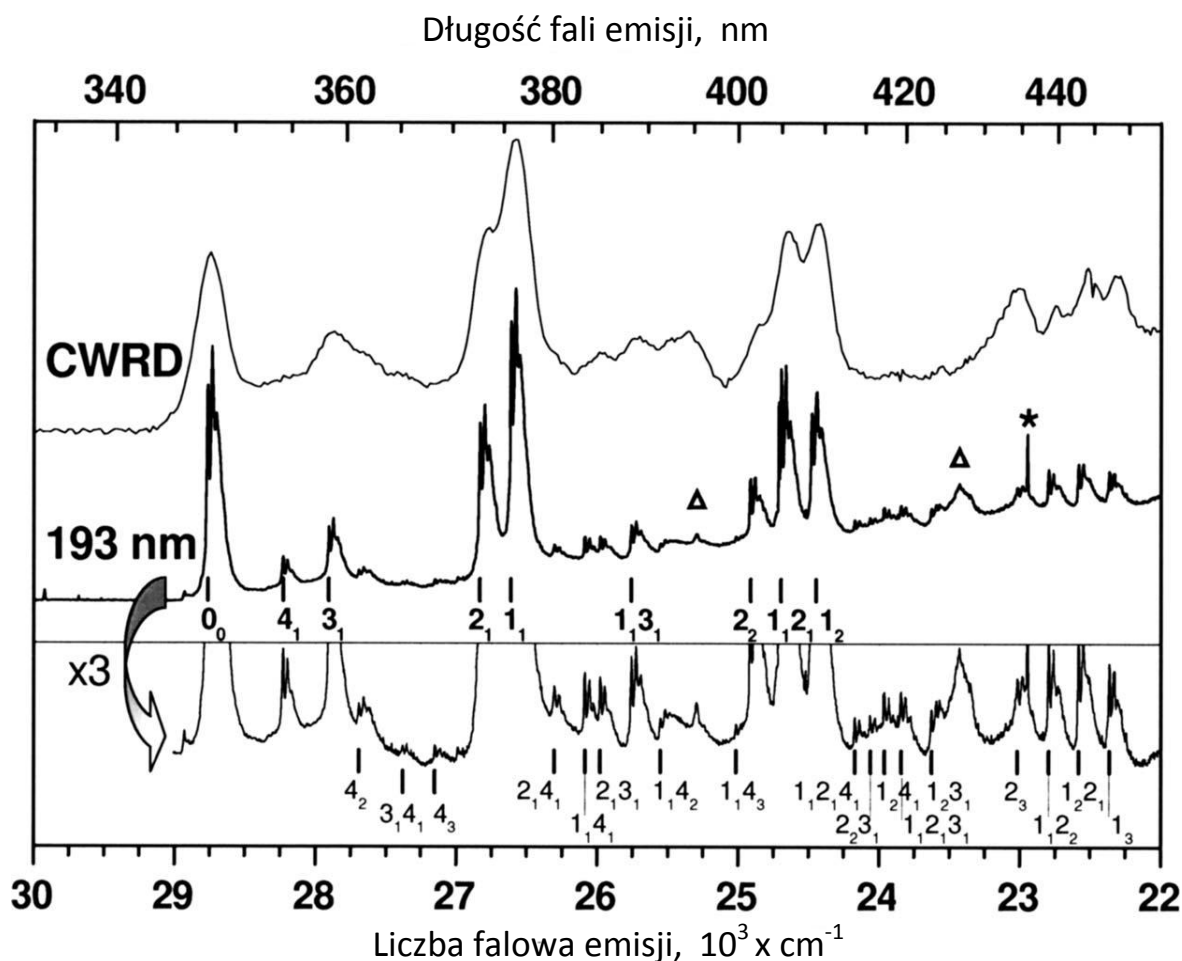
Emisja anionu – o czasie życia ok. 0,5 s, a więc wynikająca z przejścia wzbronionego – pojawia się przy 3,58 eV. Daje to bardzo dobrą zgodność z przewidzianą przez Gronowskiego (BD(T)/cc-pVTZ) wielkością odstepu energetycznego – 3,61 eV – dzielącego podstawowy poziom elektronowy  $X^1\Sigma^+$  anionu  $C_3N^-$  od najniższego poziomu trypletowego  $a^3\Sigma^+$  [Turowski i wsp. 2008, Gronowski 2011]. Obliczenia Gronowskiego uwzględniały oscylacyjną energię punktu zerowego otrzymaną za pomocą metody CIS. Obserwowana luminescencja anionu  $C_3N^-$  jest więc niewątpliwie fosforescencją. Przejście 0-0, dozwolone pod względem symetrii stanu podstawowego i wzbudzonego, jest łatwe do rozpoznania – pojawia się jako pierwsze intensywne pasmo od strony wysokich energii (Rys. 72).

Zarejestrowane widmo emisji anionu jest dość skomplikowane (Rys. 72 i 74). Podwójne i potrójne rozszczepienia pasm, odpowiednio w Ar i Kr, mogą być konsekwencją rozmaitych sposobów wbudowywania cząsteczek w struktury krystaliczne zestalonych gazów matrycowych. W wyniku odprężania matrycy Kr (tj. podnoszenia temperatury do 35 K i ponownego obniżania do 8 K), trzy składowe pasma widoczne na Rys. 74 nie ulegały jednak zmianom. Tak wysoka stabilność termiczna mikrootoczeń, choć możliwa, jest raczej nietypowa. Innym źródłem rozszczepiania się pasm mogłoby być sprzężenie modów oscylacyjnych cząsteczki z fononami sieci krystalicznej matrycy. Pasma fononowe powinny wówczas znajdować się po stronie niższych energii względem bezfononowych, byłyby więc przesunięte batochromowo, w każdej z grup dubletów (Ar) lub trypletów (Kr). Z drugiej strony, widać niewielkie, zależne od modu, zmiany w stosunkach intensywności wąskich składowych trypletów obserwowanych w Kr. W szczególności, dla przejścia  $4_1$  stosunek ten jest inny niż dla  $1_1$ ,  $2_1$ , lub  $3_1$  (Rys. 74). Co więcej, zmienia się on również w obrębie przejść  $4_n$  – jest stały dla  $n = 1, 3$ , lecz ulega zmianie dla  $n = 2$ . Należy zauważyć, że przejścia  $4_n$  dla  $n$  nieparzystego (tu:  $n = 1, 3$ ) są wzbronione pod względem symetrii. I rzeczywiście, są one nieobecne w Ar (Rys. 72 i Tabela 21). Ich pojawianie się w Kr może natomiast wskazywać na częściowe złamanie liniowej symetrii anionu  $C_3N^-$  (mogą też o tym świadczyć wymienione wyżej różnice stosunków intensywności w obrębie pasm  $4_n$  w Kr). Podobne zjawiska obserwowane były przez Vuitton i wsp. [2003] dla fosforescencji cząsteczki  $C_4H_2$  badanej w Ar i w Kr: przejścia do parzystych i nieparzystych wielokrotności modu  $\nu_6$   $C_4H_2$  wykazywały systematyczne zmiany intensywności, odmienne dla Ar niż dla Kr. Podobieństwo obserwowanej „subtelnej”

struktury pasm fosforescencji  $C_3N^-$  i  $C_4H_2$ , związanej przypuszczalnie z mikrootoczeniami, byłoby zrozumiałe – biorąc pod uwagę porównywalne rozmiary obydwu cząsteczek.

Eksperymenty nastawione na wąskopasmowe, selektywne wzbudzenie emisji odpowiednich multipletów powinny pomóc w prawidłowym określeniu natury diskutowanego rozszczepienia pasm  $C_3N^-$ .

Szczegółowa interpretacja pasm fosforescencji  $C_3N^-$  oraz  $C_3^{15}N^-$  zawarta jest w Tabeli 21; częściowo ilustruje ją także Rys. 74 (który przedstawia również emisję  $C_3N^-$  zarejestrowaną podczas wyładowań CWRD).



Rys. 74. Widmo fosforescencji  $C_3N^-$  zarejestrowane podczas fotolizy matryc  $HC_3N:Kr$  laserem 193 nm (LPPM CNRS, Francja) oraz w trakcie wymrażania mieszaniny  $HC_3N:Kr$  z rozładowaniem CWRD (IChF PAN). Dokładne pozycje zinterpretowanych pasm znajdują się w Tabeli 21. \* - linia kalibracyjna Hg, trójkąty – pasma innych cząsteczek:  $C_4N_2$  (395 nm) i  $HC_5N$  (426 nm). (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics).

**Tabela 21. Liczby falowe ( $\text{cm}^{-1}$ ) pasm fosforescencji  $\text{C}_3\text{N}^-$  w matrycach Ar i Kr. Odstęp  $\Delta\nu$  mierzony względem przejścia 0-0. Szacowany błąd pomiaru:  $3 \text{ cm}^{-1}$  w Kr,  $6 \text{ cm}^{-1}$  w Ar.**

$\text{C}_3^{14}\text{N}^- : \text{Kr}$		$\text{C}_3^{15}\text{N}^- : \text{Kr}$		Int.	Zmiana wartości odstępu $\Delta\nu$ dla $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$	$\text{C}_3^{14}\text{N}^- : \text{Ar}$		Int.	Przypisanie spektralne
$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$			$\nu$	$\Delta\nu$		
28 759	0	28 763	0	<i>s</i>	— <sup>c</sup>	28 878	0	<i>s</i>	0 <sub>0</sub>
28 727		28 732							
28 222	537	28 228	535.5	<i>m</i>	-1.5				4 <sub>1</sub>
28 190		28 196							
27 890	869	27 905	859.5	<i>m</i>	-9.5	28 001	877	<i>w</i>	3 <sub>1</sub>
27 858		27 871							
27 680	1079	27 690	1073	<i>w</i>	-6	27 791	1087	<i>w</i>	4 <sub>2</sub>
27 648		27 659							
27 365	1393.5	27 380	1382.5	<i>vw</i>	-11				3 <sub>1</sub> 4 <sub>1</sub>
27 334		27 350							
27 135	1621.5	27 150	1613.5	<i>vw</i>	-8				4 <sub>3</sub>
27 108		27 118							
26 818	1941	26 832	1932	<i>s</i>	-9	26 929	1949	<i>m</i>	2 <sub>1</sub>
26 786		26 799							
26 586	2173	26 612	2152	<i>s</i>	-21	26 698	2180	<i>s</i>	1 <sub>1</sub>
26 554		26 579							
26 286	2472	26 302	2462.5	<i>w</i>	-9.5				2 <sub>1</sub> 4 <sub>1</sub>
26 256		26 268							
26 056	2698.5	26 087	2676	<i>w</i>	-22.5				1 <sub>1</sub> 4 <sub>1</sub>
26 033		26 056							
25 956	2802.5	25 979	2784.5	<i>w</i>	-18	26 062	2816	<i>vvw</i>	2 <sub>1</sub> 3 <sub>1</sub>
25 925		25 947							
25 725	3034.5	25 758	3006	<i>m</i>	-28.5	25 829	3049	<i>vw</i>	1 <sub>1</sub> 3 <sub>1</sub>
25 692		25 725							
25 519	3239.5	25 551	3211.5	<i>vvw</i>	-28	25 597	3281	<i>vw</i>	1 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub>
25 488		25 521							
24 982	3777	25 016	3746	<i>vvw</i>	-31				1 <sub>1</sub> 4 <sub>3</sub>
		24 987							
24 894	3865	24 914	3849.5	<i>m</i>	-15.5	25 004	3874	<i>vw</i>	2 <sub>2</sub>
24 862		24 882							
24 663	4096.5	24 696	4067.5	<i>s</i>	-29	24 773	4105	<i>w</i>	1 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
24 630		24 664							
24 435	4324	24 477	4287	<i>s</i>	-37	24 545	4333	<i>m</i>	1 <sub>2</sub>
24 403		24 444							
24 133	4625.5	24 171	4594.5	<i>w</i>	-31				1 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 4 <sub>1</sub>
24 102		24 135							
24 034	4727.5	24 060	4702.5	<i>w</i>	-25				2 <sub>2</sub> 3 <sub>1</sub>
23 997		24 030							
23 918	4836.5	23 959	4803.5	<i>w</i>	-33				1 <sub>2</sub> 4 <sub>1</sub>
23 895		23 929							
23 797	4961.5	23 843	4920.5	<i>w</i>	-41				1 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 3 <sub>1</sub>
23 766		23 811							
23 571	5187	23 625	5140	<i>w</i>	-47				1 <sub>2</sub> 3 <sub>1</sub>
23 541		23 590							
22 990	5770	23 016	5748	<i>w</i>	-22				2 <sub>3</sub>
22 956		22 983							
		22 905	5858	<i>vvw</i>					1 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub>
		22 874							
22 753	6005.5	22 793	5970	<i>w</i>	-35.5				1 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub>
22 722		22 762							
22 527	6232	22 581	6183.5	<i>w</i>	-48.5	22 633	6245	<i>w</i>	1 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub>
22 495		22 547							
22 302	6456.5	22 362	6401.5	<i>w</i>	-55	22 408	6470	<i>w</i>	1 <sub>3</sub>
22 271		22 330							

a – Względne intensywności: *s* = silne, *m* = średnie, *w* = słabe, *v* = bardzo;

b – notacja  $N_{\nu}$ , gdzie *N* oznacza numer modu oscylacyjnego (patrz Tab.2),  $\nu$  – oscylacyjną liczbę kwantową w podstawowym stanie elektronowym. Wszystkie przejścia zachodzą z niewzbudzonego oscylacyjnie najniższego stanu trypletowego;

c – uśrednione przesunięcie  $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$  przejść 0-0 wynosi  $+4,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Mierzone anharmoniczności modów  $\nu_1$  i  $\nu_2$  pozostają w dobrej zgodności z obliczeniami *ab initio* [Kołos i wsp. 2008]. Ponadto, dodatnia anharmoniczność nadtonów modu  $\nu_4$  (patrz Tabela 21, przejścia oznaczone w ostatniej kolumnie jako 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>, 4<sub>3</sub>) potwierdza



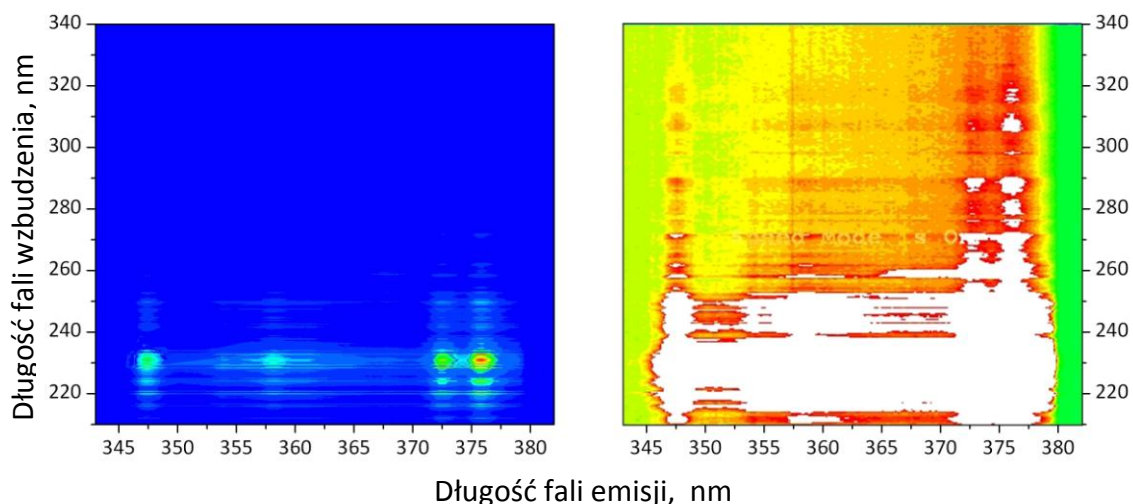
zapropionowane wcześniej przez Kołosa i wsp. [2008] wyjaśnienie rozszczepienia pasma absorpcji IR anionu w matrycach w pobliżu  $2173\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 20). Dla  $\text{C}_3^{14}\text{N}^-$  obserwowano mianowicie dwa pasma,  $2173,9$  oraz  $2168,5\text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy w przypadku  $\text{C}_3^{15}\text{N}^-$  występowało pojedyncze pasmo  $2151,3\text{ cm}^{-1}$  (wartości dla Kr). Co ważne, intensywność pasma  $\text{C}_3^{15}\text{N}^-$  odpowiadała sumie intensywności wymienionych pasm  $\text{C}_3^{14}\text{N}^-$ . Kołos i wsp. wyjaśnili wstępnie efekt rozszczepienia przez rezonans Fermiego modów  $\nu_1$  i  $4\nu_4$ . Ich hipotezie brakowało jednak pełnego poparcia eksperymentalnego; widma absorpcji IR nie dostarczały częstotliwości modu  $\nu_4$ .

W prezentowanych w niniejszej pracy widmach emisyjnych, przy przeciętnej szerokości pasm nie mniejszej niż  $15\text{ cm}^{-1}$ , nie było możliwe zaobserwowanie różnicy pomiędzy pojedynczym pasmem  $1_1$ , a spodziewanym dubletem  $1_1/4_4$ . W widmach fosforescencji pojawiają się natomiast nadtony  $4_2$  i  $4_3$  (Tabela 21). Anharmoniczność modu  $\nu_4$  (różnica podwojonej częstotliwości modu podstawowego i pierwszego nadtonu) wynosi  $+5$  i  $+2\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla  $\text{C}_3^{14}\text{N}^-$  i  $\text{C}_3^{15}\text{N}^-$  (z dokładnością  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ ). Podobne anharmoniczności rzędu  $+5\text{ cm}^{-1}$  zostały uzyskane także poprzez porównanie częstotliwości pierwszego i drugiego nadtonu<sup>††</sup>. Precyzyjne określenie częstotliwości  $4\nu_4$  nie jest możliwe wobec sporego błędu pomiarowego i braku dokładnej wiedzy o zmianach anharmoniczności modu  $\nu_4$  w funkcji odpowiedniej liczby  $v$ . Szacowanie  $4\nu_4$  na podstawie wyznaczonej anharmoniczności – skorygowanej o dodatkową wartość, wynikającą z obserwowanego wzrostu anharmoniczności pomiędzy pierwszym i drugim nadtonem – daje  $2169\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{C}_3^{14}\text{N}^-$  i  $2157\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{C}_3^{15}\text{N}^-$ , co można porównywać z częstotliwościami  $\nu_1$  ( $2173$  i  $2152\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla izotopologów  $^{14}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$ ). Biorąc pod uwagę duży błąd, jakim obarczone są powyższe oszacowania, rozsądniej jest raczej uznać, że – choć nie pozwalają one na stwierdzenie, która z cząsteczek, zawierająca  $^{14}\text{N}$  czy zawierająca  $^{15}\text{N}$ , jest bardziej podatna na rezonans  $\nu_1/4\nu_4$  – to zarazem silnie sugerują możliwość wystąpienia takiego zjawiska dla jednego z izotopologów i niewystąpienia dla drugiego.

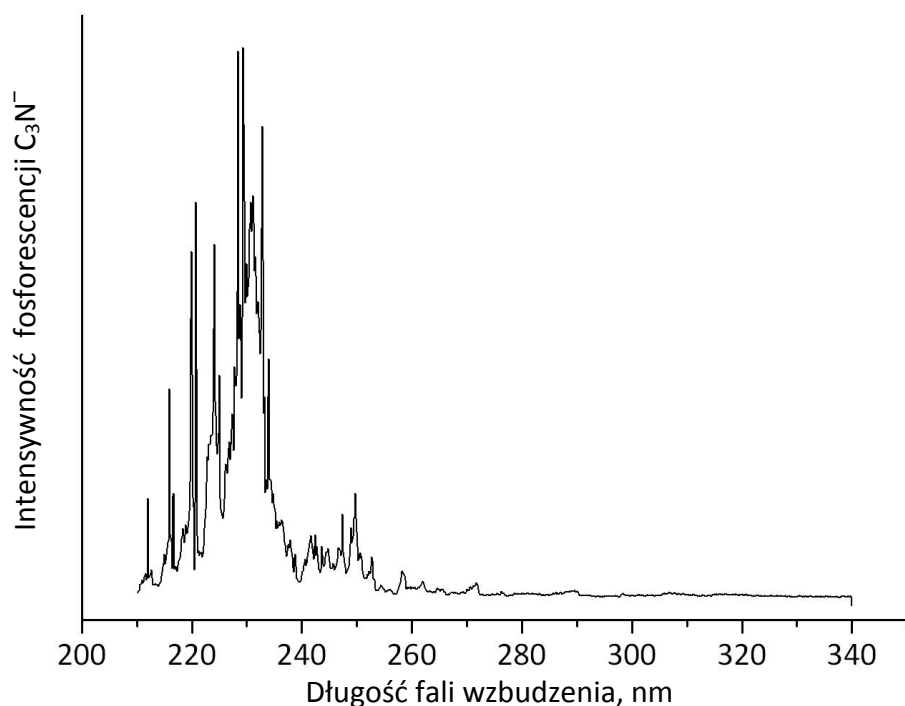
W kolejnych eksperymentach podjęte zostały próby uzyskania widma wzbudzenia fosforescencji  $\text{C}_3\text{N}^-$  (Rys. 75). Pomimo trudności ze skorygowaniem intensywności emisji na niestabilną energię promieniowania wzbudzającego, jednoznacznie zaobserwowane zostało intensywne pasmo w okolicach  $230\text{ nm}$  ( $5,4\text{ eV}$ ) (Rys. 75 i 76).

---

<sup>††</sup> Dodatnia anharmoniczność nie jest zjawiskiem częstym; pojawia się np. dla modu  $\nu_4$  gazowego acetylenu [Pliva 1972, Jacobson i wsp. 1999] i ma wielkość podobną jak dla opisywanego tu anionu.



Rys. 75. Mapa wzbudzenia fosforescencji  $C_3N^-$ . Panele różnią się skalą intensywności; po lewej stronie uwidocznione są pasma silne, po prawej widać pasma słabe.



Rys. 76. Widmo wzbudzenia fosforescencji  $C_3N^-$  w matrycy Kr. Widoczne w widmie wąskie „linie” są artefaktami wynikającymi z niestabilnej pracy przestrajalnego lasera wzbudzającego.

Na dwuwymiarowej mapie luminescencji widać, że słaba fosforescencja anionu pojawia się również przy wzbudzeniu w bardzo szerokim zakresie pomiędzy 260 a 340 nm (Rys. 75 po prawej). Jak wskazują doświadczenia Yena i wsp. [2010], energia progowa oderwania elektronu od  $C_3N^-$  (dla procesu „prostopadłego”, tj. zachodzącego bez zmiany geometrii; ang. *vertical electron detachment energy*) wynosi w fazie gazowej 4,305 eV (288 nm), co potwierdza poprawność wcześniejszych obliczeń Botschwiny i Oswalda [2008], przewidujących 4,40 eV. Według obliczeń Gronowskiego [2011], energie adiabatycznego wzbudzenia stanów elektronowych  $A^1\Sigma^-$  i  $B^1\Delta$  anionu wynoszą odpowiednio 4,47 eV (278 nm) oraz 4,70 eV (264 nm) – i są to przejścia bardzo silnie wzbronione. W ramach tych samych



przewidywań teoretycznych, Gronowski wskazuje, iż energia wzbudzenia do stanu  $C^1\Pi$  powinna być mniejsza niż 5,57 eV (223 nm) – oraz że siła oscylatora przejścia  $C-X$  ( $f = 0,03$ ) jest znacznie większa niż dla  $A-X$  lub  $B-X$ . Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki badań wydają się wskazywać na poprawność obliczeń; pasmo obserwowane przy wzbudzeniu 230 nm należałoby więc przypisać do przejścia  $C-X$ . Fotofizyka anionu  $C_3N^-$ , dopuszczająca jego wydajną fosforescencję przy wzbudzeniu powyżej progu na oderwanie elektronu, jest przedmiotem trwających prac teoretycznych. Zarazem, wyjaśnieniem słabej absorpcji w widmie wzbudzenia w zakresie 260–340 nm może być absorpcja dwufotonowa.

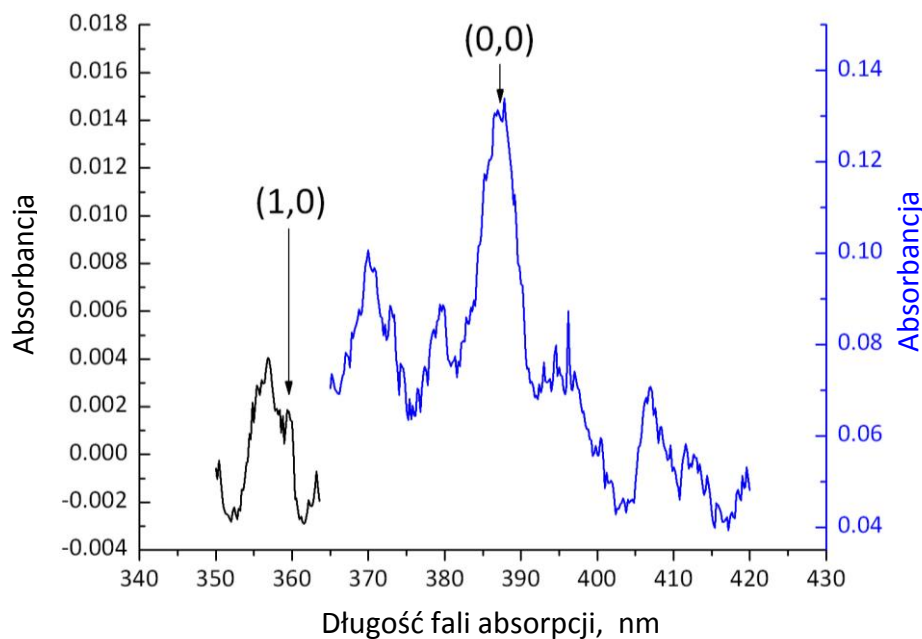
### 3.2.3. Inne produkty luminezujące

W wyniku rozładowań CWRD i/lub fotolizy UV obserwowałem nie tylko znane izomery cząsteczki macierzystej (poprzez pomiary absorpcji IR) oraz produkty wydłużania łańcucha węglowo-azotowego, lecz także mniejsze cząsteczki, powstające głównie w wyniku fragmentacji cyjanoacetyleny. W szczególności, wykryte zostały produkty najbardziej oczywiste, tj. rodniki CN i CH. Zidentyfikowano cząsteczkę  $C_2N_2$  (cyjanogen), której emisja pojawiała się także w trakcie temperaturowego odprężania matrycy, wskazując na rekombinację rodników CN. Pojawiła się także luminescencja  $C_2$  oraz, z dużym prawdopodobieństwem,  $C_3$  i  $C_2H$ .

#### 3.2.3.1. CN

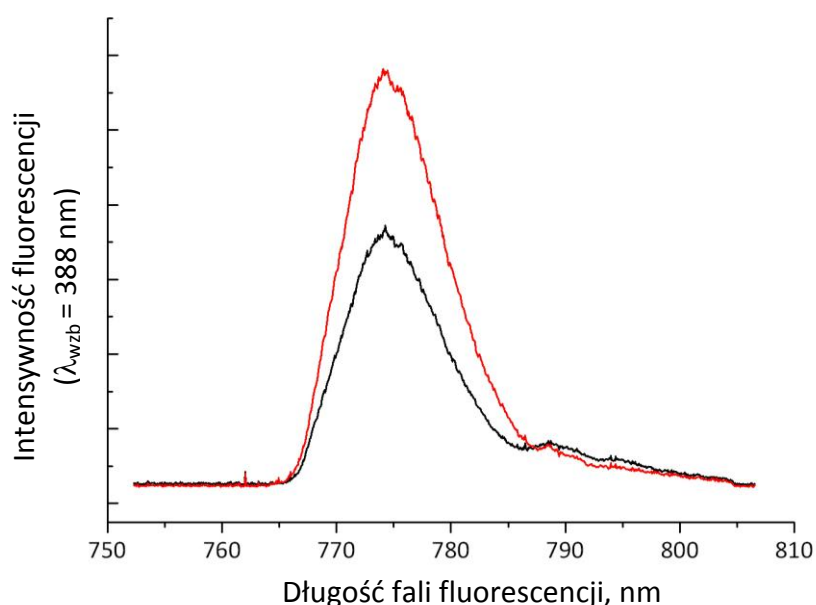
Głównym źródłem rodników CN w matrycach jest reakcja dysocjacji  $HC_3N$  na  $C_2H$  i CN, która, jak wskazywali Seki i wsp. [1996], jest podczas fotolizy 193 nm drugą pod względem wydajności, ustępując dysocjacji  $HC_3N$  na H i  $C_3N$ . Oszacowany próg dysocjacji na CN i  $C_2H$  zawarty jest między 143 i 146,9 kcal/mol [Seki i wsp. 1996], co odpowiada promieniowaniu o długości fali ok. 200 nm. Obliczenia [Silva i wsp. 2009] wskazują, że wydajności kwantowe tworzenia CN i  $C_3N$  stają się porównywalne dopiero dla fotonów 157 nm (patrz Tabela 5).

W toku eksperymentów mających na celu korelację pasm absorpcji UV-Vis z pasmami IR (patrz Rozdział 3.2.4) zaobserwowałem intensywne pasmo CN w okolicach 387 nm oraz słabsze 359,6 nm (Rys. 77), które należy przypisać, zgodnie z identyfikacjami Milligana i Jacox [1967], przejściom (0,0) i (1,0) systemu „fioletowego”  $B(^2\Sigma^+) - X(^2\Sigma^+)$  tego rodnika.



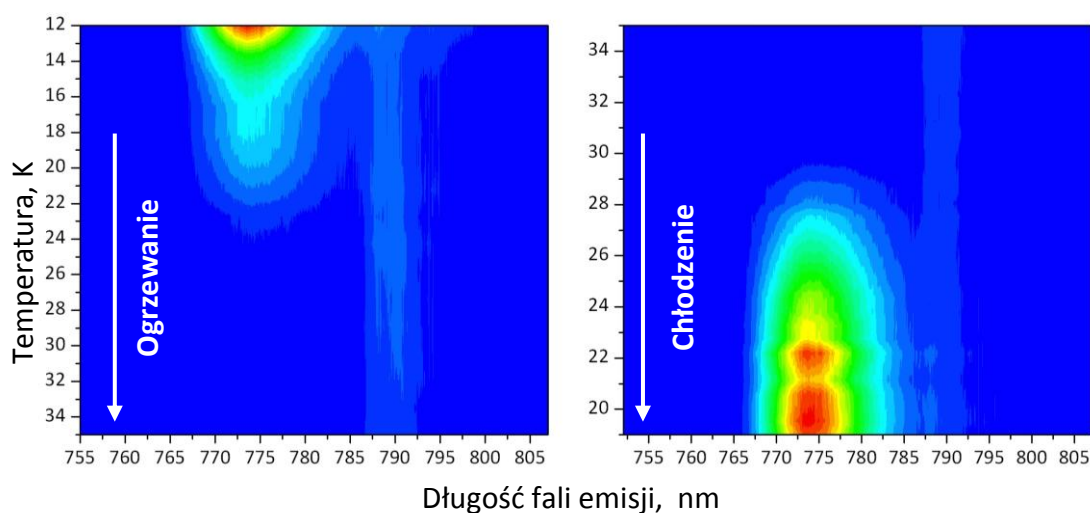
**Rys. 77. Pasma absorpcji  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  rodnika CN w matrycy  $HC_3N:Kr$  deponowanej z rozładowaniem CWRD.**

W doświadczeniach ze wzbudzeniem laserowym produktów rozładowania CWRD w  $HC_3N:Kr$ , przeprowadzonych w LPPM/CLUPS CNRS (Orsay), zaobserwowałem natomiast fluorescencję, przypisaną początkowo na podstawie danych literaturowych [Bondybey 1977] systemowi „czerwonemu”  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  rodnika CN. Dalsza analiza wskazała jednak, iż pasmo te należy raczej przypisać systemowi „fioletowemu”  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  CN, obserwowanemu dla drugiego rzędu siatki monochromatora (Rys. 78).



**Rys. 78. Pasma przypisane fluorescencji CN  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  (obserwowanej dla drugiego rzędu siatki monochromatora) przed (linia czarna) i po (linia czerwona) odprężeniu temperaturowym; wzbudzenie przy 388 nm.**

Bardzo ciekawy jest fakt zauważalnego wzrostu intensywności pasma po odprężeniu matrycy. Fluorescencję monitorowałem podczas zmian temperatury (Rys. 79; w ok. 790 nm widoczne są ślady pasma innej cząsteczki<sup>\*\*</sup>). Zaobserwowany został praktyczny zanik pasma przy ok. 30 K – co mogłoby świadczyć o efektywnej reakcji rodników z innymi indywiduami chemicznymi obecnymi w matrycy. Następnie, podczas ponownego obniżania temperatury matrycy, monitorowane pasmo pojawiło się znowu (!), a jego intensywność wzrosła w stosunku do stanu sprzed odprężania. Równoległe zbadana została intensywność pasm emisji  $C_2N_2$  – zauważono kilkukrotny jej wzrost w wyniku odprężenia, co najprawdopodobniej świadczy o rekombinacji rodników CN (Rozdział 3.2.3.2 podaje więcej informacji o luminescencji  $C_2N_2$ ). Efekt ponownego pojawiania się pasma, po powrocie do niskiej temperatury, nie został dotąd wyjaśniony – i nie pozwala uznać przypisania pasma 774 nm rodnikowi CN za ostateczne. Nie można wykluczyć, że rodniki CN produkowane tu były przez przestrajalny laser użyty do wzbudzenia luminescencji. Trzeba zarazem zaznaczyć, że w eksperymencie nastawionym na próby korelacji pasm absorpcji UV-Vis z pasmami IR (Rozdział 3.2.4), odprężanie temperaturowe nie wpływało zasadniczo na intensywność absorpcji systemu fioletowego CN (Rys. 99).

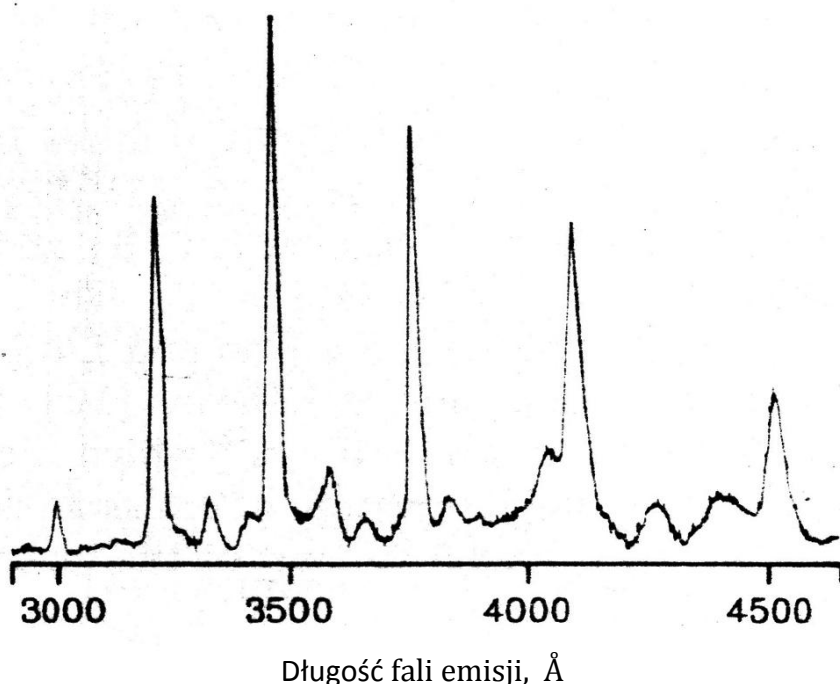


**Rys. 79.** Zanik pasma, wstępnie przypisanego do fluorescencji CN, wraz z podnoszeniem temperatury matrycy (po lewej) oraz jego powtórne pojawienie się podczas obniżania temperatury (po prawej). Wzbudzenie dl. fali 388 nm. W okolicach 790 nm widoczne ślady pasma innej cząsteczki (patrz przypis dolny).

<sup>\*\*</sup> Pasma odpowiada prawdopodobnie przejściu 0-0 fosforescencji  $C_4N_2$  z ok. 395 nm, obserwowanego w tym wypadku dla drugiego rzędu siatki monochromatora detekcji, por. Rys. 54 i 55 – emisja musiałaby jednak zostać wzbudzona dwufotonowo ( $\lambda_{wzb} = 388$  nm) – obserwacja wymagająca potwierdzenia.

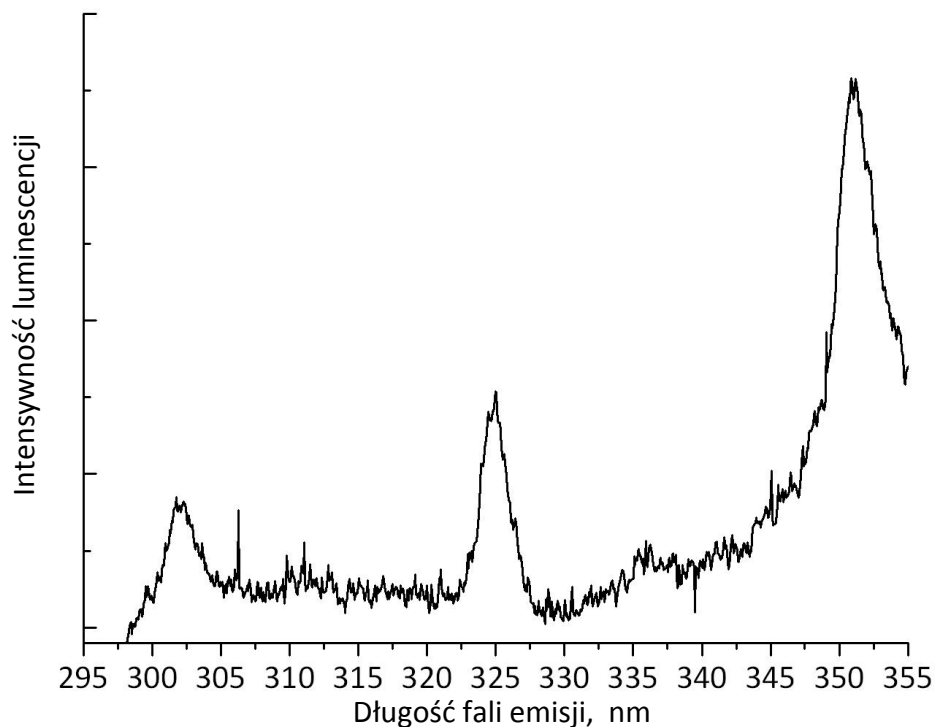
### 3.2.3.2. C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Luminescencja C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> w matrycach HC<sub>3</sub>N:Kr z CWRD została zidentyfikowana na podstawie detekcji pasm systemu  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ . Chang i Lee [1987] obserwowali je w matrycach Ar (Rys. 80), w których pułapkowali produkty rozładowań mikrofalowych przez mieszaniny azotu z CS<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> lub OCS. Pasma C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> obserwowali zarówno w widmach rozładowań mikrofalowych jak i w widmach emisji pojawiającej się podczas odprężania matrycy. W tym drugim przypadku źródłem emisji były najprawdopodobniej, według wymienionych autorów, rekombinujące rodniki CN, które tworzą dwucyjan w stanie elektronowo wzbudzone, ten zaś dezaktywuje się promieniście do stanu podstawowego.



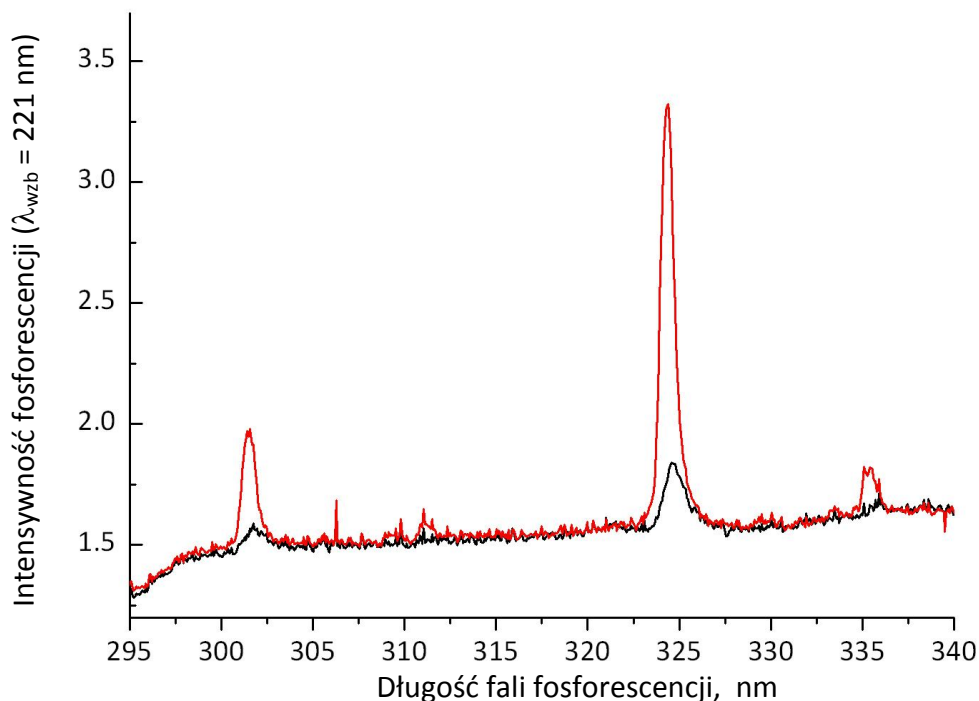
**Rys. 80.** Fosforescencja C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zarejestrowana przez Changa i Lee [1987] podczas podnoszenia temperatury matrycy argonowej zawierającej spulapkowane produkty rozładowania mikrofalowego przez mieszaninę N<sub>2</sub>/CO/Ar. (Reprinted from [Chang i Lee 1987], Copyright 1987, with permission from Elsevier).

W doświadczeniach będących przedmiotem Rozprawy, luminescencja C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> generowana była na drodze laserowego wzbudzenia uprzednio zdeponowanej matrycy, a także w trakcie jej temperaturowego odprężania (Rys. 81). Z powodu niewystarczającej rozdzielczości spektralnej przyrządów oraz niskiego stosunku sygnału do szumu, nie udało się zaobserwować rozszczepienia izotopowego dla doświadczeń z mieszaniną prekursorów HC<sub>3</sub><sup>14</sup>N i HC<sub>3</sub><sup>15</sup>N.



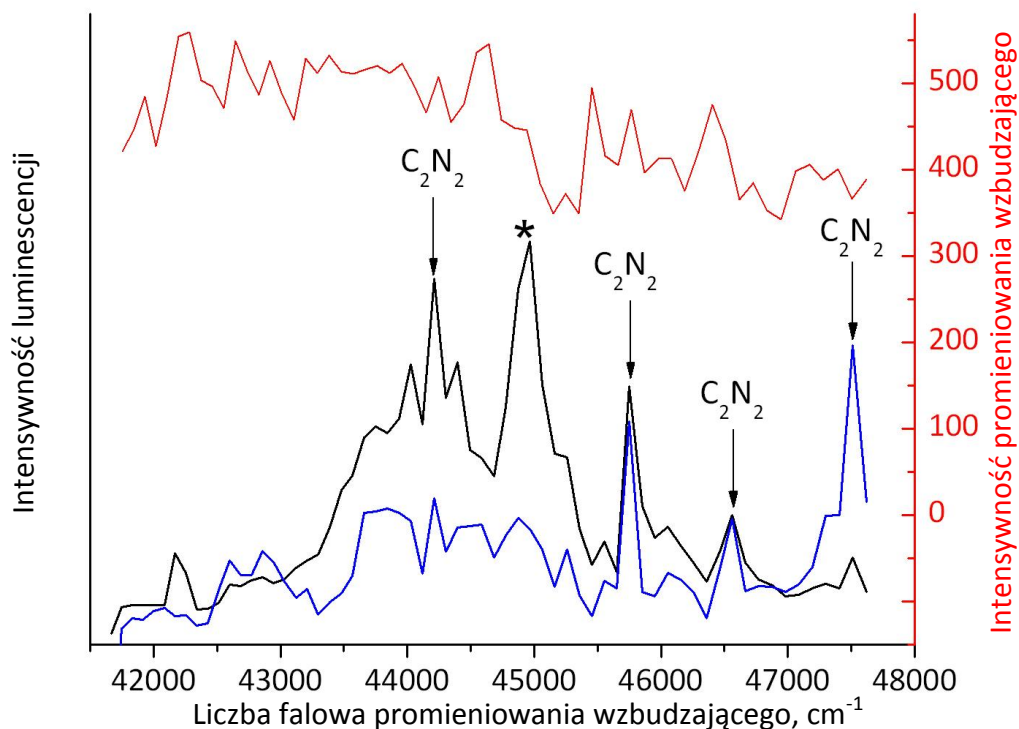
Rys. 81. Luminescencja  $C_2N_2$  pojawiająca się w trakcie temperaturowego odprężania matrycy  $HC_3N:Kr$  zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych CWRD.

Rys. 82 ilustruje efekt odprężania temperaturowego – intensywności pasm  $C_2N_2$  zwiększały się około 6-krotnie. Najbardziej prawdopodobnym źródłem dwucyjanu jest rekombinacja rodników CN, których ruchliwość zwiększa się w podwyższonej temperaturze.

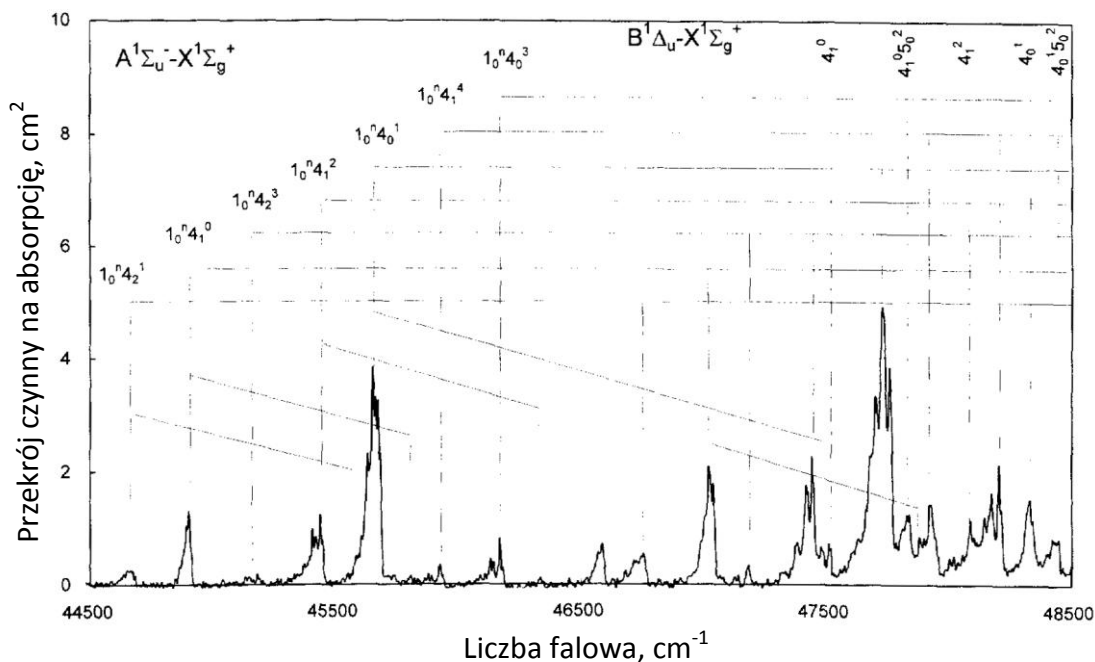


Rys. 82. Fosforescencja  $C_2N_2$  w matrycy  $HC_3N:Kr$  zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych CWRD: przed odprężeniem temperaturowym (linia czarna) oraz po odprężeniu (linia czerwona).

Interpretacja zarejestrowanego widma wzbudzenia emisji  $C_2N_2$  była nieco utrudniona przez wysoki poziom szumów oraz nakładanie się pasm innych indywiduali chemicznych. Zdołałem zidentyfikować najbardziej intensywne pasma (Rys. 83) posilując się analizą widma absorpcji gazowego  $C_2N_2$  zamieszczoną w pracy Halperna i Huanga [1997] (Rys. 84).

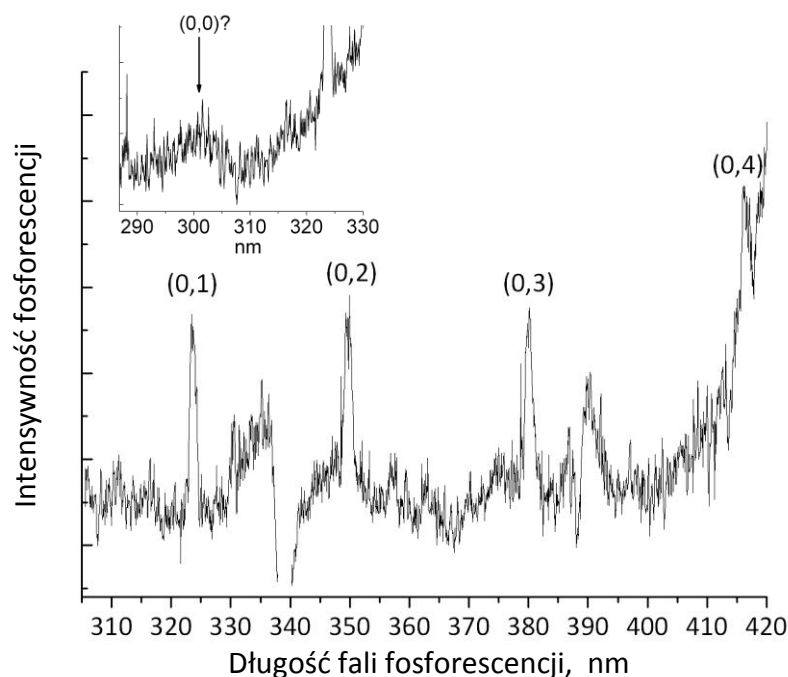


Rys. 83. Widma wzbudzenia pasm fosforescencji  $C_2N_2$  promieniowaniem laserowym 324,4 nm (linia niebieska) oraz 350,7 nm (linia czarna). Linia czerwona odzwierciedla zmienną intensywność promieniowania wzbudzającego; \* - pasmo anionu  $C_3N^-$ .



Rys. 84. Widmo absorpcji gazowego  $C_2N_2$  zarejestrowane przez Halperna i Huanga [1997]. (Reprinted from [Halpern i Huang 1997], Copyright 1997, with permission from Elsevier).

Pasma fosforescencji  $C_2N_2$  (Rys. 85) pojawiły się również w doświadczeniu z fotolizą matrycy  $HC_3N:p-H_2$  promieniowaniem lasera ArF (193 nm – fotoliza i wzbudzenie tą samą długością fali). W Tabelach 22 i 23 zestawiono dane spektroskopowe dla  $C_2N_2$  wygenerowanego z  $HC_3N$  w Kr oraz w  $p-H_2$ .



Rys. 85. Fosforescencja  $C_2N_2$  powstałego w wyniku fotolizy (193 nm)  $HC_3N$  w zestalonym parawodorze. Oznaczone pasma należą do progresji modu rozciągającego  $C_2N_2$  (patrz Tabela 17).

Tabela 22. Fosforescencja  $C_2N_2$  ( $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) obserwowana w trakcie (\*) odprężania temperaturowego matryc powstałych z depozycji mieszanki  $CS_2/N_2/Ar(1/110/270)$  poddanej rozładowaniu mikrofalowym, (\*\*) odprężania temperaturowego matryc  $HC_3N:Kr$  deponowanych z CWRD oraz (\*\*\*) fotolizy matryc  $HC_3N:p-H_2$  laserem 193 nm (wzbudzenie tym samym promieniowaniem). Szacunkowa dokładność pomiarów długości fali pasm obserwowanych w Kr i w  $p-H_2$  wynosi  $\pm 0.3$  nm.

Przypisanie	$C_2N_2:N_2/Ar$ *, $cm^{-1}$ (nm) [Chang i Lee, 1987]	Kr **, $cm^{-1}$ (nm)	$p-H_2$ ***, $cm^{-1}$ (nm)
$0^2-0''$	33236 (300,88)	33102 (302,1)	33282 (300,5) <sup>T</sup>
$\Delta v(0''-1''')$	2333	2332	2370
$0^2-1''$	30903 (323,59)	30769 (325,0)	30912 (323,5)
$\Delta v(1''-2''')$	2314	2287	2332
$0^2-2''$	28589 (349,78)	28482 (351,1)	28580 (349,9)
$\Delta v(2''-3''')$	2290		2273
$0^2-3''$	26299 (380,04)		26306 (380,14)
$\Delta v(3''-4''')$	2276		2273
$0^2-4''$	24023 (416,27)		24033 (416,1)

T – identyfikacja niepewna ze względu na niską intensywność pasma (patrz Rys. 85).

**Tabela 23. Długości fal pasm absorpcji C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> w Kr zaobserwowanych w widmie wzbudzenia fosforescencji – dokładność szacowana na ±0,3 nm.**

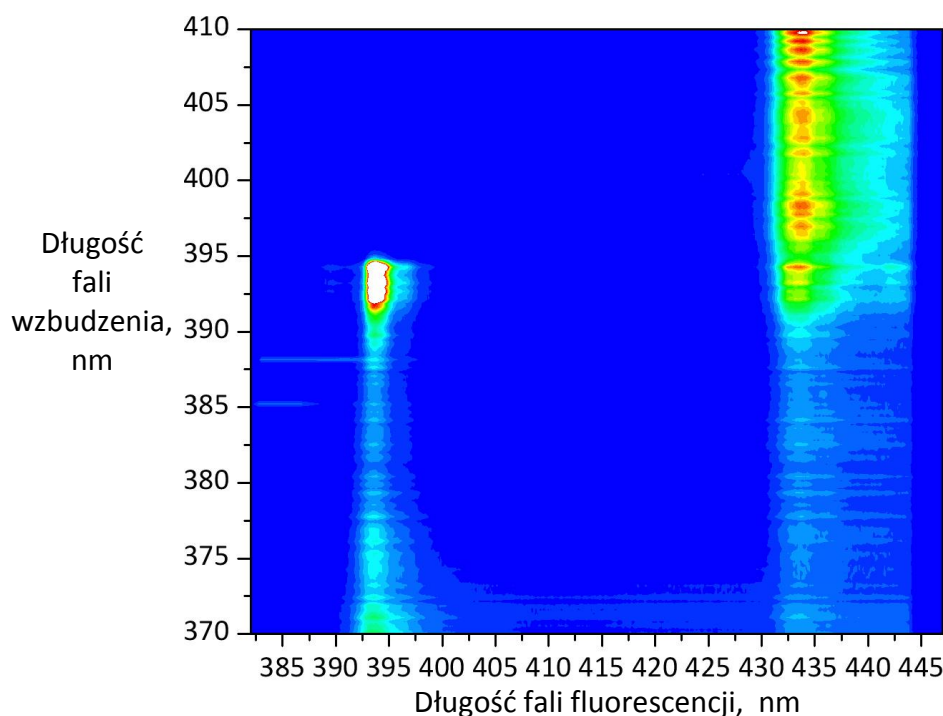
Przypisanie	Faza gazowa	Kr
$1^0_1 4^0_1 A(^1\Sigma^-_u) - X(^1\Sigma^+_g)$	47733 (209,5) <sup>a)</sup>	47511 (210,5)
	46753 (213,8) <sup>a)</sup>	46563 (214,8)
$4^0_1 A(^1\Sigma^-_u) - X(^1\Sigma^+_g)$	45683 (218,9) <sup>b)</sup>	45752 (218,6)
		44211 (226,2)

a) Hemmi i Cool 1996;

b) Barts i Halpern 1989.

### 3.2.3.3. CH

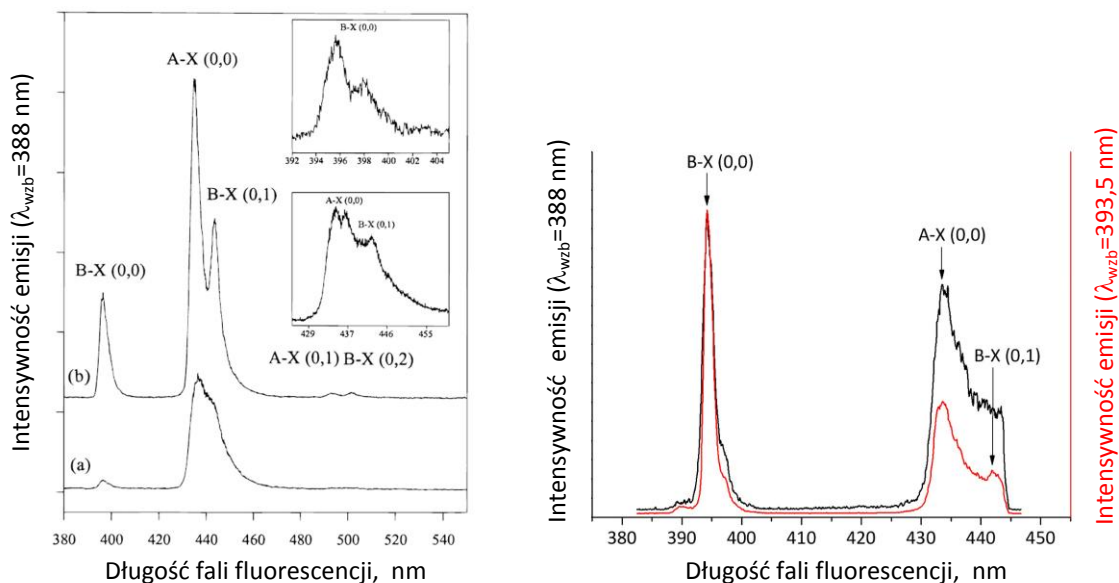
Cząsteczka CH została zidentyfikowana zarówno poprzez rejestrację widm luminescencji, jaki i wzbudzenia luminescencji. Mapa wzbudzenie-emisja (Rys. 86) dobrze obrazuje intensywne pasma.



**Rys. 86. Mapa wzbudzenie-fluorescencja – widoczne pasma pochodzą od rodnika CH wytworzonego z HC<sub>3</sub>N metodą CWRD, matryca Kr, T = 10 K.**

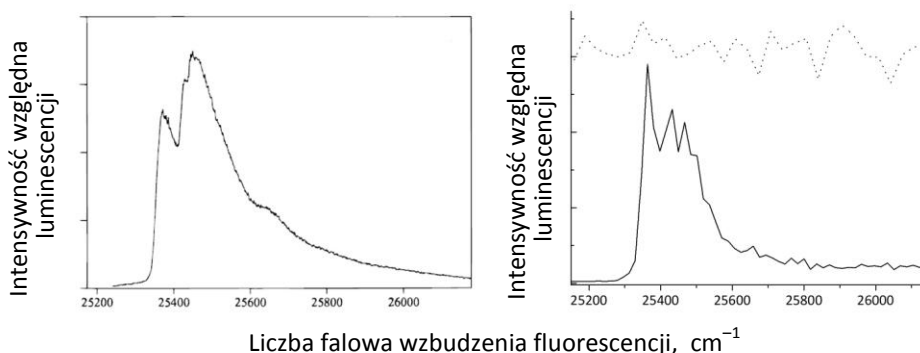
Burroughs i Heaven [2000] badali spektroskopię oraz kinetykę relaksacji rodników CH i CD w matrycach Ar i Kr otrzymanych w rozładowaniach mikrofalowych przez mieszaniny CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> z Ar lub Kr. W celu zwiększenia stężenia rodników CH i CD autorzy poddawali matryce dodatkowo fotolizie promieniowaniem 193 nm. Zamieszczone w ich pracy dane spektroskopowe (Rys. 87 i 88) znacznie ułatwiły identyfikację CH w toku eksperymentów będących przedmiotem Rozprawy.





**Rys. 87.** Po lewej widmo fluorescencji w zestalonym Kr ( $\lambda_{wzb}=388$  nm) dla rodników CH otrzymanych z  $\text{CH}_4$  na drodze rozładowań elektrycznych [Burroughs i Heaven 2000]; (a) widmo po depozycji, (b) widmo po dodatkowej fotolizie promieniowaniem 193 nm. Po prawej widma fluorescencji CH otrzymane metodą CWRD z  $\text{HC}_3\text{N}$  w matrycy Kr:  $\lambda_{wzb}=388$  nm (linia czarna) oraz  $\lambda_{wzb}=393,5$  nm (linia czerwona). (Adapted with permission from [Burroughs i Heaven 2000]. Copyright (2000), American Chemical Society).

Różnice względnych intensywności pasm *A-X* i *B-X* w widmach otrzymanych przez mnie oraz opisanych w pracy Burroughs i Heavena [2000] wynikają przede wszystkim z faktu użycia przez wymienionych autorów filtra, który częściowo pochłaniał promieniowanie w okolicach wzbudzenia, tj. 388 nm. Z tym zastrzeżeniem, widmo uzyskane w moim eksperymencie dla wzbudzenia 388 nm (linia czarna na Rys. 87 po prawej) odzwierciedla widmo Burroughs i Heavena przed fotolizą promieniowaniem 193 nm (czyli krzywą (a) na Rys. 87 po lewej). Na Rys. 87 po prawej linią czerwoną zaznaczono widmo emisji przy wzbudzeniu 393,5 nm – emisja *B-X* była przy tej długości fali bliska maksimum, dzięki czemu wyraźniej wyłoniło się pasmo odpowiadające przejściu (0,1).



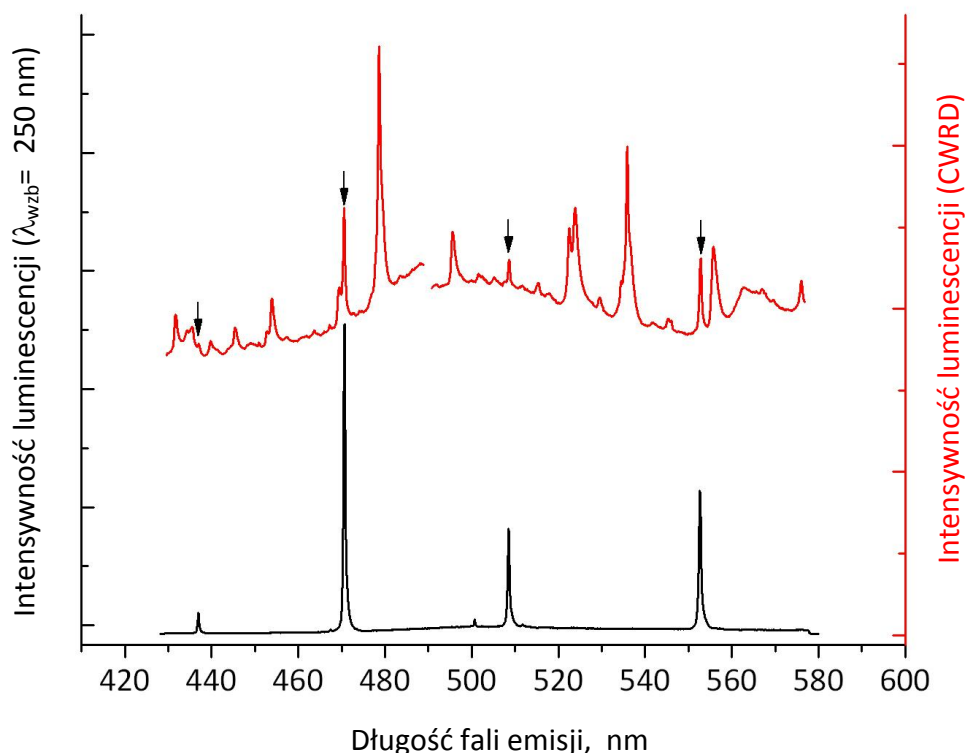
**Rys. 88.** Widma wzbudzenia fluorescencji *B-X* (0,0) rodnika CH: po lewej - otrzymanego z  $\text{CH}_4$ , izolowanego w Kr przez Burroughs i Heavena [2000]; po prawej - powstałego z  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  metodą CWRD. Linia kropkowana – krzywa intensywności lasera wzbudzającego. [Adapted with permission from [Burroughs i Heaven 2000]. Copyright (2000), American Chemical Society].

Na Rys. 88 zaprezentowano porównanie widm wzbudzenia fluorescencji otrzymanych w doświadczeniach Burroughs i Heavena [2000] oraz uzyskanych w toku niniejszej pracy.

Wykazują one dobrą zgodność; różnice wynikają najprawdopodobniej z fluktuacji mocy promieniowania wzbudzającego, która w połączeniu z małą rozdzielczością uzyskanego przeze mnie widma przekład się na skromny stosunek sygnału do szumu.

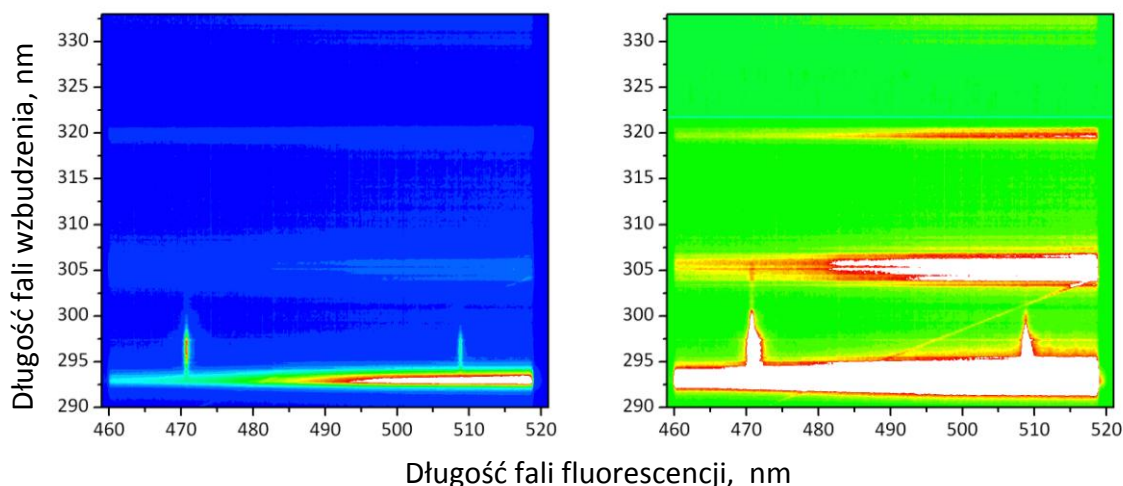
#### 3.2.3.4 C<sub>2</sub>

Luminescencja C<sub>2</sub> została dość łatwo zidentyfikowana w matrycach HC<sub>3</sub>N:Kr deponowanych metodą CWRD – jako pasma systemu Swana  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  [Huber i Herzberg 1979], na podstawie analizy opublikowanej przez Bondybeya [1976] dla matryc Ar i Ne. Dobrze rozdzielone pasma zostały zarejestrowane zarówno w widmie poświaty towarzyszącej depozycji z rozładowaniami CWRD, jak również przy wąskopasmowym (250 nm) wzbudzeniu laserowym (Rys. 89).

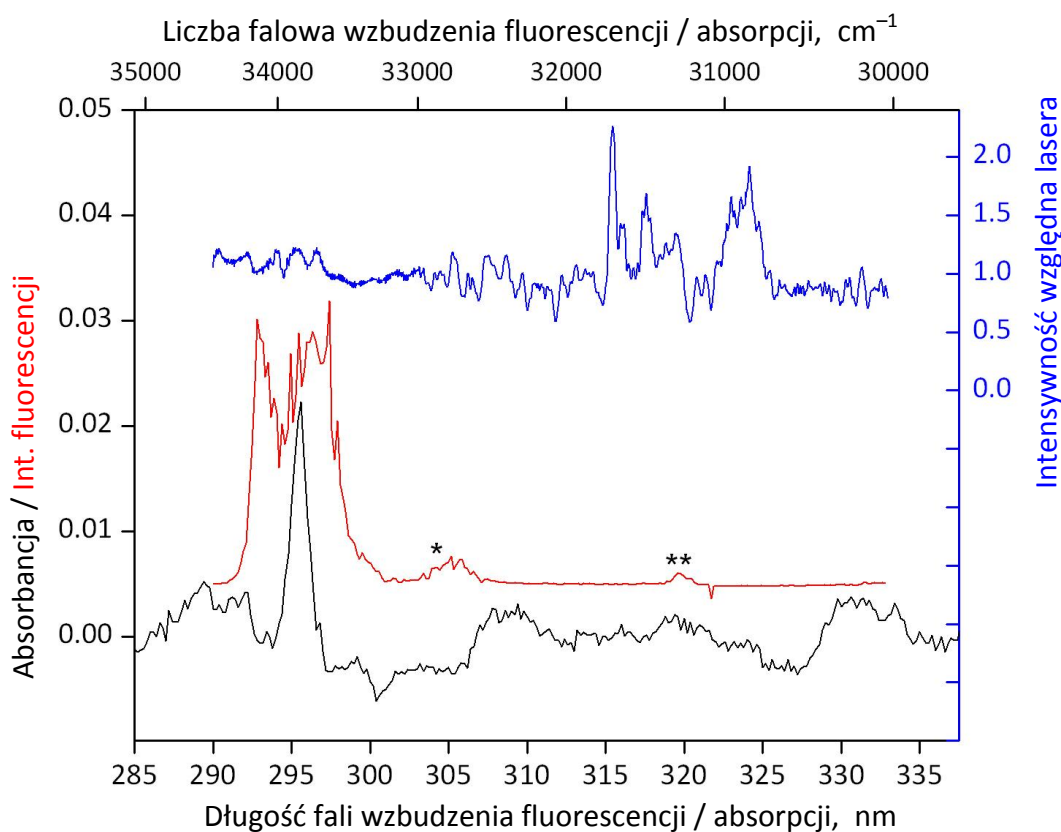


Rys. 89. Porównanie fluorescencji  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  C<sub>2</sub> obserwowanej w matrycy Kr przy wzbudzeniu 250 nm (dolne widmo) oraz widma poświaty towarzyszącej depozycji HC<sub>3</sub>N:Kr metodą CWRD (linia czerwona, u góry; strzałkami zaznaczono pasma C<sub>2</sub>).

Widmo wzbudzenia fluorescencji C<sub>2</sub>, rejestrowane w zakresie 290-333 nm, wykazało obecność maksimów w okolicach 296 i 304 nm. Oba występują w bezpośrednim sąsiedztwie pasm innego indywiduum chemicznego (ok. 292,5 i 305 nm), wzbudzenie których daje silną, szeroką spektralnie emisję (Rys. 90) przypisaną wstępnie rodnikowi C<sub>2</sub>H (na podstawie pracy Boyé i wsp. [2002] badających fotolizę acetyleny w fazie gazowej).



Rys. 90. Mapa wzbudzenie-emisja dla matrycy Kr:HC<sub>3</sub>N zdeponowanej metodą CWRD. Ten sam zakres spektralny zobrazowano w dwóch skalach intensywności dla ujawnienia większej liczby szczegółów. Widoczne dwa wąskie pasma fluorescencji C<sub>2</sub> oraz szerokie pasma innej, prawdopodobnie cząsteczki C<sub>2</sub>H.

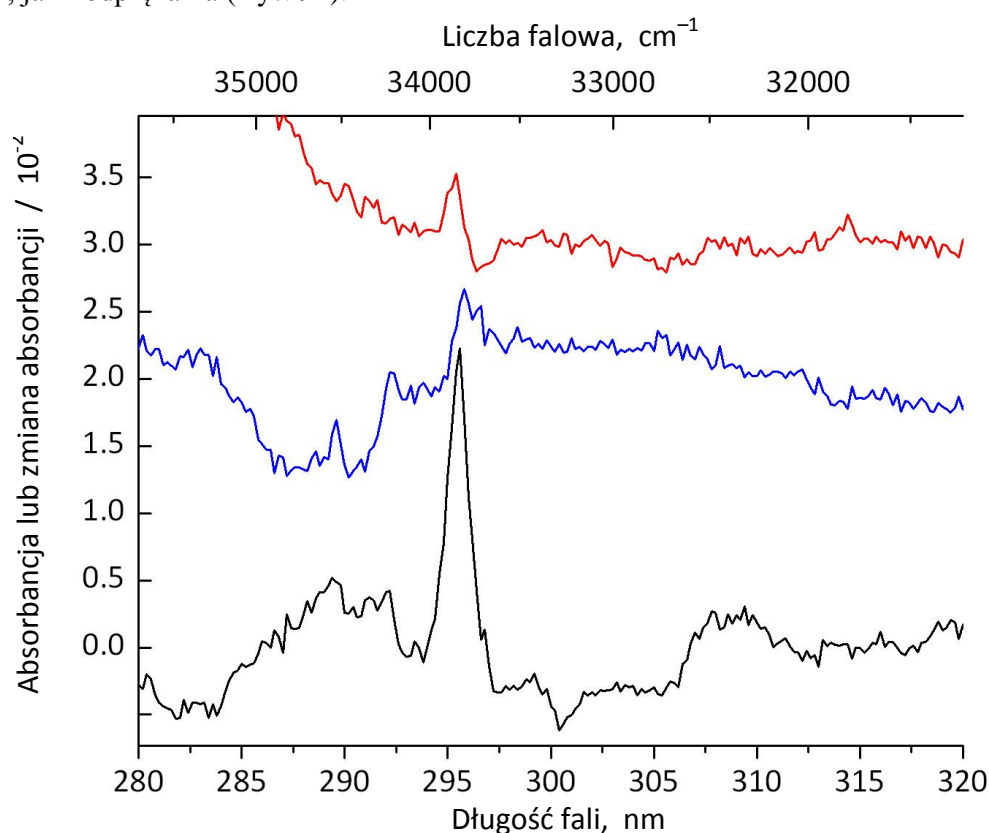


Rys. 91. Porównanie widma absorpcji matrycy HC<sub>3</sub>N:Kr deponowanej techniką CWRD oraz widma wzbudzenia fluorescencji C<sub>2</sub>. \* – słabe pasmo C<sub>2</sub> występujące w bezpośrednim sąsiedztwie silniejszego pasma innego indywidualu (por. Rys. 90, ok. 471 nm); \*\* – pasmo absorpcji nienależące do C<sub>2</sub>.

Postrzępiony profil pasma wzbudzenia fluorescencji (Rys. 91) jest artefaktem wynikającym z fluktuacji mocy lasera wzbudzającego. W widmie absorpcji z Rys. 91 nie widać słabego pasma 304 nm, obecnego w progresji wibronowej widma wzbudzenia. Wynika to najprawdopodobniej ze zbyt niskiego stosunku sygnału do szumu dla pomiaru absorpcji.

Pochodzenie diskutowanych pasm absorpcji nie zostało przeze mnie jednoznacznie wyjaśnione. Silniejsze z nich być może odpowiada pasmu odnotowanemu przez Fiedlera i wsp. [2005] w doświadczeniach z fotolizą acetyleny nadfioletem próżniowym w środowisku zestalonego ksenonu. Pasma to autorzy przypisali wstępnie stanowi z przeniesieniem ładunku,  $C_2^-Xe^+$ , lub wzbronionemu przejściu  $C-X$ .

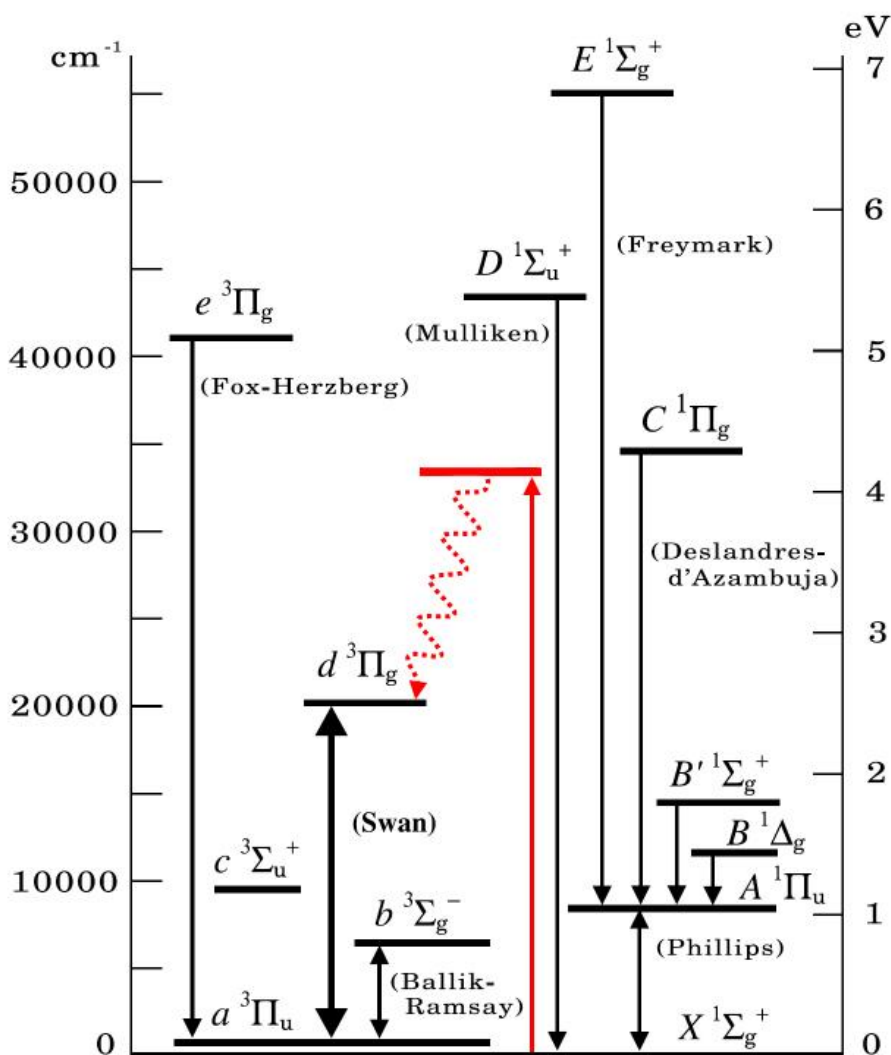
W eksperymentach mających na celu korelację absorpcji UV/Vis z absorpcją IR (patrz Rozdział 3.2.4) badałem m.in., dla matryc otrzymanych metodą CWRD, wpływ naświetlania promieniowaniem z zakresu bliskiego nadfioletu oraz widzialnego („fotowybielania”), a także wpływ odprężania termicznego na pasma absorpcji IR oraz UV/Vis. Zauważyłem, że intensywne pasmo ok. 295,5 nm, obserwowane po depozycji mieszanki  $HC_3N:Kr$  z rozładowaniem CWRD, zyskuje na intensywności zarówno na skutek naświetlania światłem białym, jak i odprężania (Rys. 92).



**Rys. 92.** Linią czarną zaznaczono widmo absorpcji matrycy  $HC_3N:Kr$  po depozycji z CWRD. Liniami kolorowymi zaznaczono przyrosty absorpcji w wyniku naświetlania promieniowaniem ciągłym (niebieska)  $\lambda > 320$  nm oraz odprężenia temperaturowego matrycy (czerwona).

Wzrost intensywności pasma absorpcji  $C_2$ , w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego i bliskiego nadfioletu, związany jest prawdopodobnie z odrywaniem elektronu od anionów  $C_2^-$ , co zaprzeczałoby tezie Fiedlera i wsp. [2005] o możliwym powiązaniu pasma z przejściami związanymi z przeniesieniem ładunku (ang. *charge transfer*)  $C_2^-Xe^+$ . Obecność  $C_2^-$  w matrycy nie została potwierdzona, wydaje się jednak prawdopodobna (w matrycy wykryto obecność innych anionów, mianowicie  $CN^-$  i  $C_3N^-$ , poprzez analizę absorpcji IR – patrz Rozdział 3.2.4 oraz Kołos i wsp. 2008). Próg odpowiedniej reakcji odłączenia elektronu wynosi 3,269 eV, co odpowiada 387 nm [Erwin i Lineberger 1991]; energia ta była dostępna w widmie światła, które stosowałem do fotowybielania

wysokociśnieniowa lampa ksenonową z filtrem wodnym (patrz Rozdział 2.3). Wzrost intensywności pasma po odprężeniu matrycy można natomiast wiązać z rekombinacją wolnych atomów węgla, których współczynnik dyfuzji wzrasta przy podnoszeniu temperatury.



Rys. 93. Diagram przedstawiający przejścia absorpcyjne i emisyjne  $C_2$  (w fazie gazowej) (na podstawie rysunku Tanabashi i wsp. [2007]). Kolorem czerwonym zaznaczono rozważane przejścia.

Na Rys. 93 przedstawiłem diagram przejść elektronowych  $C_2$  poznanych dla fazy gazowej. Rozważana absorpcja 295 nm (która, zważywszy na kriogeniczne temperatury, musi brać początek ze stanu podstawowego) celuje w fazie gazowej w okolice poziomu  $C^1\Pi_g$  ( $T_{00} = 34\,261\text{ cm}^{-1}$  [Huber i Herzberg 1979], co odpowiada 292 nm; w matrycy można się spodziewać niewielkiego przesunięcia, zwykle w kierunku fal dłuższych). System  $X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_g$  jest oczywiście wzbroniony z uwagi na zakaz  $g-g$ ; w literaturze, oprócz wspomnianej wcześniej obserwacji Fiedlera i wsp. [2005] dla w matrycy ksenonowej, brak doniesień o związanych z nim obserwacjach spektroskopowych. Jeżeli źródłem obserwowanej absorpcji jest  $X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_g$ , to można by się również spodziewać pasm emisji systemu Deslandres – d'Azambuja, próby ich wykrycia nie zostały jednak podjęte w trakcie eksperymentu. Wzbudzenie ze stanu podstawowego do  $C^1\Pi_g$  mogłoby ewentualnie wynikać z zaburzenia centrosymetrycznego rozkładu ładunku cząsteczki w zestalonym gazie szlachetnym,

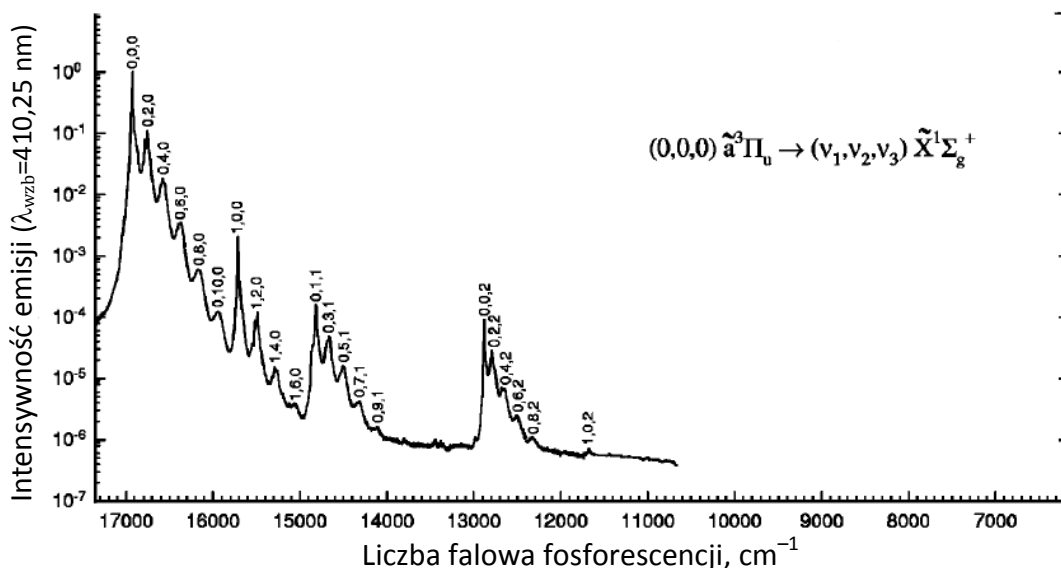
wywołanego odpowiednią geometrią wnęki matrycowej i/lub sąsiedztwem innego indywiduum chemicznego. Obecnie są to jednak wyłącznie spekulacje; pochodzenie obserwowanego pasma absorpcji 295 nm oraz związanego z nim widma wzbudzenia pasm Swana C<sub>2</sub> wymaga dalszych badań.

Biorąc pod uwagę szerokość spektralną absorpcji ok. 295 nm (znacznie przekraczającą szerokość odpowiednich pasm emisji Swana; por. Rys. 90), nie można wykluczyć, że absorpcja ta (być może 2-fotonowa) odpowiada innemu indywiduum chemicznemu, szybko dysocjującemu z wytworzeniem wzbudzonej cząsteczki C<sub>2</sub>.

Oprócz pasm Swana, w emisji zaobserwowałem również prawdopodobnie pasma C-A oraz D-B' (patrz Rys. 62), gdy wzbudzenie realizowane było przy 220,8 nm – tej wstępnej identyfikacji dokonałem na podstawie pracy Wakabayashi'ego i wsp. [2002] dotyczącej spektroskopii luminescencyjnej C<sub>2</sub> w Ne.

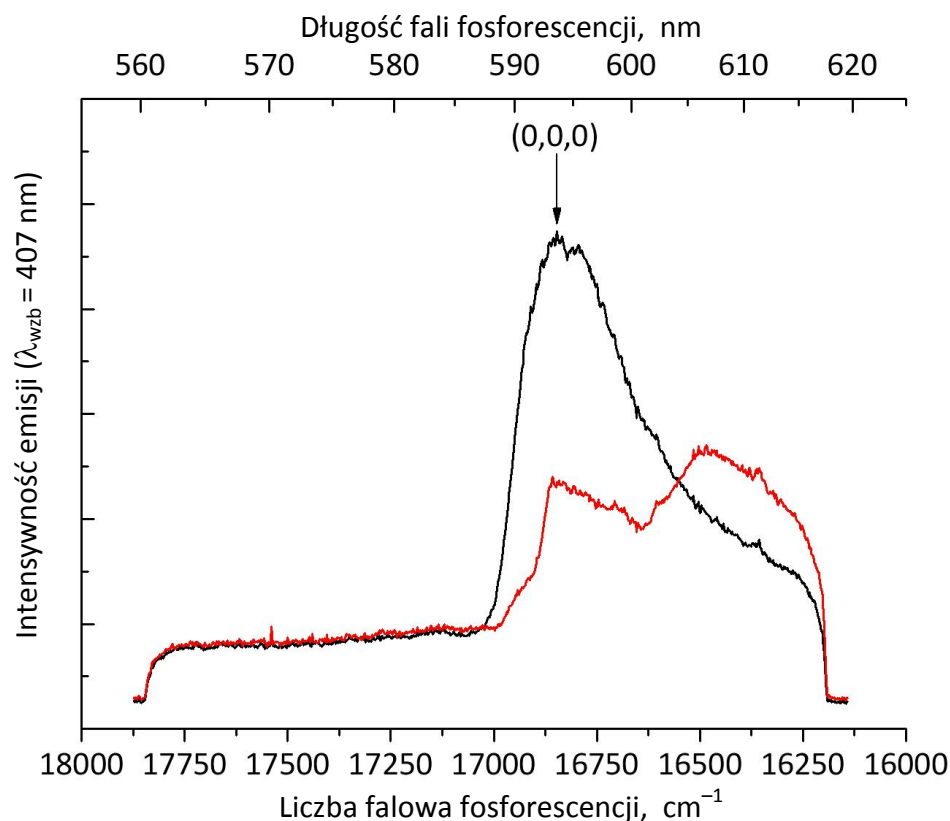
### 3.2.3.5. C<sub>3</sub>

Identyfikacja emisji C<sub>3</sub> w wykonanych przeze mnie doświadczeniach jest prawdopodobna, jednak opiera się na przypisaniu tej cząsteczce zaledwie jednego, szerokiego pasma – na podstawie opisanej przez Čermák i wsp. [1998] spektroskopii C<sub>3</sub> w Ne. Rys. 94 przedstawia literaturowe widmo fosforescencji C<sub>3</sub>, przy wzbudzeniu w maksimum absorpcji elektronowej. Na Rys. 95 zaprezentowałem natomiast widmo długo żyjącej (~μs) emisji zarejestrowanej podczas badań matrycy HC<sub>3</sub>N:Kr/CWRD.



Rys. 94. Fosforescencja  $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  cząsteczki C<sub>3</sub> w stałym Ne wzbudzona promieniowaniem 410,25 nm (maksimum absorpcji pasma A(0,0,0) –X) obserwowana przez Čermák i wsp. [1998]. (Reprinted with permission from [Čermák i wsp. 1998]. Copyright 1998, American Institute of Physics).





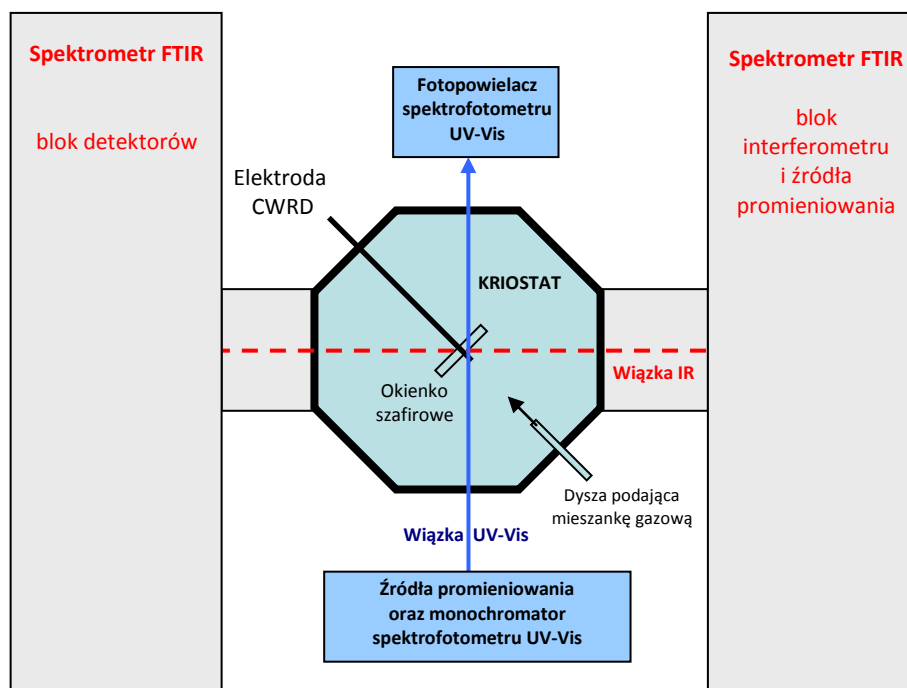
**Rys. 95.** Widmo emisji (kolor czarny) przypisane cząsteczce  $C_3$ , zarejestrowane w matrycy  $HC_3N:Kr/CWRD$  przy wzbudzeniu długością fali 407,0 nm. Kolorem czerwonym oznaczono widmo zmierzone (w tych samych warunkach wzbudzenia) po termicznym odprężeniu matrycy.

Na zboczu widma emisji z Rys. 95 można zaobserwować jedynie ślady struktury podobnej do znalezionej dla  $C_3$  w Ne przez Čermáka, co może być skutkiem zmiany Ne na Kr. Po odprężeniu termicznym (linia czerwona na Rys. 95) widać znaczny spadek intensywności pasma oraz równoczesne pojawianie się pasma o porównywalnej intensywności, z maksimum ok.  $16\,500\text{ cm}^{-1}$  (nie zostało ono zidentyfikowane). Jeżeli przypisanie cząsteczce  $C_3$  pasma  $16\,850\text{ cm}^{-1}$  jest poprawne, wówczas spadek jego intensywności po odprężeniu można tłumaczyć udziałem  $C_3$  w reakcjach stymulowanych zwiększonym współczynnikiem dyfuzji, w szczególności przyłączeniem wodoru z utworzeniem  $C_3H$  (efektywność takich procesów byłaby większa niż np. reakcji  $C_2 + C \rightarrow C_3$ ). Rodnik  $C_3H$  nie został zaobserwowany, należy jednak pamiętać, że w literaturze nie odnalazłem doniesień na temat luminescencji  $C_3H$ .

Powstawanie cząsteczek małych, takich jak CH, CN,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_2N_2$  w matrycach zawierających cyjanoacetylen i związki pokrewne jest tematem wartym kontynuacji, nie tylko ze względu na fotochemię prekursora, lecz także dla poszerzenia wiedzy o specyfice procesów zachodzących w sztywnym środowisku niskotemperaturowym. Interesujące będzie też lepsze poznanie, w przyszłych doświadczeniach, właściwości spektroskopowych rodniaka  $C_3N$  – jednego z głównych, jak można przypuszczać, produktów fotolizy  $HC_3N$  – którego detekcja ciągle jest trudna.

### 3.2.4. Próby korelacji absorpcji UV-Vis z absorpcją IR

Przy użyciu specjalnie w tym celu zaprojektowanego i zbudowanego układu doświadczalnego, umożliwiającego korelację absorpcji IR z absorpcją UV/Vis (Rys. 96), przeprowadzone zostały równoległe pomiary w obu zakresach spektralnych – dla matryc niskotemperaturowych domieszkowanych  $\text{HC}_3\text{N}$ , poddanych fotolizie ultrafioletem próżniowym, oraz dla matryc otrzymywanych techniką CWRD. Dla potrzeb eksperymentu dokonano modyfikacji spektrofotometru UV-Vis Cary 17 opisanej w Rozdziale 2.2.

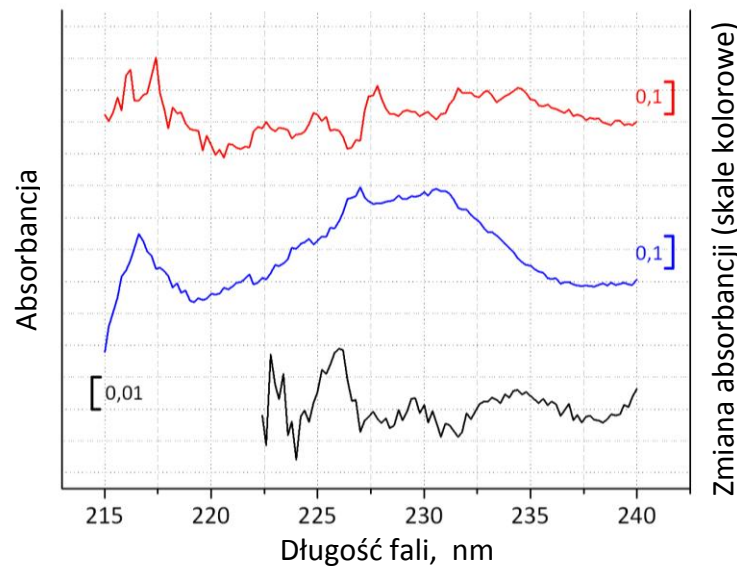


Rys. 96. Schemat układu do pomiarów korelacji absorpcji UV-Vis z absorpcją IR. Kriostrat przedstawiono w konfiguracji do eksperymentów typu CWRD.

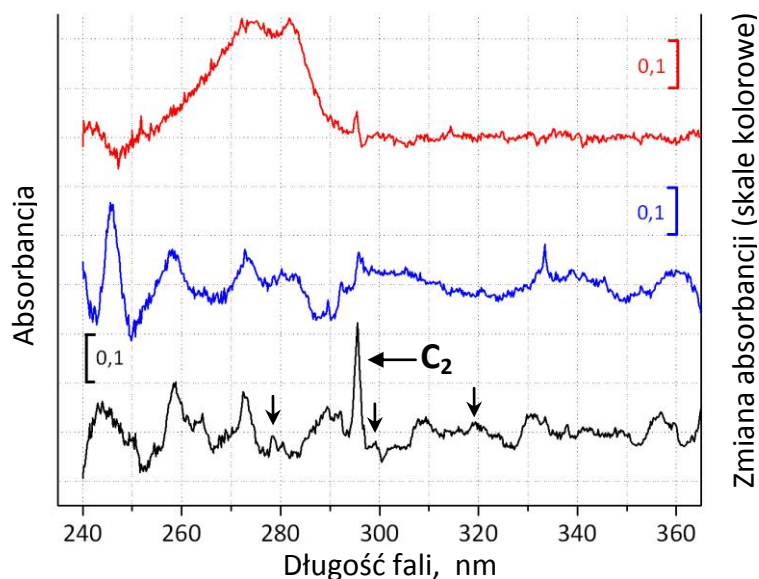
W celu uzyskania matryc kryptonowych o zadowalających właściwościach optycznych (minimalizacji rozproszenia promieniowania w zakresie UV-Vis), depozycję z rozładowaniem prowadzono w  $T = 30$  K. Późniejsze odprężanie temperaturowe zrealizowane było w temperaturze ok. 40 K.

Widma absorpcji elektronowej okazały się bogate w nowe (tj. nieobserwowane dla samego prekursora) szczegóły spektralne (poszczególne zakresy spektralne przedstawione są na Rys. 97, 98 i 99). Większość z nich ciągle umyka identyfikacji – jedynymi wstępnie zinterpretowanymi są dwa pasma w okolicach 294 nm (w Ar), które mogą być związane z cząsteczką  $\text{C}_2$  (patrz Rozdział 3.2.3.4) oraz dobrze znane intensywne pasmo „systemu fioletowego” rodnika CN w okolicach 388 nm (dla matrycy deponowanej techniką CWRD; patrz Rozdział 3.2.3.1). W eksperymentach tych zostały również wykryte słabe absorpcje UV, które mogą odpowiadać najsilniejszym pasmom wzbudzenia luminescencji  $\text{C}_6\text{N}_2$  (por. Rys. 98 i 46 – pasma w ok. 278, 298 i 319 nm zaznaczone pionowymi strzałkami na Rys. 98).

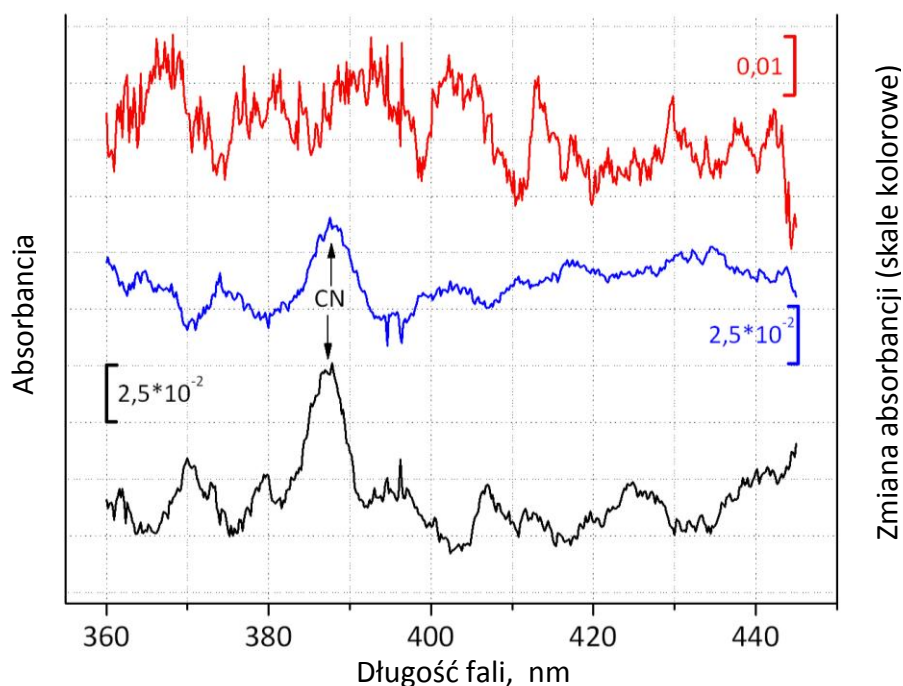




Rys. 97. Absorbancja matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowysielania (linia niebieska) i odprężania temperaturowego w 40 K (linia czerwona). Dolne widmo absorbancji ma ograniczony zakres spektralny, ze względu na brak odpowiedniego widma referencyjnego w obszarze 215-222,4 nm.

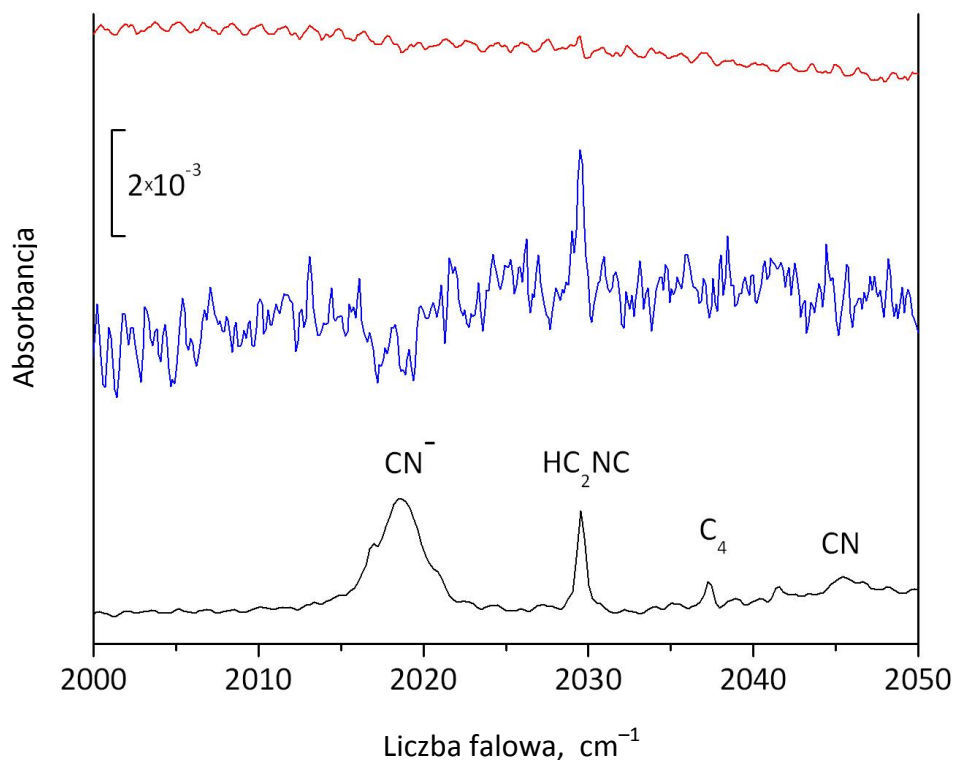


Rys. 98. Absorbancja matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}$  zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowysielania (linia niebieska) i odprężania temperaturowego w 40 K (linia czerwona); strzałki pionowe oznaczają domniemane pasma  $\text{C}_6\text{N}_2$  – por. Rys. 46.



**Rys. 99.** Absorbancja matrycy HC<sub>3</sub>N:Kr zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowycielania (linia niebieska) i odprężenia temperaturowego w 40 K (linia czerwona).

Podjęte zostały próby korelacji obserwowanych pasm absorpcji UV-Vis produktów z pasmami absorpcji IR. Polegały one na rejestracji widm w obu zakresach spektralnych, po depozycji mieszanki z rozładowaniem CWRD, następnie po odprężeniu temperaturowym matrycy, a na koniec po fotowycielaniu produktów. Nie stwierdziłem jednak żadnego bezpośredniego przypadku korelacji. Za przypadek pośredni można uznać spadek intensywności pasma absorpcji IR anionu CN<sup>-</sup> (2019 cm<sup>-1</sup>, Rys. 100, przypisanie dokonane za Khriachtchevem i wsp. [2006]) – pojawiający się w wyniku fotowycielania matrycy – któremu towarzyszył wzrost intensywności systemu fioletowego rodnika CN. Obserwacja ta jest dowodem na fotolityczną neutralizację anionu CN. Powinowactwo elektronowe CN<sup>-</sup> w fazie gazowej zostało oszacowane na 3,862 eV [Bradforth 1993], co odpowiada ok. 321 nm. Wartość ta sytuuje się w pobliżu granicy przepuszczalności zastosowanego filtra wodnego (por. Rys. 34, Rodział 2.3).



**Fig. 100.** Absorbancja IR matrycy  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$  po depozycji (linia czarna), efekt fotowycielania (widmo różnicowe, linia niebieska) i efekt odprężania temperaturowego (widmo różnicowe, linia czerwona).

Te spośród obserwowanych produktów, których przejścia oscylacyjne w podczerwieni są silne, charakteryzują się najwyraźniej bardzo niskimi siłami oscylatora dla absorpcji UV/Vis – i na odwrót, produkty manifestujące się intensywnymi pasmami elektronowymi mają niskie prawdopodobieństwa przejść IR.

Planowane są badania w fazie gazowej, z użyciem techniki strat we wnęce rezonansowej (ang. *cavity ring-down spectroscopy* – CRDS), które dają szansę wykrycia słabych absorpcji elektronowych produktów fotolizy  $\text{HC}_3\text{N}$ , znanych już ze spektroskopii IR, np. izomeru iminowego  $\text{HNC}_3$ . Doświadczenia te nie przyczynią się raczej w sposób bezpośredni do identyfikacji prezentowanych wyżej pasm absorpcji elektronowej w matrycach, być może pozwolą jednak na wykluczenie niektórych potencjalnych kandydatów.

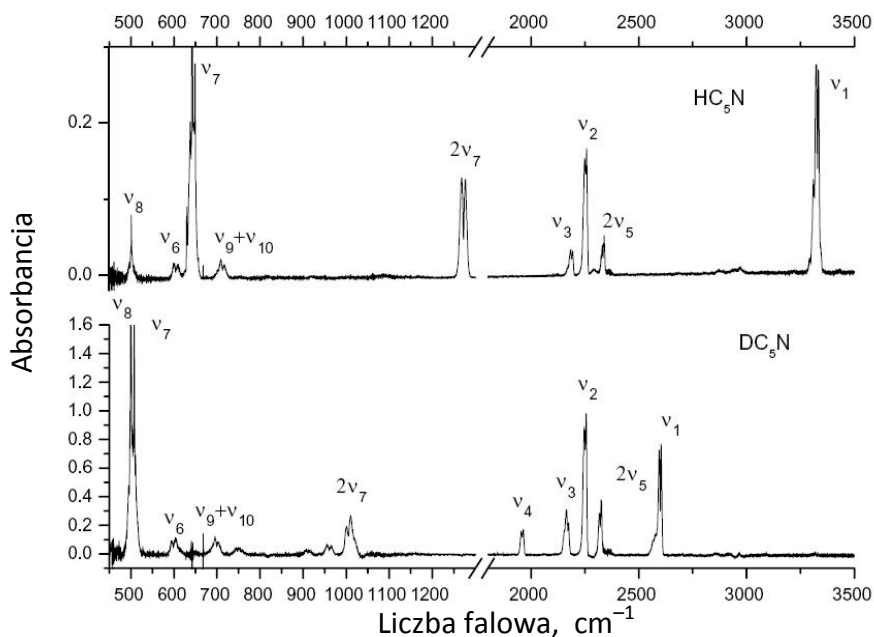
### 3.3. Spektroskopia i fotochemia HC<sub>5</sub>N

Badania dotyczące spektroskopii cyjanodwuacetyleny (HC<sub>5</sub>N) oraz produktów jego fotolizy (bądź konwersji techniką CWRD) stanowią jeden z głównych nurtów Rozprawy. Przeprowadzone eksperymenty wiązały się w pierwszej kolejności z absorpcyjną spektroskopią oscylacyjną. Zostały one następnie rozszerzone o spektroskopię elektronową (zarówno absorpcyjną jak i emisyjną), a także ramanowską.

#### 3.3.1. Spektroskopia HC<sub>5</sub>N

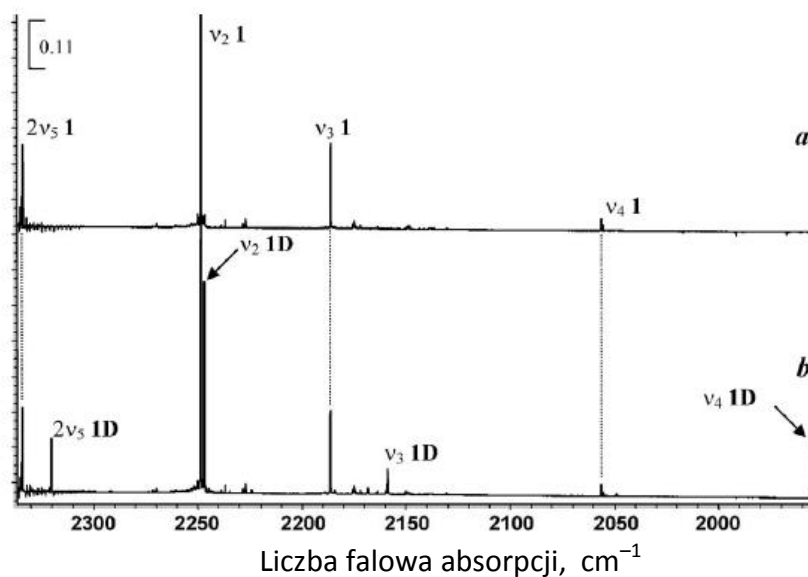
##### 3.3.1.1. Spektroskopia oscylacyjna

W pierwszych eksperymentach poświęconych spektroskopii HC<sub>5</sub>N opisanych w literaturze, niewielkie ilości związku syntetyzowane były w wyładowaniach elektrycznych poprzez gazową mieszaninę HC<sub>3</sub>N i acetyleny. Dzięki temu Alexander i wsp. [1976] wyznaczyli stałe rotacyjne, długości wiązań oraz moment dipolowy cząsteczki, a w dalszej kolejności uzyskane zostały częstotliwości drgań  $\nu_7$  i  $\nu_2$  [Yamada i Winnewisser 1985]. Haas i wsp. [1994] przypisali też pewne pasma absorpcji IR kombinacyjnym „przejściom gorącym” z udziałem modu  $\nu_{11}$ . Ze względu na obecność intensywnych pasm innych produktów rozładowań, nie był jednak możliwy pomiar pozostałych modów oscylacyjnych. Coupeaud i wsp. [2006] uzyskali śladową ilość HC<sub>5</sub>N z HC<sub>3</sub>N i C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> przez fotolizę ultrafioletem próżniowym prekursorów zawartych w matrycy argonowej, jednak dopiero opracowanie przez Troleza i Guillemina [2005] preparatywnej syntezy dowolnych ilości czystego związku pozwoliło Bénilanowi i wsp. [2007] na przeprowadzenie dokładnej analizy spektralnej HC<sub>5</sub>N i DC<sub>5</sub>N w zakresie 400-4000 cm<sup>-1</sup> (Rys.101, Tabela 24).



Rys. 101. Widma gazowych próbek  $\text{HC}_5\text{N}$  oraz  $\text{DC}_5\text{N}$ , zmierzone przez Bénilana i wsp. [2007] w zakresie  $350\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością  $0,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 295\text{ K}$ . (Reprinted from [Bénilan i wsp. 2007], Copyright 2007, with permission from Elsevier).

Coupeaud i wsp. [2007] wykonali analogiczne pomiary w argonowej matrycy niskotemperaturowej (Tabela 24, Rys. 102), co stanowiło etap wstępny przed podjęciem, w ramach mojego doktoratu, badań fotochemii kriogenicznie izolowanego związku.



Rys. 102. Widma absorpcji IR  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycy Ar (10 K): (a) naturalny skład izotopowy; (b) próbka wzbogacona w deuter (ok. 15% molowych  $^2\text{H}$ ). (Reprinted with permission from [Coupeaud i wsp. 2007], Copyright 2007, American Institute of Physics).

Prezentowane w tym podrozdziale prace poświęcone spektroskopii IR  $\text{HC}_5\text{N}$  miały charakter uzupełniający w stosunku do wcześniejszych badań i skupiały się na zbadaniu izotopologów  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$  i  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  w matrycy Ar oraz na określeniu częstotliwości oscylacyjnych w matrycach z Kr i Xe. Podobnie jak wspomniana praca Coupeaud i wsp. [2007], pomiary te stanowiły niezbędny wstęp do eksperymentów mających na celu badania fotochemiczne (których wyniki prezentowane są w Rozdziale 3.3.2). Eksperymenty w Kr i Xe

służyły również pomocą przy weryfikacji stopnia czystości oraz agregacji HC<sub>5</sub>N w badaniach dotyczących spektroskopii elektronowej cząsteczki (Rozdział 3.3.1.2).

**Tabela 24. Spektroskopia oscylacyjna HC<sub>5</sub>N.**

Mod	Przewidywania teoretyczne					Dane eksperymentalne					
	CCSD(T)/cc-pVTZ <sup>a)</sup> anharmoniczne i harmoniczne (kursywą)		B3LYP/aug-cc-pVTZ harmoniczne, skalowane czynnikiem 0,96			Faza gazowa <sup>d)</sup>		Matryca Ar			
	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Int, IR	$\nu^{b)}$ , $\text{cm}^{-1}$	Intensywności		Absorpcja IR		Absorpcja IR <sup>e)</sup>		Raman <sup>f)</sup>	
				IR <sup>b)</sup>	Ramana <sup>c)</sup>	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Int. km / mol	$\nu_{\text{IR}}$ , $\text{cm}^{-1}$	Int. względne, %	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Int. względne , %
$\nu_3 + \nu_5$	3334 3382	39,0 –	3345	–	–	3333 R 3322 P	100	3320,3	15	3317,1 <sup>T</sup>	0,04
$\nu_1$	3349 3455	49,0 91	3321	121	22				3304,0	60	3303,6
$2\nu_5$	2262 2314	29,6 –	2306	–	–	2339 R 2330 P	11	2334,3	12	2334,5	14
$\nu_2$	2319 2318	33,6 66	2256	98	2617	2257 R 2248 P	52	2248,5	45	2249,0	100
$\nu_3$	2198 2225	5,5 3,9	2192	2	489	2192,5 R 2182,5 P	11	2186,4	12	2184,9	25
$\nu_4$	2067 2090	0,08 0,03	2061	0	369	brak		2056,5	1	2056,8	18
$2\nu_7$	– 1301 <sup>g)</sup>	– –	1306	–	–	1276 R 1267 P	30	1271,4	21	brak	
$\nu_5$	1147 1157	0,10 0,13	1153	1	0	brak		brak		brak	
$\nu_6$	602 606	0,34 0,34	603	0	5	brak		brak		611,0	0,9
$\nu_7$	– 651 <sup>g)</sup>	– –	653	39	5	642,2	75	643,6	100	642,8	0,9
$\nu_8$	– 501 <sup>g)</sup>	– –	545	3	13	500,9	6,1	502,4	32	501,8	17
$\nu_9$	– 477 <sup>g)</sup>	– –	485	0	0	poza zasięgiem		brak		466,6	2,2
$\nu_{10}$	– 263 <sup>g)</sup>	– –	272	9	0	poza zasięgiem		poza zasięgiem		261,6	0,35
$\nu_{11}$	– 109 <sup>g)</sup>	– –	108	0	1	poza zasięgiem		poza zasięgiem		138 <sup>i)</sup>	– <sup>i)</sup>

a) Botschwinia i wsp. 1997;

b) Gronowski i Kołos 2006;

c) Gronowski i Kołos 2007;

d) Bénilan i wsp. 2007;

e) Coupeaud i wsp. 2007;

T – przypisanie wymagające potwierdzenia.

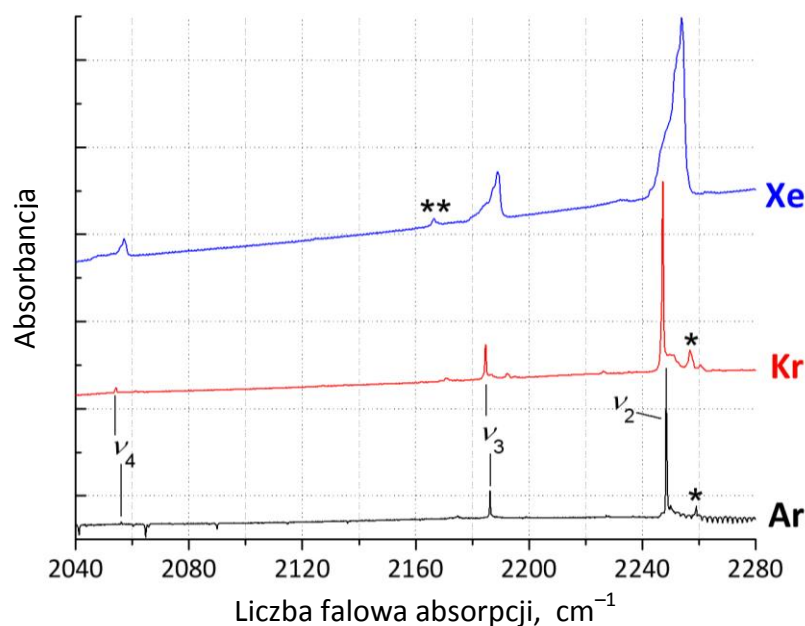
f) wzbudzenie laserem HeNe  $\lambda_{\text{HeNe}} = 632 \text{ nm}$ ;

g) obliczone w bazie cc-pVQZ [Degli Esposti i wsp. 2005];

i) pomiar na granicy zakresu detekcji, obarczony dużą niepewnością;

Badane przeze mnie matryce z Ar, Kr i Xe zostały przygotowane w standardowy dla HC<sub>5</sub>N sposób (opisany w Rozdziale 2.1). Efektywność mieszania się prekursora z gazami szlachetnymi malała wraz ze wzrostem masy atomowej tych gazów; dla Kr wymieszanie było trochę, a dla Xe znacząco gorsze niż dla Ar, co skutkowało większym niż zakładane stężeniem prekursora w zestalonej próbce, gorszą izolacją matrycową i w konsekwencji poszerzeniem

spektralnym – poprzez obecność zagregowanych cząsteczek prekursora (por. Rys. 103). Uzyskane dane dotyczące częstotliwości modów oscylacyjnych w trzech ośrodkach (Ar, Kr, Xe) znajdują się w Tabeli 25.



Rys. 103. Fragment widma absorpcji IR  $\text{HC}_5\text{N}$  w Ar, Kr i Xe. W widmie w Xe wyraźnie widoczne pasma agregatów  $\text{HC}_5\text{N}$ ; \* - prawdopodobnie pasma mikrootoczeń; \*\* - pasmo niezidentyfikowane.

Tabela 25. Częstotliwości oscylacyjne  $\text{HC}_5\text{N}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) w matrycach Ar, Kr i Xe.

Mod	Matryca		
	Ar <sup>a)</sup>	Kr <sup>b)</sup>	Xe <sup>c)</sup>
$\nu_3+\nu_5$	3320,3	n/o	3320,0
$\nu_1$	3304,0	3298,2, 3300,3	3297,8
$2\nu_5$	2334,3	2335,3	2345,8
$\nu_2$	2248,5	2247,2	2254,0
$\nu_3$	2186,4	2184,8	2189,1
$\nu_4$	2056,5	2054,4	2057,3
$2\nu_7$	1271,4	1271,2	nd.
$\nu_5$	no.	no.	nd.
$\nu_6$	no.	no.	nd.
$\nu_7$	643,6	643,4, 641,2, 642,1, 642,7	nd.
$\nu_8$	502,4	499,8 / 500,9	nd.

a) Coupeaud i wsp. 2007;

b) tam, gdzie podano więcej niż jedną wartość – częstotliwości odnoszą się do rozszczepienia na pasma wywołane mikrootoczeniami matrycowymi i/lub agregacją cząsteczek; wartości podano w porządku malejących intensywności pasm;

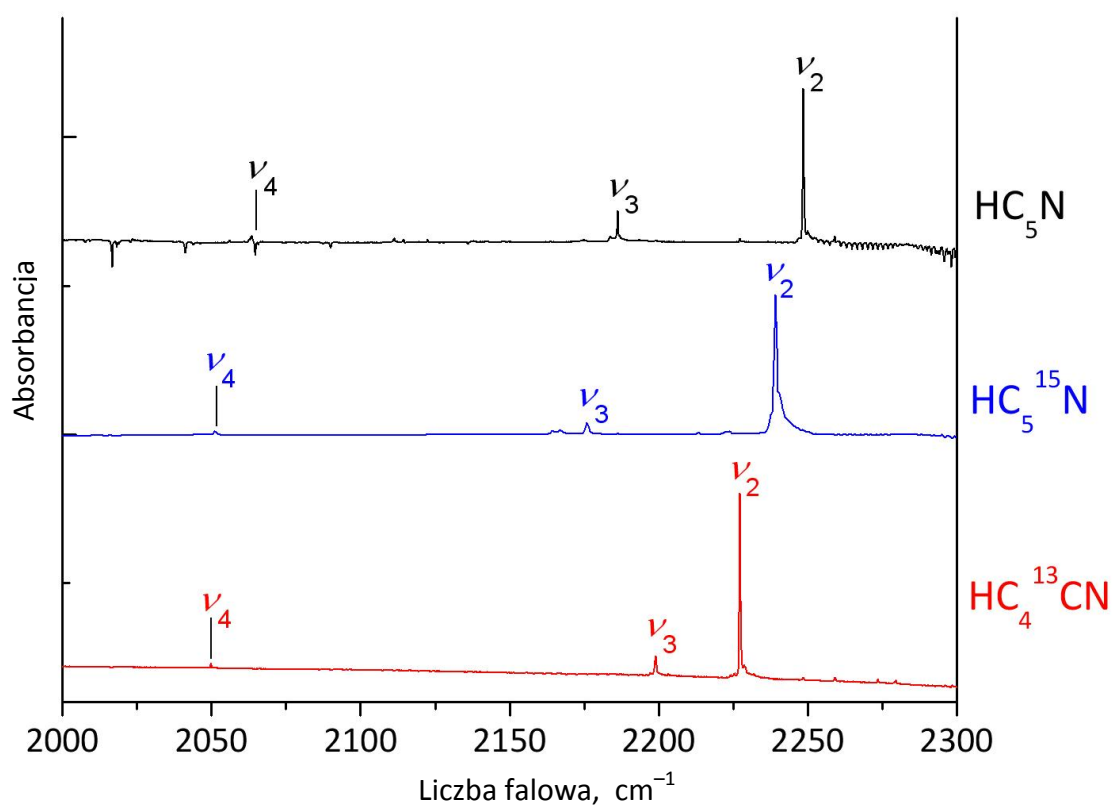
c) w przypadku matrycy Xe (patrz Rys. 103) podane wartości należy raczej odnieść do pasm agregatów;

nd. – pasmo w obszarze niedostępnym spektralnie;

no. – pasmo nie zostało zaobserwowane.

Skomplikowana i kosztowna synteza izotopomerów  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  i  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$  została wykonana przez J.-C. Guillemina we współpracy z Zespołem Astrochemii Laboratoryjnej IChF PAN. Jej pierwszym owocem były zmierzone przez mnie widma absorpcji IR izotopomerów (Rys. 104), które dostarczyły przesunięć izotopowych modów podstawowych, kombinacyjnych i nadtonów. Następnym i zarazem głównym rezultatem badań izotopowych była identyfikacja produktów fotolizy (potencjalnych nowych cząsteczek astrochemicznych) – zaprezentowana w Rozdziale 3.3.2.

Tabela 26 przedstawia szczegółową analizę efektów izotopowych. Izotopomer  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  wykazuje ponadto intrygujące zjawisko dodatniego przesunięcia częstości modu  $\nu_3$ , które nie znalazło dotąd uzasadnienia teoretycznego (kolor czerwony na Rys. 104 i w Tabeli 26).



Rys. 104. Fragment widma absorpcji IR izotopologów  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycy Ar.



Tabela 1. Spektroskopia IR izotopomerów HC<sub>5</sub>N. Porównanie harmonicznych (skalowanych czynnikiem 0,96) częstotliwości oscylacyjnych B3LYP/aug-cc-pVTZ [Gronowski 2010] z wartościami eksperymentalnymi dla izotopomerów HC<sub>5</sub>N.

Mod	HC <sub>5</sub> N			HC <sub>5</sub> <sup>15</sup> N			HC <sub>4</sub> <sup>13</sup> CN			DC <sub>5</sub> N*			
	Obliczenia		Eksperyment	Obliczenia		Eksperyment	Obliczenia		Eksperyment	Obliczenia		Eksperyment	
	$\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	Int, km/mol	$\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\text{Int IR \%}$	$\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\text{Int IR \%}$	$\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\text{Int IR \%}$	$\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{i-1}$ cm <sup>-1</sup>
$\nu_3 + \nu_5$	3345	-	3320,3	15	-	-	-4,6; +4,0	-	3319,8	-0,5	-	3281,8 <sup>T</sup>	-
$\nu_1$	3321	121	3304,0	60	-1	0	-2,2	0	3301,6	-2,4	-739	2588,7	-715,3
$2\nu_5$	2306	-	2334,3	12	-	-	-10,1	-	2329,3	-5,0	-	2320,2	-14,1
$\nu_2$	2256	98	2248,5	45	-9	0	-8,1	-23	2227,3	-21,2	-1	2246,9	-1,6
$\nu_3$	2192	2	2186,4	12	-12	-94	-10,5	-26	2199,1	+12,8	-23	2158,9	-27,5
$\nu_4$	2061	0	2056,5	1	-5	+190	-5,4	-6	2049,9	-6,2	-110	1955,8	-100,4
$2\nu_7$	1306	-	1271,4	21	-	-	0,2	-	1271,4	0	-	no.	no.
$\nu_5$	1153	1	no.	no.	+4	+5	no.	-2	no.	no.	-11	no.	no.
$\nu_6$	603	0	no.	no.	-7	-12	no.	-5	no.	no.	-8	no.	no.
$\nu_7$	653	39	643,6	100	0	0	+0,3	0	643,9	+0,3	-113	507,8	-135,8
$\nu_8$	545	3	502,4	32	0	-4	-0,5	-12	496,8	-5,6	-26	no.	no.
$\nu_9$	485	0	no.	no.	-1	-9	no.	-10	no.	no.	-16	nd.	nd.
$\nu_{10}$	272	9	nd.	nd.	-1	-2	nd.	-7	nd.	nd.	-14	nd.	nd.
$\nu_{11}$	108	0	nd.	nd.	-1	-14	nd.	0	nd.	nd.	-4	nd.	nd.

T – przypisanie niepewne – pasma o podobnej intensywności;

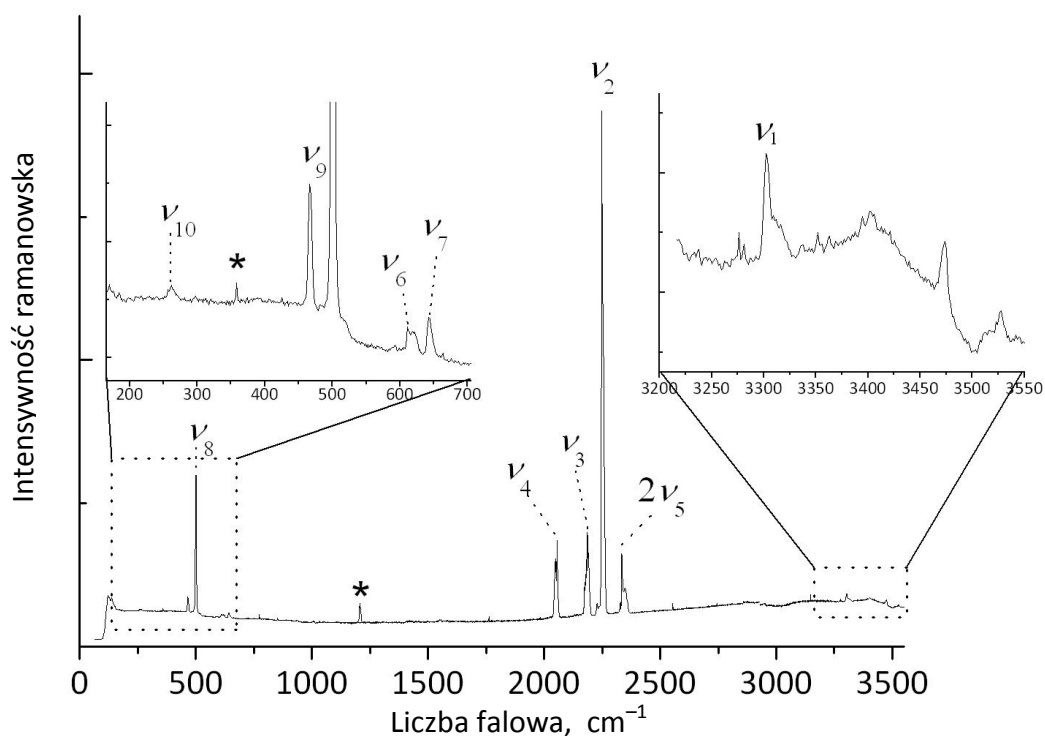
\* – pomiary A. Coupeaud (Marsylia), wyniki częściowo opublikowane w artykule Coupeaud i wsp. [2007];

nd. – zakres niedostępny aparaturowo;

no. – pasmo nie zostało zaobserwowane.

Oddzielny projekt stanowiło zbadanie spektroskopii Ramana  $\text{HC}_5\text{N}$ , która dotychczas nie została opisana w literaturze. Pomiary wykonałem w środowisku zestalonego argonu wykorzystując spektrometr/mikroskop ramanowski (Rozdział 2.2).

7-atomowa liniowa cząsteczka  $\text{HC}_5\text{N}$  ma 6 drgań rozciągających i 5 zginających. Widma uzyskane za pomocą spektrometru Ramana pozwoliły na znalezienie (Tabela 24, Rys. 105) 10 spośród tych 11 modów oscylacyjnych (przy czym drganie  $\nu_5$  pojawiło się wyłącznie w formie nadtonu, natomiast  $\nu_{11}$  znajduje się na granicy zakresu detekcji i zmierzona częstotliwość tego modu należy traktować jako przybliżoną). Szczególnie cenny jest tu pomiar niskoczęstotliwościowych modów  $\nu_9$  i  $\nu_{10}$ , niedostępnych dla wykorzystywanego przez mnie spektrometru FTIR.



**Rys. 105. Oscylacyjne widmo Ramana  $\text{HC}_5\text{N}$  – wzbudzenie laserem HeNe (632 nm) oraz (fragment widma powyżej  $3216\text{ cm}^{-1}$ ) laserem  $\text{Ar}^+$  (514 nm).**

Jak wynika z wartości zamieszczonych w Tabeli 24, częstotliwości przejść ramanowskich różnią się nieznacznie od określonych na podstawie widm absorpcji FTIR:  $1,5\text{ cm}^{-1}$  dla  $\nu_3$  oraz mniej niż  $1\text{ cm}^{-1}$  dla pozostałych modów. Różnice te są raczej wynikiem niedoskonałej kalibracji przyrządu ramanowskiego, niż obecności pasm agregatów (w szczególności, pasmo agregatów jest dobrze widoczne w okolicach  $\nu_1$  (Rys.105) jako szeroka struktura spektralna obok pasma cząsteczek izolowanych). Agregacja może w pewnym stopniu wpływać na względne intensywności pasm ramanowskich zamieszczonych w Tabeli 24; odpowiednie zmierzone wartości tym nie mniej dość dobrze zgadzają z przewidywaniami teoretycznymi, odniesionymi do izolowanych cząsteczek gazowych.

### 3.3.1.2. Spektroskopia elektronowa

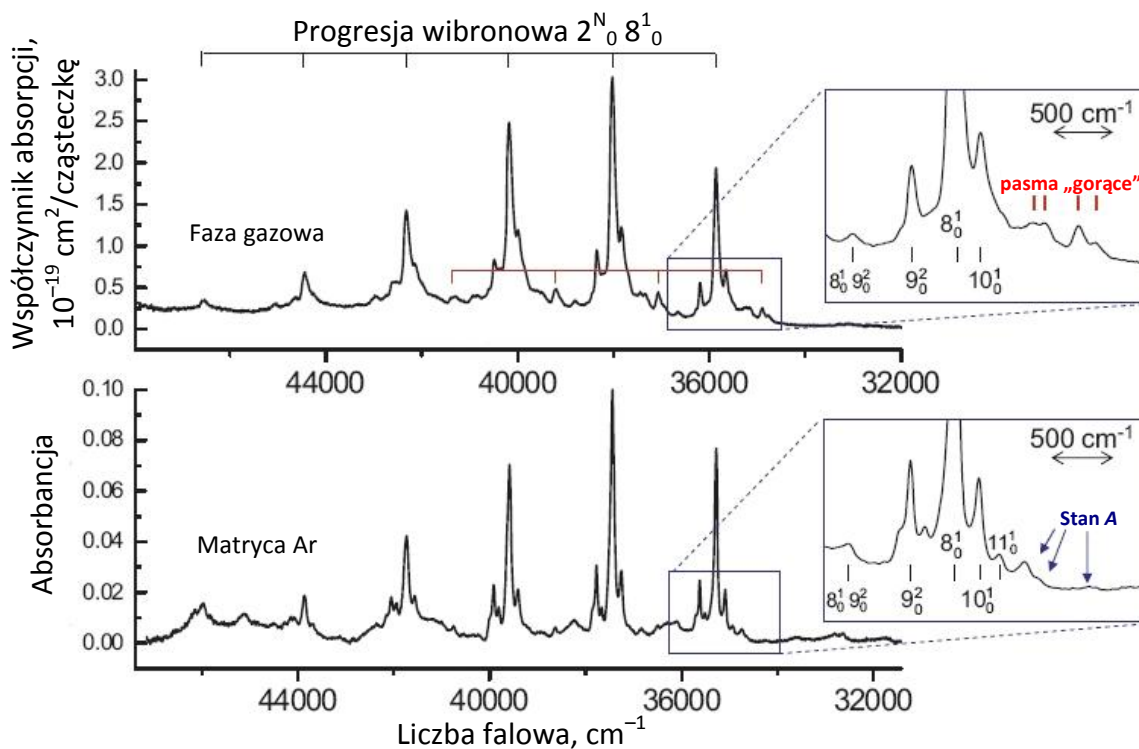
Do czasu rozpoczęcia prowadzonych przeze mnie badań, spektroskopia elektronowa cyjanodwuacetyleny nie była w ogóle znana. Wcześniejsze doświadczenia dotyczące cząsteczek z grupy cyjanoacetylenów, tj.  $\text{HC}_3\text{N}$  [Job i King 1966a i 1996b, Bruston i wsp. 1989],  $\text{C}_4\text{N}_2$  [Miller i Hannan 1958, Winther i Schönhoff 1997, Fischer i wsp. 2003],  $\text{C}_6\text{N}_2$  [McSwiney Jr. i Merritt 1970], a także poliacetylenów, jak np.  $\text{C}_6\text{H}_2$  [Bénilan i wsp. 1995], sugerowały jednak zarówno zakres spektralny, jak i prawdopodobny charakter przejść, których można oczekiwać dla  $\text{HC}_5\text{N}$ . Spodziewałem się więc orbitalnie wzbronionych (lecz możliwych przy odpowiednim sprzężeniu wibronowym) przejść w zakresie średniego ultrafioletu:  $A\ ^1\Sigma^- \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$  oraz  $B\ ^1\Delta \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$ .

Obok wyników dotyczących absorpcji elektronowej  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycach niskotemperaturowych, przedstawię tu również dane, które uzyskałem dla fazy gazowej. Co szczególnie ważne, doświadczenia matrycowe doprowadziły do odkrycia silnej luminescencji cząsteczki.

#### Widma absorpcyjne

Obliczenia CASPT2 Fishera i Roosa [2003] wskazują, że najniższymi stanami elektronowymi  $\text{HC}_5\text{N}$  są  $X\ ^1\Sigma^+$ ,  $A\ ^1\Sigma^-$  oraz  $B\ ^1\Delta$ . Dla wszystkich trzech przewidywana jest struktura liniowa. Stanowi to zasadniczą różnicę względem formalnie podobnej cząsteczki  $\text{HC}_3\text{N}$ , która w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym jest zgięta (symetria  $A''$ ). Charakter wiązań w cząsteczce  $\text{HC}_5\text{N}$  w stanach  $A\ ^1\Sigma^-$  i  $B\ ^1\Delta$  jest podobny, a przy tym inny niż w stanie podstawowym, wskazując na zróżnicowany stopień delokalizacji elektronów. Odległości międzyatomowe przewidziane teoretycznie przez M. Gronowskiego (opublikowane w artykule [Turowski i wsp. 2010]) są dla stanów  $A''$  i  $B''$  (w nawiasie) następujące:  $r(\text{CN})=1,190$  (1,188) Å,  $r(\text{C}_1\text{C}_2)=1,310$  (1,313) Å,  $r(\text{C}_2\text{C}_3)=1,283$  (1,279) Å,  $r(\text{C}_3\text{C}_4)=1,294$  (1,296) Å,  $r(\text{C}_4\text{C}_5)=1,251$  (1,250) Å,  $r(\text{CH})=1,064$  (1,064) Å. Natomiast w stanie podstawowym wyraźnie zaznacza się typowy dla łańcuchów poliacetylenowych naprzemienny układ wiązań pojedynczych i potrójnych, których długości wynoszą:  $r(\text{CN})=1,162$  Å,  $r(\text{C}_1\text{C}_2)=1,371$  Å,  $r(\text{C}_2\text{C}_3)=1,213$  Å,  $r(\text{C}_3\text{C}_4)=1,365$  Å,  $r(\text{C}_4\text{C}_5)=1,209$  Å oraz  $r(\text{CH})=1,062$  Å.

Górny panel Rysunku 106 ukazuje widmo absorpcji gazowego  $\text{HC}_5\text{N}$  w zakresie średniego ultrafioletu.

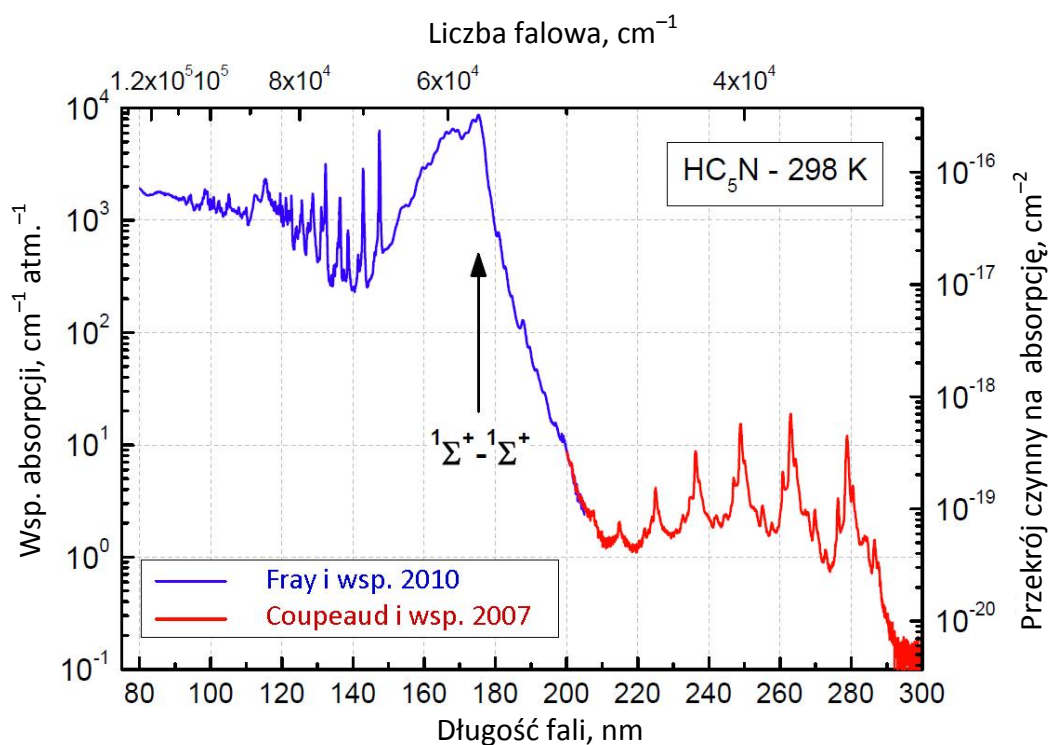


**Rys. 106.** Widma absorpcji  $\text{HC}_5\text{N}$  w zakresie średniego UV dla fazy gazowej oraz matrycy argonowej. Najintensywniejsze pasma należą do przejść  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Powiększone fragmenty pozwalają zaobserwować różnice pomiędzy fazą gazową (obecność pasm „gorących”) i środowiskiem matrycowym (wzmocnienie przejść  $A^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  – patrz tekst). (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).

Bazując na przewidywaniach teoretycznych oraz na analogiach z widmami absorpcji cyjanoacetyleny [Bruston i wsp. 1989, Job i King 1966a oraz 1996b], dwucyjanoacetyleny [Miller i Hannan 1958, Winther i Schönhoff 1997] oraz poliacyetylenów [Haink i Jungen 1979], przedstawiony na Rys. 106 regularny układ pasm można przypisać do systemu  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  cząsteczki  $\text{HC}_5\text{N}$ . Przejścia te, wzbronione ze względu na elektronowe reguły wyboru, stają się częściowo dozwolone dzięki efektowi Herzberga-Tellera, podczas wzbudzenia modów oscylacyjnych o symetrii  $\pi$  (podobnie, wibronowo dozwolone stają się przejścia  $A-X$ ). Nie występuje więc tutaj przejście  $0^0_0$ . Bazując na znajomości częstotliwości modów oscylacyjnych cząsteczki w stanie podstawowym (patrz Tabela 24) możliwe jest jednak określenie hipotetycznej pozycji przejścia  $0^0_0$ . Pozwala na to analiza „gorących” pasm elektronowych wykrytych w widmie fazy gazowej (tj. przejść absorpcyjnych biorących początek ze wzbudzonych oscylacyjnie poziomów elektronowego stanu podstawowego, które w temperaturze pokojowej są w zauważalny sposób obsadzone). Identyfikacja pasm gorących  $B-X$  okazała się utrudniona ze względu na występowanie w tym samym zakresie słabych pasm związanych z przejściami do pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego, tj.  $A-X$ . Przewidziana teoretycznie [Fischer i Ross 2003] separacja energetyczna poziomów  $A$  i  $B$  wynosi 0,5 eV, co odpowiada  $2400 \text{ cm}^{-1}$  – przypadkowo wielkość ta jest bliska odstępowi głównej progresji wibronowej systemu  $B-X$  (patrz dalsza część rozdziału).

Niezależne badania Fraya i wsp. [2010] doprowadziły do detekcji silnie dozwolonego przejścia  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$   $\text{HC}_5\text{N}$  w fazie gazowej. Na Rys. 107 prezentują odpowiednie widmo absorpcji zaczerpnięte z literatury; autorzy połączyli swoje pomiary dla zakresu nadfioletu

próźniowego z danymi udostępnionymi przez mnie dla nadfioletu średniego (prezentowanymi na Rys. 106).



**Rys. 107.** Widmo absorpcji gazowego HC<sub>5</sub>N w zakresie dalekiego (na niebiesko; Fray i wsp. [2010]) i średniego (na czerwono; Coupeaud i wsp. [2007]) UV; dane w zakresie 200-300 nm uzyskane w toku niniejszej pracy (rysunek zaczerpnięty z Fray i wsp. [2010]). (Copyright 2010, American Geophysical Union).

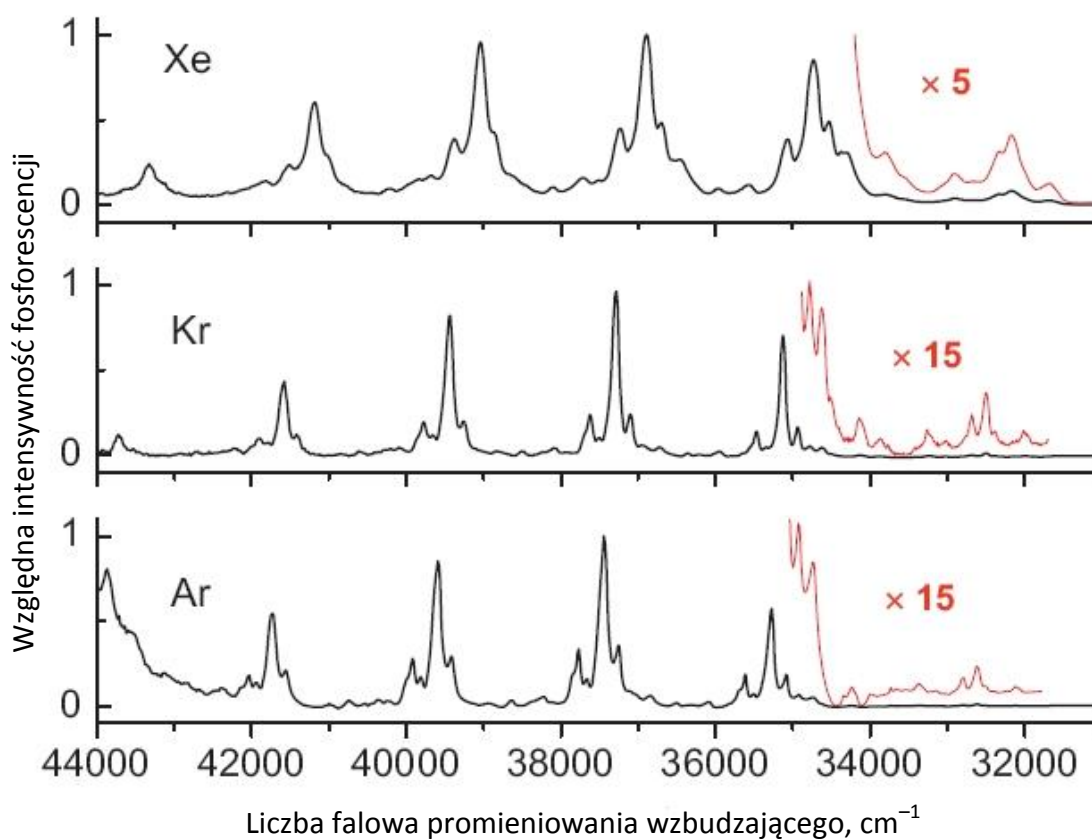
Aby uniknąć wątpliwości odnośnie przypisania pasm gorących, widmo absorpcji gazowego HC<sub>5</sub>N zostało porównane z widmem cząsteczek izolowanych w matrycy niskotemperaturowej, dla której wzbudzenie oscylacyjne dowolnych modów stanu  $X^1\Sigma^+$  jest zanedbywalnie małe (Rys. 106). Pozwoliło to wyróżnić w widmie gazowego HC<sub>5</sub>N cztery pasma nieobecne w doświadczeniu niskotemperaturowym, a zarazem niżej energetyczne niż pierwsze intensywne przejścia systemu  $B-X$ . Owe 4 pasma gorące przypisane zostały przejściom biorącym początek z poziomów oscylacyjnych o symetrii  $\pi$ :  $\nu''_{11}$ ,  $\nu''_{10}$ ,  $\nu''_8$  i  $\nu''_7$ . Najsilniejsze z nich jest przejście  $8^0_1$ . Z tej ostatniej obserwacji oraz ze znanej z widm absorpcji IR częstotliwości  $\nu''_8$  w fazie gazowej (wynoszącej 500,9 cm<sup>-1</sup> [Bénilan i wsp. 2007]) wynika, że energia przejścia  $0^0_0 B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  wynosi  $T_{00} = 35\,400 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>. Znajomość  $T_{00}$  prowadzi z kolei do oszacowania częstotliwości  $\nu''_{10}$  i  $\nu''_{11}$  na, odpowiednio,  $232 \pm 10$  cm<sup>-1</sup> i  $140 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>. Co istotne, był to pierwszy, choć jedynie pośredni, pomiar tych dwóch modów znajdujących się poza zasięgiem wykorzystywanego spektrometru FTIR.

W zakresie podobnym do tego, w którym pojawiają się pasma gorące  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  próbek gazowych, widma matrycowe ujawniały inne cechy spektralne – zidentyfikowane później jako przejścia systemu  $A^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ .

Odkryte w wyniku tych badań właściwości luminescencyjne HC<sub>5</sub>N w matrycach niskotemperaturowych (patrz dalsza część rozdziału) oznaczały dostęp do bardzo czułej metody detekcji przejść elektronowych. W szczególności, widma wzbudzenia fosforescencji



HC<sub>5</sub>N pozwoliły na bardziej wnikliwą analizę przejść poprzednio obserwowanych przez mnie metodą spektroskopii absorpcyjnej. Jak zaznaczyłem wcześniej, absorpcja A←X była w widmie absorpcji gazowego HC<sub>5</sub>N widoczna bardzo słabo. Jednak w matrycach niskotemperaturowych, ze względu na efekt zewnętrznego ciężkiego atomu [McGlynn i wsp. 1969, Lefebvre-Brion i Field 2004] przejścia te zyskują na intensywności wraz ze wzrostem masy atomowej gazu matrycowego, czyli od Ar do Xe (Rys. 108). Stwierdziłem także zróżnicowanie odstępów energetycznych między poziomami A i B, mierzonego dla matryc Ar, Kr i Xe. To ostatnie zjawisko skutkowało niejednakowymi przesunięciami gaz-matryca pasm A-X i B-X – co pozwalało, dla większości wątpliwych przypadków, przypisywać cechy spektralne konkretnemu spośród dwóch systemów elektronowych (patrz Rys. 110).



Rys. 108. Widma wzbudzenia fosforescencji HC<sub>5</sub>N w Ar, Kr i Xe – obserwowanej odpowiednio przy 424,7 nm, 425,9 nm oraz 430,3 nm. Skala intensywności znormalizowana w każdym z widm do najsilniejszego pasma. Pasma najbardziej intensywne należą do systemu B <sup>1</sup>Δ←X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> (por. Rys. 106). Liniami czerwonymi zaznaczono powiększone fragmenty widm, uwydatniające słabe przejścia A <sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>←X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).

## System $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$

Szczegółowa identyfikacja zaobserwowanych pasm systemu  $B-X$  bazowała na obliczeniach DFT wykonanych przez M. Gronowskiego [Turowski i wsp. 2010]. Tabela 27 przedstawia listę przewidywanych modów rozciągających i zginających dla dwóch stanów elektronowo wzbudzonych oraz dla stanu podstawowego. Na marginesie dalszej dyskusji interesujące jest porównanie częstotliwości drgań dla stanów wzbudzonych z wartościami uzyskanymi przez Smith i wsp. [1995] dla kationu  $\text{HC}_5\text{N}^+$  w Ne; te ostatnie wynoszą, dla drgań rozciągających  $\nu_1 - \nu_6$ , odpowiednio 3403, 2195, 2070, 1913, 1213, i  $625 \text{ cm}^{-1}$ . Zmiany stałych siłowych odpowiadające jonizacji są więc jakościowo porównywalne ze zmianami towarzyszącymi wzbudzeniu do stanów  $A$  i  $B$ .

**Tabela 27. Przewidziane teoretyczne (B3PW91/cc-pVTZ [Gronowski 2011]) podstawowe mody oscylacyjne  $\text{HC}_5\text{N}$  w stanach  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^-$  i  $B^1\Delta$ . Wartości liczb falowych skalowane czynnikiem 0,96.**

Mod	Symetria modu	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Sigma^-$	$B^1\Delta$
$\nu_1''$	$\sigma_1$	3326	3352	3319
$\nu_2''$	$\sigma_2$	2269	2140	2157
$\nu_3''$	$\sigma_3$	2200	1873	1914
$\nu_4''$	$\sigma_4$	2065	1729	1747
$\nu_5''$	$\sigma_5$	1157	1243	1238
$\nu_6''$	$\sigma_6$	605	624	621
$\nu_7''$	$\pi_1$	656	439	464
$\nu_8''$	$\pi_2$	534	368	437
$\nu_9''$	$\pi_3$	484	422	447
$\nu_{10}''$	$\pi_4$	266	250	263
$\nu_{11}''$	$\pi_5$	107	89	100

Dla modu  $\nu_7$  ( $\pi_1$ ), tj. zginającego C–H, obserwowany jest bardzo duży spadek częstotliwości pomiędzy stanem podstawowym a obydwoma stanami wzbudzonymi,  $A$  i  $B$ . Warto wspomnieć, że podobna sytuacja ma także miejsce dla cząsteczki  $\text{HC}_3\text{N}$  [Job i King 1966a i 1996b]. Konsekwencją zmian energii modów zginających  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  w stanie  $B$  jest zbliżenie się do siebie ich częstotliwości. Natomiast w stanach  $X$  i  $A$  częstotliwości te są znacząco różne (Tabela 26). W granicach dokładności pomiaru, stosunki intensywności poszczególnych przejść wibronowych są, dla oddzielnie rozpatrywanych systemów  $A-X$  lub  $B-X$ , takie same dla wszystkich trzech matryc z gazów szlachetnych (Rys. 108). Najlepszą rozdzielczość spektralną pasm udało się uzyskać dla matrycy Ar; pogorszenie rozdzielczości dla pozostałych dwóch gazów, zwłaszcza ksenonu, wynikało głównie z gorszej izolacji (tj. zwiększonej agregacji) cząsteczek – wyraźnie widocznej w odpowiednich widmach absorpcji IR.

System  $B-X$  zdominowany jest przez podobne do siebie grupy pasm. Każda z nich zawiera trzy najbardziej intensywne przejścia  $2^N_010^1_0$ ,  $2^N_08^1_0$ ,  $2^N_09^1_0$  ( $N = 1, 2, \dots$ ). Główna progresja jest zatem związana z modem  $\nu'_2$ . Odpowiadająca mu liczba falowa, uzyskana przez odjęcie wartości energii przejścia  $8^1_0$  od  $2^1_08^1_0$ , wynosi  $\nu'_2 \approx 2168 \text{ cm}^{-1}$ . Zadowolająco zgadza się to z przewidzianą teoretycznie (Tabela 27) wartością  $\nu'_2$  dla stanu  $B$ , wynoszącą  $2157 \text{ cm}^{-1}$ .

Interpretacja pasm wibronowych obserwowanych dla fazy gazowej oraz dla matryc niskotemperaturowych zamieszczona jest w Tabelach 28 i 29.

**Tabela 28. Pasma absorpcji  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  gazowego  $\text{HC}_5\text{N}$ .**

Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$		Intensywność <sup>b)</sup>	Przypisanie spektralne
$\nu$	$\Delta\nu^{\text{a)}$		
34770	-630	w	$7_1^0$
34899	-501	m	$8_1^0$
35168	-232	w	$10_1^0$
35260	-140	w	$11_1^0$
35657	257	s	$10_0^1$
35862	462	vs	$7_0^1$
36192	792	s	$9_0^2$
36657	1257	w	$7_0^1 9_0^2$
36955	1555	w (b)	$9_0^4$
37064	1664	m	$2_0^1 8_1^0$
37341	1941	w	$2_0^1 10_1^0$
37439	2039	w	$2_0^1 11_1^0$
37836	2436	s	$2_0^1 10_0^1$
38030	2630	vs	$2_0^1 7_0^1$
38351	2951	s	$2_0^1 9_0^2$
38804	3404	w	$2_0^1 7_0^1 9_0^2$
39200	3800	m	$2_0^2 8_1^0$
39992	4592	s	$2_0^2 10_0^1$
40177	4777	vs	$2_0^2 7_0^1$
40494	5094	s	$2_0^2 9_0^2$
40841	5441	w	$2_0^2 6_0^1 7_0^1$
40933	5533	w	$2_0^2 7_0^1 9_0^2$
41314	5914	w (b)	$2_0^2 8_1^0$
42141	6741	m	$2_0^3 10_0^1$
42328	6928	vs	$2_0^3 7_0^1$
42526	7126	w (b)	$2_0^3 9_0^2, 2_0^3 7_0^1 10_0^1$
42726	7326	w	$2_0^3 7_0^2$
42983	7583	w (b)	$2_0^3 6_0^1 7_0^1$
44258	8858	w	$2_0^4 10_0^1$
44435	9035	s	$2_0^4 7_0^1$
44643	9243	w	$2_0^4 7_0^1 10_0^1$
44833	9433	w	$2_0^4 7_0^2$
45055	9655	w	$2_0^4 6_0^1 7_0^1$
46544	11144	m	$2_0^5 7_0^1$

a) wartości względem  $T_{00} = 35\,400\text{ cm}^{-1}$  (282,5 nm);

b) w = stabe, m=średnie, s=silne, v=bardzo, b=szerokie.



Warto zauważyć, że pomiary widm wzbudzenia fosforescencji związku izolowanego matrycowo dostarczały często danych komplementarnych w stosunku do widm absorpcji elektronowej.

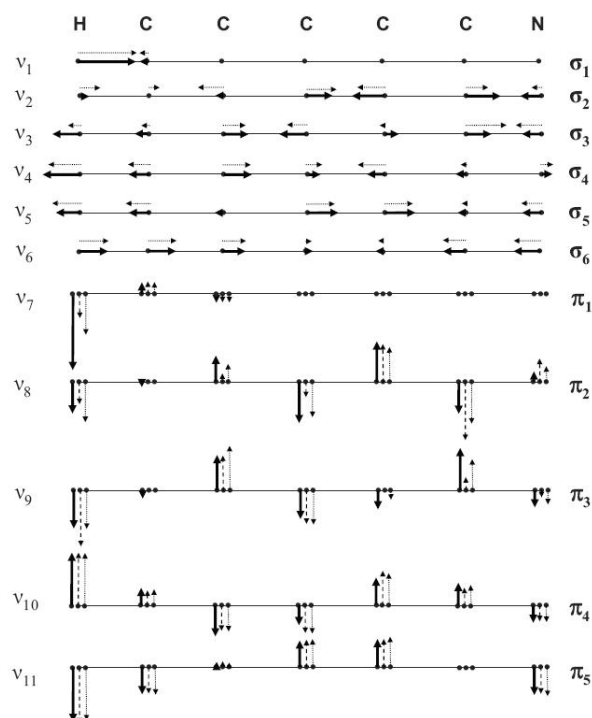
Ze względu na wcześniej wspomniane istotne zmiany częstotliwości modów  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  i  $\pi_3$  (tj.  $\nu_7$ ,  $\nu_8$  i  $\nu_9$ ) towarzyszące wzbudzeniu elektronowemu cząsteczki oraz na wiążące się z tym wzajemne zbliżenie ich częstotliwości w stanie  $B$ , identyfikacja odpowiadających im przejść wibronowych  $B-X$  nie była oczywista. Przypisanie zostało dokonane na podstawie analogii z właściwościami podobnych cząsteczek: cyjanoacetyleny i dwucyjanoacetyleny. W  $\text{HC}_3\text{N}$ , mod zginający CCH (odpowiadający  $\pi_1$  w cząsteczce  $\text{HC}_5\text{N}$ ) wyróżnia się silnie w przejściach  $B-X$  – jego częstotliwość znacznie odbiega [Bruston i wsp. 1989] od przewidzianej teoretycznie dla  $\pi_1$  w stanie  $B$   $\text{HC}_5\text{N}$ . Odzwierciedla to raczej brak podobieństwa deformacji układu wiązań CCH w obydwu cząsteczkach w wyniku wzbudzenia elektronowego, niż ich podobieństwo. Natomiast mod  $\pi_2$   $\text{HC}_5\text{N}$  bardzo przypomina swoją symetrią (Rys. 109) jedno z drgań zginających cząsteczki  $\text{C}_4\text{N}_2$  (izoelektronowej z  $\text{HC}_5\text{N}$ ). To drganie  $\text{C}_4\text{N}_2$  obserwowane jest przy  $505\text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $X\ ^1\Sigma_g^+$  [Winther i Schönhoff 1997], przy  $422\text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $A\ ^1\Sigma_u^-$  [Fischer i wsp. 2003] i przy  $458\text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $B\ ^1\Delta_u$  [Miller i Hannan 1958]; są to częstotliwości bardzo zbliżone do obserwowanych w stanach  $X$ ,  $A$  i  $B$  dla modu  $\pi_2$  cząsteczki  $\text{HC}_5\text{N}$  (patrz Tabela 27). Dyskutowany mod odpowiada, w przypadku  $\text{C}_4\text{N}_2$ , za intensywne przejścia wibronowe  $B\leftarrow X$ . Jeszcze innym argumentem wskazującym na kluczową rolę  $\pi_2$  w obserwowanej progresji systemu  $B-X$  jest fakt, iż mod ten odpowiada najbardziej intensywnym przejściom „pasm gorących” (w widmie absorpcji fazy gazowej  $\text{HC}_5\text{N}$ ). Podsumowując, mod  $\pi_2$ , czyli  $\nu_8$ , (a nie zbliżony do niego mod  $\nu_7$ ) został wybrany jako ten, który promuje najsilniejszą progresję wibronową systemu  $B-X$ .

Pozostałe mody zginające,  $\pi_1$  ( $\nu_7$ ) i  $\pi_3$  ( $\nu_9$ ), wykazują raczej odmienny charakter spektroskopowy. Mod  $\pi_1$ , według identyfikacji zaproponowanej w Tabeli 29, bierze często udział w przejściach kombinacyjnych, podczas gdy  $\pi_3$  pojawia się jako nadton. Przypisania tego dokonano również na podstawie argumentów jakościowych. Po pierwsze, obserwowane jest gorące pasmo  $7^0_1$ , podczas gdy przejście  $9^0_1$  nie jest widoczne; po drugie, geometria modu  $\pi_3$  przypomina jedno z drgań typu *ungerade* centrosymetrycznej molekuly  $\text{C}_4\text{N}_2$ . Przejścia wibronowe, w których liczba kwantowa modu  $\pi_3$  zmienia się o  $\Delta v = 1, 3, \dots$ , powinny być słabsze niż te, którym odpowiada parzysta wartość  $\Delta v$ .

Analiza pasm wibronowych umożliwiła identyfikację pięciu modów zginających w stanie  $B\ ^1\Delta$ . Ich częstotliwości zostały uzyskane za pośrednictwem danych dla fazy gazowej wspomaganymi wynikami doświadczeń matrycowych i wynoszą:  $\nu_7 \approx 415\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_8 \approx 462\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_9 \approx 400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{10} \approx 265\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{11} \approx 117\text{ cm}^{-1}$ . Jedynym łatwo obserwowalnym modem rozciągającym stanu  $B$  był natomiast  $\sigma_2$  ( $\nu_2$ ), z którym związane są bardzo intensywne pasma wibronowe odpowiadające oscylacyjnej liczbie kwantowej sięgającej 6 dla fazy gazowej oraz 5 dla eksperymentów matrycowych. Również w tym przypadku można zauważyć podobieństwo do dwucyjanoacetyleny, gdyż mod  $\nu_2$  charakteryzuje się symetrią  $\sigma_g^+$ , co stanowi analogię dla dominującej progresji wibronowej systemu  $B\ ^1\Delta_u \leftarrow X\ \Sigma_g^+$  cząsteczki  $\text{C}_4\text{N}_2$ .

## System $A^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$

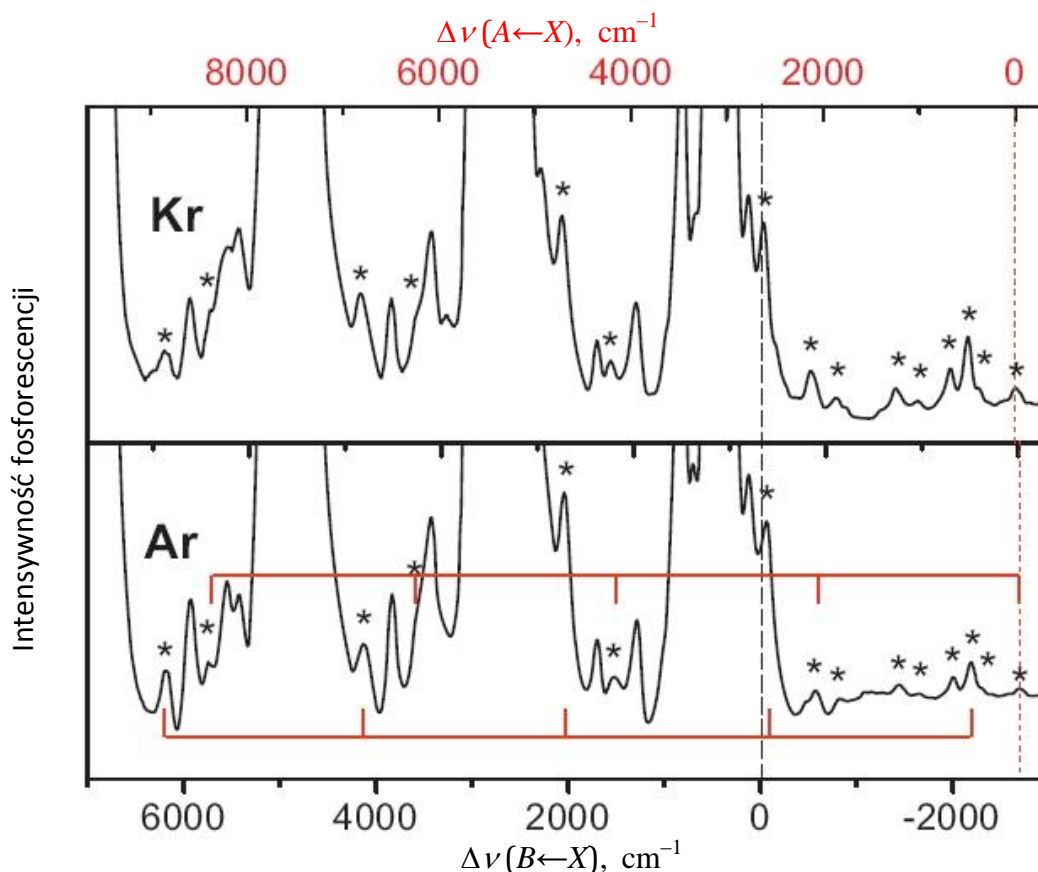
Przejścia  $A-X$ , podobnie jak  $B-X$ , mogą stać się częściowo dozwolone przy wzbudzeniu modów oscylacyjnych o symetrii  $\pi$ . Obliczenia DFT wskazują, że częstotliwości drgań rozciągających oraz wektory wychylenia są w stanie  $A$  bardzo podobne jak w stanie  $B$  (Tabela 27 i Rys. 109).



**Rys. 109.** Drgania normalne  $HC_5N$  przewidziane metodą DFT (odpowiadające im częstotliwości zamieszczono w Tabeli 27). Pogrubione, kreskowane oraz kropkowane strzałki odpowiadają wektorom wychylenia odpowiednio dla stanów:  $X$ ,  $A$  oraz  $B$ . Dla lepszej czytelności nie ukazano wektorów drgań rozciągających dla stanu  $A$ , które, w granicach dokładności rysunku, są identyczne jak dla  $B$ . Numeracja odpowiada malejącym częstotliwościom drgań w stanie podstawowym. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).

Największa różnica między oscylacjami w obu rozpatrywanych singletowych stanach wzbudzonych pojawia się dla modu zginającego  $\nu_8$  ( $\pi_2$ ), którego częstotliwość w stanie  $A$  jest o ok.  $70 \text{ cm}^{-1}$  niższa niż w  $B$ .

Na Rysunku 110 oraz w Tabeli 29 prezentuję proponowaną identyfikację słabych pasm absorpcyjnych systemu  $A \leftarrow X$  wykrytych w matrycach Ar i Kr. Wiele z nich znajduje się w obszarze występowania (na ogół bardziej intensywnych) przejść  $B \leftarrow X$ . Dla fazy gazowej, nieliczne i słabe pasma  $A \leftarrow X$  obserwowane były jedynie w okolicach  $33\,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $303 \text{ nm}$ ) – najsilniejsze z nich (przejście  $8^0_1$ ) wykazuje maksimum ok.  $33\,090 \text{ cm}^{-1}$ . Dla matrycy Xe, ze względu na zwiększoną, wspomnianą wyżej, agregację  $HC_5N$  i wynikające stąd poszerzenie pasm, identyfikacja słabych przejść byłaby obecnie wątpliwa.



Rys. 110. Powiększone (w skali intensywności) fragmenty widm wzbudzenia fosforescencji  $\text{HC}_3\text{N}$  z Rys. 108. Osie poziome, górna i dolna, prezentują odpowiednio liczby falowe mierzone względem obserwowanego pasma  $0^0_0 A \leftarrow X$  i hipotetycznego położenia  $0^0_0 B \leftarrow X$ . Widma zarejestrowane w Ar i w Kr są wzajemnie przesunięte w ten sposób, aby nakładały się ustalone dla nich położenia  $0^0_0 B \leftarrow X$  (linia przerywana) – widoczne jest wówczas niewielkie przesunięcie (czerwona linia przerywana) pasm  $0^0_0 A \leftarrow X$  wykrytych w Ar i Kr. Wszystkie pasma wyróżnione gwiazdkami (\*) należą do  $A \leftarrow X$ ; dla dolnego widma wskazano dwie progresje wibronowe tego systemu. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).

W matrycy Ar pasmo  $8^0_1$  zostało odnalezione przy  $32\,617\text{ cm}^{-1}$ , w Kr przy  $32\,500\text{ cm}^{-1}$ , w Xe przy  $32\,171\text{ cm}^{-1}$ . Liczby te warto skonfrontować z położeniami pobliskiego silnego pasma  $8^1_0$  systemu  $B \leftarrow X$ :  $35\,862\text{ cm}^{-1}$  dla fazy gazowej,  $35\,273\text{ cm}^{-1}$  dla matrycy Ar,  $35\,125\text{ cm}^{-1}$  dla Kr (patrz Tabela 29) i  $34\,735\text{ cm}^{-1}$  dla Xe. Istotne jest tu zmniejszające się rozdzielanie stanów  $A$  i  $B$  w kolejności: faza gazowa, Ar (o  $116\text{ cm}^{-1}$  mniejsze niż dla fazy gazowej), Kr (o  $147\text{ cm}^{-1}$ ), Xe (o  $208\text{ cm}^{-1}$ ). Na Rys. 106 i 108 można zaobserwować wzajemny stosunek intensywności przejść  $A \leftarrow X$  i  $B \leftarrow X$ . Jak widać,  $A \leftarrow X$  są znacznie słabsze od pasm mniej wzbronionego systemu  $B \leftarrow X$ . Na Rys. 111 zobrazowano te same widma wzbudzenia fosforescencji co na Rys. 108, rozciągnięcie skali pozwoliło jednak na uwydatnienie pasm  $A \leftarrow X$ . Pasma obu singletowych systemów elektronowych wzajemnie się przeplatają, co utrudnia ich przypisanie. Interpretację widma ułatwiła wspomniana już mierzalna zależność energetycznej separacji poziomów  $A$  i  $B$  od środowiska. Niektóre z proponowanych w Tabeli 29 identyfikacji wciąż jednak należy traktować z ostrożnością. W systemie  $A \leftarrow X$  można zauważyć dwie progresje z odstępem wibronowym około  $2120\text{ cm}^{-1}$ . Częstotliwość ta jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi dla modu  $\nu_2$  stanu  $A$  (patrz

Tabela 27). Progresja związana z najintensywniejszymi przejściami  $A-X$  rozpoczyna się w Ar stosunkowo silnym pasmem przy  $32\,617\text{ cm}^{-1}$ , zinterpretowanym jako  $8_0^1$ .

Druga zaznaczona na Rys. 110 progresja ma w Ar początek przy  $32\,123\text{ cm}^{-1}$ , gdzie znajduje się słabe pasmo, nieobecne w widmie fazy gazowej. Należy sądzić, że jest to silnie wzbronione przejście  $0_0^0$  systemu  $A \leftarrow X$ , ujawniające się w warunkach izolacji matrycowej (być może na skutek lekkiego odchylenia cząsteczki  $\text{HC}_5\text{N}$  od liniowości po jej wbudowaniu w strukturę zestalonego gazu szlachetnego). Takie przypisanie pozwala określić odstęp poziomów  $A$  i  $B$  na  $0,33\text{ eV}$ , co jest bardzo bliskie wartości  $\sim 0,30\text{ eV}$  przewidzianej teoretycznie przez Fishera i Roosa [2003]. W Tabeli 30 podaję obliczone energie pierwszych kilku stanów elektronowych zestawione z obecnymi wynikami pomiarów; pochodzenie zamieszczonych tam energii stanu trypletowego jest omówione w następnym rozdziale.

**Tabela 29. Pasma absorpcji  $A\ ^1\Sigma^- \leftarrow X\ ^1\Sigma^+$  i  $B\ ^1\Delta \leftarrow X\ ^1\Sigma^+$   $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycach Ar i Kr.**

Ar		Kr		Intensywność a)	Przypisanie spektralne	
Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$		Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$			$A\ ^1\Sigma^- \leftarrow X\ ^1\Sigma^+$ c)	$B\ ^1\Delta \leftarrow X\ ^1\Sigma^+$
$\nu$	$\Delta\nu$ b)	$\nu$	$\Delta\nu$ b)			
32123	-2688	32007	-2656	<i>vw</i>	$0_0^0$	
32511	-2300	32389	-2274	<i>vw</i>	$7_0^1$ (388; 382)	
32617	-2194	32500	-2163	<i>w</i>	$8_0^1$ (494; 493)	
32800	-2011	32685	-1978	<i>vw</i>	$8_0^1\ 11_0^2$ (677; 678)	
33139	-1672	33019	-1644	<i>vw</i>	$9_0^2$ (1016; 1012)	
33372	-1439	33249	-1414	<i>vw</i>	$9_0^2\ 10_0^1$ (1249; 1242)	
33981	-830	33878	-785	<i>vw</i>	$8_0^2\ 9_0^2$ (1858; 1871)	
34232	-579	34143	-520	<i>vw</i>	$2_0^1$ (2109; 2136)	
34733	-78	34627	-36	<i>m</i>	$2_0^1\ 8_0^1$ (2610; 2620)	
34927	116	34784	121	<i>m</i>		$11_0^1$
35087	276	34941	278	<i>s</i>		$10_0^1$
35273	462	35125	462	<i>vs</i>		$8_0^1$
35499	688	35348	685	<i>w</i>		$7_0^1\ 10_0^1$
35613	802	35473	810	<i>s</i>		$9_0^2$
35689	878	35549	886	<i>sh</i>		$7_0^1\ 8_0^1$
36089	1278	35949	1286	<i>m</i>		$8_0^1\ 9_0^2$
36326	1515	36218	1555	<i>vw</i>	$2_0^2$ (4203; 4211)	
36498	1687	36362	1699	<i>w</i>		$7_0^1\ 8_0^1\ 9_0^2$
36848	2037	36722	2059	<i>m</i>	$2_0^2\ 8_0^1$ (4725; 4715)	
37108	2297	36952	2289	<i>w</i>		$2_0^1\ 11_0^1$
37260	2449	37104	2441	<i>s</i>		$2_0^1\ 10_0^1$
37442	2631	37283	2620	<i>vvs</i>		$2_0^1\ 8_0^1$

Ar		Kr		Intensywność a)	Przypisanie spektralne	
Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>			A <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup> ← X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> c)	B <sup>1</sup> Δ ← X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>
<i>kontynuacja</i>						
37667	2856	37507	2844	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
37767	2956	37620	2957	<i>s</i>		2 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
37851	3040	37705	3042	<i>sh</i>		2 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
38229	3418	38092	3429	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
38361	3550	38238	3575	<i>sh</i>	2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> (6238; 6231)	
38643	3832	38503	3840	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
38928	4117	38832	4169	<i>w</i>	2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> (6805; 6825)	
39403	4592	39258	4595	<i>s</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
39590	4779	39444	4781	<i>vvs</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
39810	4999	39663	5000	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
39922	5111	39773	5110	<i>s</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
40242	5431	40092	5429	<i>w</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 6 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> i/lub 2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
40372	5561	40254	5591	<i>sh</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
40536	5725	40400	5737	<i>w,sh</i>	2 <sub>0</sub> <sup>4</sup> (8413; 8393)	
40733	5922	40597	5934	<i>w</i>		2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
41000	6189	40846	6183	<i>w</i>	2 <sub>0</sub> <sup>4</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> (8877; 8839)	2 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
41561	6750	41421	6758	<i>s</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
41754	6943	41576	6913	<i>vs</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
41943	7132	41785	7122	<i>w</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
42031	7220	41907	7244	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 9 <sub>0</sub> <sup>2</sup>
42114	7303	42013	7350	<i>sh</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
42394	7583	42226	7563	<i>w</i>		2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 6 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> i/lub 2 <sub>0</sub> <sup>3</sup> 7 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 10 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
43869	9058	43723	9060	<i>m</i>		2 <sub>0</sub> <sup>4</sup> 8 <sub>0</sub> <sup>1</sup>

a) *s*=silne, *m*=średnie, *w* = słabe, *v*=bardzo, *sh* = pasmo w skrzydle bardziej intensywnego piksu;

b) wartości względem oszacowanej energii T<sub>00</sub>(B←X)=34 811 cm<sup>-1</sup> (Ar) i 34 663 cm<sup>-1</sup> (Kr);

c) w nawiasach wartości względem zmierzonej energii T<sub>00</sub>(A←X)=32 123 cm<sup>-1</sup> (Ar) i 32 007 cm<sup>-1</sup> (Kr);  
pierwsza podana liczba odnosi się do Ar, druga do Kr.

**Tabela 30.** Porównanie energii najniższych stanów elektronowych oszacowanych na drodze obliczeń DFT (skorygowane na energię punktu zerowego) z wartościami uzyskanymi w wyniku analizy widm.

Stan elektronowy	Teoria, eV	Dane eksperymentalne <sup>b)</sup> , eV			
		Faza gazowa	Matryca		
			Ar	Kr	Xe
$a^3\Sigma^+$	3,0 <sup>a)</sup>		2,919	2,911	2,882
$A^1\Sigma^-$	3,95 <sup>a)</sup> (3,51 <sup>c)</sup> )	4,041	3,983	3,968	3,927
$B^1\Delta$	4,22 <sup>a)</sup> (3,81 <sup>c)</sup> )	4,4316	4,316	4,298	4,274

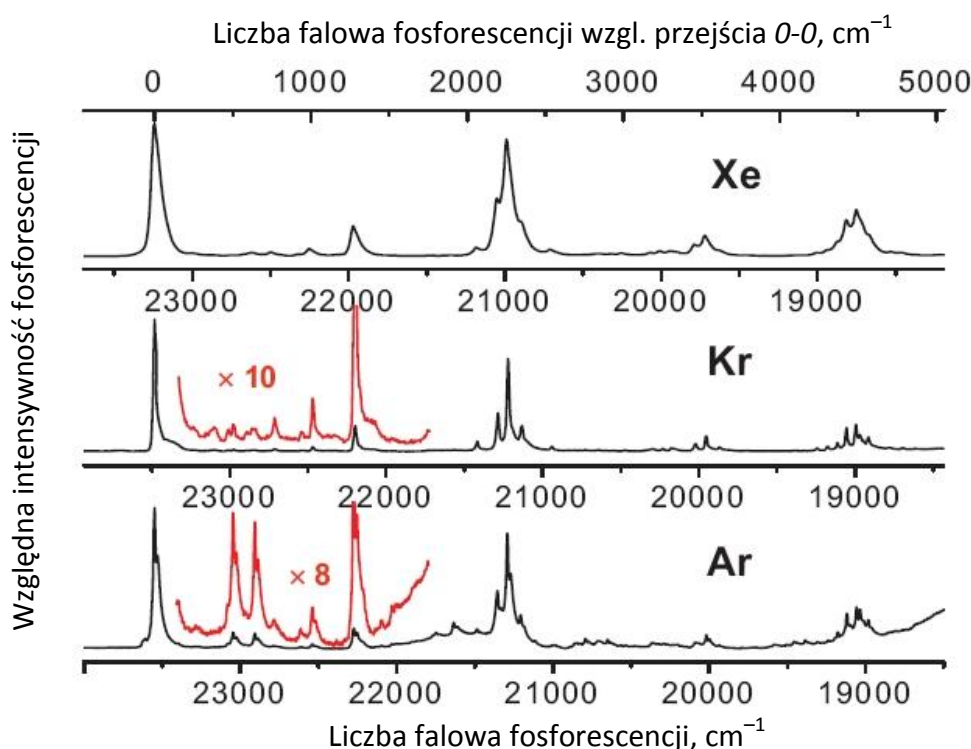
a) dane obliczeniowe (B3PW91/cc-pVTZ) uzyskane przez M. Gronowskiego [Turowski i wsp. 2010];

b) uzyskane na podstawie oszacowanych (patrz tekst), bądź zaobserwowanych energii przejść pomiędzy niewzbudzonymi oscylacyjnie stanami podstawowym i wzbudzonymi;

c) CIS oraz CASPT2 [Fischer i Ross 2003].

### Luminescencja HC<sub>5</sub>N

Na Rys. 111 prezentuję widma luminescencji HC<sub>5</sub>N w matrycach Ar, Kr oraz Xe, otrzymane przy wzbudzeniu maksimum pasma absorpcji  $8^1_0 B \leftarrow X$ . Zmierzony długi czas życia tej luminescencji, około 200 ms w Ar, wskazuje na przejście spinowo wzbronione. Potwierdzają to obliczenia DFT M. Gronowskiego (Tabela 30), które lokują najniższy stan trypletowy cząsteczki około 3,0 eV powyżej stanu podstawowego, podczas gdy w zarejestrowanym widmie emisji pierwszemu pasmu odpowiada 2,9 eV. Powyższe argumenty pozwalają zidentyfikować omawianą luminescencję jako fosforescencję  $a^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ .



**Rys. 111.** Widma fosforescencji  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  cyjanodwucetyleny w Ar, Kr i Xe, wzbudzonej w maksimum absorpcji pasma  $8^1_0$  systemu  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Oś górna wskazuje liczbę falową mierzoną względem przejścia 0-0, czyli niewzbudzonego oscylacyjnie (widma rozmieszczone w ten sposób, aby ich pasma 0-0 się pokrywały). Powiększone fragmenty (kolor czerwony) ilustrują istotne różnice pomiędzy matrycami Ar i Kr. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).

Pierwsze, a zarazem najbardziej intensywne pasmo wibronowe obserwowane jest w Ar przy  $23\,548\text{ cm}^{-1}$ ; przypisuję je przejściu  $0^0_0$  systemu  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ . Przejście to, spinowo wzbronione, spełnia reguły wyboru dotyczące symetrii orbitalnej. Energie  $T_{00}$  w Kr i Xe wynoszą odpowiednio  $23\,481\text{ cm}^{-1}$  i  $23\,242\text{ cm}^{-1}$ . Zgodnie z oczekiwaniami [McGlynn i wsp. 1969, Minaev 2004], sprzężenie spinowo-orbitalne z cięższymi atomami ośrodka skraca czas życia fosforescencji; wynosi on ok. 40 ms w Kr i 4 ms w Xe. Warto zauważyć, że relaksacja promienista ze stanu trypletowego  $a^3\Sigma^+$  była już obserwowana w matrycy argonowej przez Smith i wsp. [1993] dla dwucyjanoacetyleny ( $C_4N_2$ ), który jest cząsteczką izoelektronową w stosunku do  $HC_5N$ . W toku niniejszej pracy została natomiast także odkryta fosforescencja dwucyjanodwuacetyleny,  $C_6N_2$  (patrz Rozdział 3.2.1.1). Interesujące, że zjawisko to nie występuje dla cyjanoacetyleny,  $HC_3N$ , choć pojawia się dla dwucyjanu ( $C_2N_2$ ) [Chang i wsp. 1987] oraz anionu  $C_3N^-$  (patrz Rozdział 3.2.2) – będących cząsteczkami izoelektronowymi w stosunku do  $HC_3N$ .

Zamieszczone w Tabeli 31 przypisania spektralne poszczególnych pasm oparte są przede wszystkim na częściowo znanych (z widm absorpcji IR) częstotliwościach oscylacyjnych dla podstawowego stanu elektronowego (patrz Tabela 24). W fosforescencji pojawiają się pasma odpowiadające tonom podstawowym od  $\nu_1$  do  $\nu_{10}$ , z wyłączeniem  $\nu_5$ . Widoczne są również liczne mody kombinacyjne oraz nadtony; spośród tych ostatnich  $2\nu_5$  i  $2\nu_7$  znane były także z widm absorpcji IR. Uzyskane częstotliwości modów  $\nu_9$  oraz  $\nu_{10}$ , niedostępne dla dotychczasowych pomiarów IR, pozostają w dobrej zgodności z wynikami moich pomiarów ramanowskich.

Pasmo  $10^0_1$  jest stosunkowo słabe i szerokie. Odpowiednią liczbę falową podaną w Tabeli 31 ( $260\text{ cm}^{-1}$ ) należy więc traktować z ostrożnością. Biorąc pod uwagę dokładność pomiaru (szacowaną na  $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ), uzyskana częstotliwość  $\nu_{10}$  pozostaje jednak w rozsądnej zgodności z wartościami uzyskanymi zarówno z widma Ramana matrycy Ar ( $262\text{ cm}^{-1}$ , patrz Rozdział 3.3.1.1), jak i z analizy pasm gorących w widmie UV próbki gazowej ( $232\text{ cm}^{-1}$ ), dla której, przy porównaniu, należy wziąć pod uwagę występujące zwykle przesunięcie gaz–matryca. Wartość teoretyczna uzyskana metodą sprzężonych klastrów to  $254\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 24).

W widmach fosforescencji  $HC_5N$  izolowanego w matrycach Kr lub Xe można zauważyć słabe pasmo zidentyfikowane jako przejście kombinacyjne  $\nu_{10} + \nu_{11}$ . Takie przypisanie implikuje częstotliwość  $\nu_{11} = 130\text{ cm}^{-1}$ , zadowalająco zgodną z częstotliwością szerokiego pasma gorącego w absorpcji fazy gazowej, ok.  $140\text{ cm}^{-1}$  i z wartością daną przez pomiar widma Ramana ( $138\text{ cm}^{-1}$  w stałym Ar). Należy jednak dodać, że uzyskana wartość różni się dość znacznie od przewidzianej na drodze teoretycznej, wynoszącej  $107\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 24).

Struktura fosforescencji jest zdominowana przez progresje związane z modami  $\nu''_2$  i  $\nu''_3$ . Warto zauważyć, że drgania te mają podobną częstotliwość jak pełnosymetryczny mod rozciągający  $\nu''_1$   $C_4N_2$ , najważniejszy w strukturze wibronowej fosforescencji tej cząsteczki [Smith i wsp. 1993]. W matrycy ksenonowej, z powodu niedostatecznej izolacji, szerokości

połówkowe zarejestrowanych pasm wynosiły ok.  $75 \text{ cm}^{-1}$ , będąc trzykrotnie większe niż w Ar i Kr. W widmach wzbudzenia fosforescencji (Rys. 108), szerokości połówkowe sięgały ok.  $220 \text{ cm}^{-1}$  dla Xe oraz ok.  $100 \text{ cm}^{-1}$  dla Ar i Kr.

**Tabela 31. Przepisanie spektralne pasm fosforescencji systemu  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+ \text{HC}_5\text{N}$  w matrycach Ar i Kr.**

Ar			Kr			Przypisanie spektralne <sup>b)</sup>
Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$		Intensywność <sup>a)</sup>	Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$		Intensywność <sup>a)</sup>	
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		
23548	0	vs	23481	0	vs	$0_0^0$
23528	20	vs				$0_0^0 *$
23288	260	w (sz)	23230	251	w (b)	$10_1^0$
			23103	378	w (b)	$10_1^0 11_1^0$
			23007	474	w	$9_1^0$ lub $10_2^0$
23044	504	s	22975	506	w	$8_1^0$
23025	523	m				$8_1^0 *$
22965	583	w (sz)	22891	590	w (b)	$6_1^0$
			22860	621	w	$8_1^0 11_1^0$
22907	641	s	22839	642	w	$7_1^0$
22886	662	m				$7_1^0 *$
22785	763	w	22715	766	w	$8_1^0 10_1^0$ lub $7_1^0 11_1^0$
22612	936	w	22541	940	w	$9_2^0$
22538	1010	m	22470	1011	m	$8_2^0$
22273	1275	s	22196	1285	s	$7_2^0$
22253	1295	s				$7_2^0 *$
22096	1452	w				$8_2^0 10_2^0$
22033	1515	w (sz)				$7_2^0 10_1^0$ lub $8_3^0$
21748	1800	m	21696	1785	vw	$9_2^0$ lub $7_2^0 8_1^0$
21635	1913	s	21561	1920	vw	$7_3^0$
21612	1936	m				$7_3^0 *$
21486	2062	m	21417	2064	s	$4_1^0$
21353	2195	vs	21285	2196	s	$3_1^0$
21292	2256	vs	21222	2259	vs	$2_1^0$
21270	2278	vs				$2_1^0 *$
21204	2344	s	21132	2349	s	$5_2^0$
21117	2431	w				$9_4^0 7_1^0$ lub $7_3^0 8_1^0$ lub $3_1^0 10_1^0$
21006	2542	w (sz)	20937	2544	m	$7_4^0$
20846	2702	w (sz)				$3_1^0 8_1^0$
20792	2756	m	20725	2756	w	$2_1^0 8_1^0$



Ar			Kr			Przypisanie spektralne <sup>b)</sup>
Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Intensywność <sup>a)</sup>	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Intensywność <sup>a)</sup>	
$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>		$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>		
<i>kontynuacja</i>						
20771	2777					$2_1^0 8_1^0 *$
20711	2837	<i>m (sz)</i>	20640	2841	<i>w</i>	$3_1^0 7_1^0$ lub $5_2^0 8_1^0$
20649	2899	<i>m</i>				$2_1^0 7_1^0$
			20760	2938	<i>w</i>	$3_1^0 8_1^0 10_1^0$
20534	3014	<i>w</i>	20471	3010	<i>w</i>	$2_1^0 8_1^0 10_1^0$
20367	3181	<i>w (sz)</i>	20292	3189	<i>w (b)</i>	$3_1^0 8_2^0$ lub $2_1^0 9_2^0$
20291	3257	<i>w</i>	20227	3254	<i>w</i>	$2_1^0 8_2^0$
20235	3313	<i>w (sz)</i>	20177	3304	<i>w (b)</i>	$4_1^0 7_2^0$ lub $7_4^0 10_2^0 11_2^0$ lub $1_1^0$
20087	3461	<i>m</i>	20020	3461	<i>m</i>	$3_1^0 7_2^0$
20019	3529	<i>s</i>	19952	3529	<i>s</i>	$2_1^0 7_2^0$
19999	3549	<i>m</i>				$2_1^0 7_2^0 *$
19935	3613	<i>w</i>	19869	3612	<i>m</i>	$5_2^0 7_2^0$
19791	3757	<i>w</i>				$2_1^0 7_2^0 10_1^0$
19586	3962	<i>w (sz)</i>	19535	3946	<i>vw</i>	$3_1^0 7_2^0 8_1^0$
19458	4090	<i>w</i>	19369	4112	<i>w</i>	$3_1^0 7_3^0$ lub $4_2^0$
19384	4164	<i>m</i>				$2_1^0 7_3^0$
19304	4244	<i>w</i>	19242	4239	<i>m</i>	$3_1^0 4_1^0$
19241	4307	<i>w</i>	19175	4306	<i>m</i>	$2_1^0 4_1^0$
19178	4370	<i>m</i>	19113	4368	<i>m</i>	$3_2^0$
19121	4427	<i>s</i>	19054	4427	<i>s</i>	$2_1^0 3_1^0$
19057	4491	<i>s</i>	18993	4488	<i>s</i>	$2_2^0$
19034	4514	<i>s</i>	18968	4513	<i>m</i>	$3_1^0 5_2^0$
			18946	4535	<i>w</i>	$2_1^0 7_2^0 8_2^0$
18981	4567	<i>s</i>	18914	4567	<i>m</i>	$2_1^0 5_2^0$
			18783	4698	<i>w (b)</i>	$3_1^0 7_4^0$
			18698	4783	<i>w</i>	$2_1^0 7_4^0$
			18618	4863	<i>w</i>	$5_2^0 7_4^0$
16826 <sup>c)</sup>	6722				<i>vw</i>	$2_3^0$
16346 <sup>c)</sup>	7202				<i>vvw</i>	$2_3^0 8_1^0$
14909 <sup>c)</sup>	8170				<i>vw</i>	$2_3^0 7_3^0$

a) s=silne, m=średnie, w = słabe, v=bardzo, b=szerokie;

b) gwiazdka (\*) oznacza pasmo pochodzące prawdopodobnie od pobocznego mikrootoczenia matrycowego;

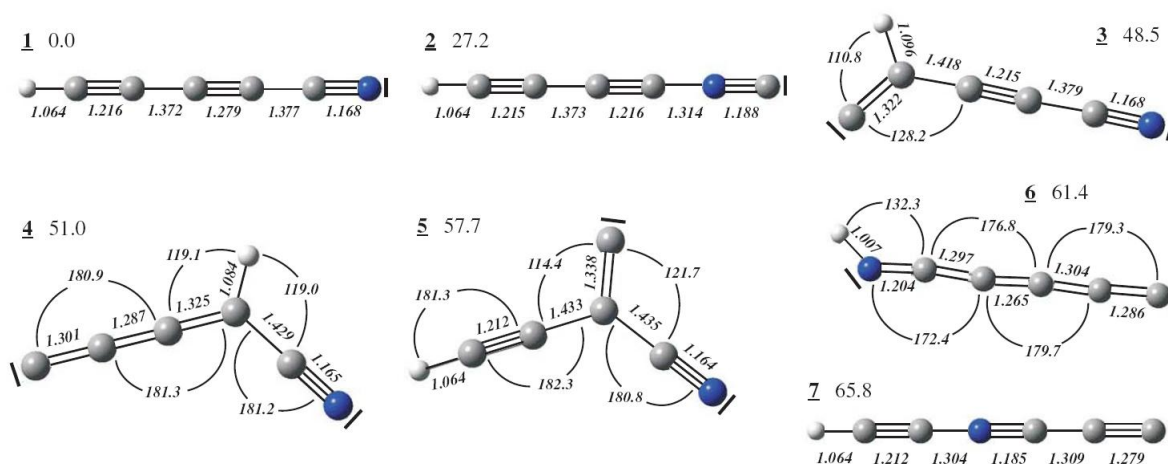
c) pasma przypisane wstępnie HC<sub>5</sub>N, zaobserwowane przy wzbudzeniu laserem 193 nm (patrz Rys. 118).

Pomijając kwestię szerokości pasm, widma fosforescencji HC<sub>5</sub>N w Kr i Xe są do siebie podobne. Istotne różnice pojawiają się dopiero między widmami mierzonymi dla matryc Ar i Kr (Rys. 111). W Ar widać dublety pasm emisyjnych – rozszczepienie to może pochodzić z izolacji cząsteczki w dwóch różnych mikrootoczeniach, bądź ze sprzężenia oscylacji cząsteczki z fononami sieci krystalicznej. Szczególny, specyficzny charakter pasm w Ar pomógł w ich identyfikacji. Jest interesujące, że progresje wibronowe angażujące stany oscylacyjne  $\pi_1$  i  $\pi_2$  o nieparzystych liczbach kwantowych ulegają w Ar wzmocnieniu, w porównaniu z pozostałymi dwiema matrycami. Skoro emisja zachodzi z oscylacyjnie zrelaksowanego stanu trypletowego  $a^3\Sigma^+$ , przejścia do wymienionych poziomów oscylacyjnych stanu  $X^1\Sigma^+$  powinny być wzbronione. Ich pojawienie się sugeruje, że zaburzenie liniowej geometrii HC<sub>5</sub>N jest większe w Ar niż w Kr czy Xe. Omawiane tu szczególne właściwości matrycy Ar mogą się wiązać z występowaniem pasm fononowych, uprzednio już obserwowanych dla fosforescencji anionu C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> w Ar [patrz Rozdział 3.2.2 oraz [Turowski i wsp. 2008](#)] oraz C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> [Vuitton i wsp. 2003].

### 3.3.2 Fotochemia HC<sub>5</sub>N

Identyfikacji izomerów HC<sub>5</sub>N oraz anionu C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> dokonano na podstawie wyników eksperymentów matrycowych przeprowadzonych przeze mnie w IChF PAN oraz niezależnie przez grupę z Université de Provence w Marsylii (która wykonała deuterowanie cząsteczki prekursora), a także na podstawie obliczeń kwantowochemicznych Gronowskiego i Kołosa [2006 i 2007] oraz Gronowskiego [2011]. Część wyników została już opublikowana [[Coupeaud i wsp. 2007 i 2008](#)] jako wynik współpracy z grupą francuską.

Produktami fotolizy HC<sub>5</sub>N w matrycach mogą być rozmaite izomery cząsteczki, a także jej fragmenty wynikające z rozrywania poszczególnych wiązań, w tym łańcuch C<sub>5</sub>N lub anion C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> (te ostatnie, jako produkty odszczepienia wodoru lub protonu). Struktury oraz względne energie możliwych izomerów zostały przewidziane przez Gronowskiego i Kołosa [2006]. Dalsze badania teoretyczne odniosły się również do właściwości spektroskopowych tych cząsteczek [Gronowski i Kołos 2007]. Rys. 112 przedstawia najbardziej trwale, według obliczeń, izomery HC<sub>5</sub>N.



**Rys. 112.** Najtrwalsze, wg obliczeń CCSD(T)/cc-pVTZ Gronowskiego i Kołosa [2006], izomery strukturalne cyjanodwuacetyleny. Liczby umieszczone obok cyfr 1-7 (wyróżniających poszczególne cząsteczki) podają energię (kcal/mol) względem izomeru 1, skorygowaną o energię drgań zerowych. (Reprinted from [Gronowski i Kołosa 2006], Copyright 2006, with permission from Elsevier).

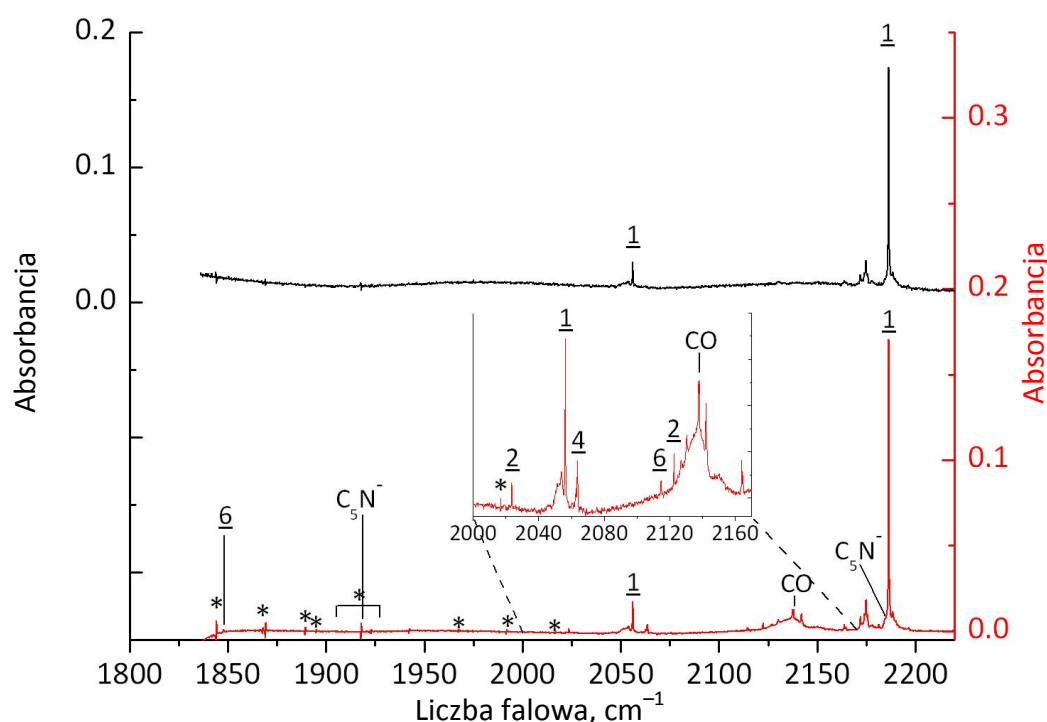
Jedyną opublikowaną pracą doświadczalną odnoszącą się do izomerów HC<sub>5</sub>N był, do czasu przeprowadzania niniejszych badań, artykuł Botschwiny i wsp. [1998] dotyczący spektroskopii rotacyjnej izocyjanodwuacetyleny (HC<sub>4</sub>NC). Związek ten był generowany poprzez wyładowania elektryczne w fazie gazowej, z użyciem różnych prekursorów: CH<sub>3</sub>CCCN i HC<sub>4</sub>H, bądź HC<sub>3</sub>N, HC<sub>4</sub>H i C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, bądź HC<sub>4</sub>H i HC<sub>3</sub>N – wszystkie w stężeniu ok. 1% w Ne. Cytowany artykuł Botschwiny i wsp. zawiera również wyniki obliczeń kwantowochemicznych związanych ze spektroskopią rotacyjną HC<sub>4</sub>NC.

Celem mojej pracy była identyfikacja izomerów HC<sub>5</sub>N oraz innych produktów fotolizy tej cząsteczki, które – biorąc pod uwagę wcześniejsze doświadczenia z HC<sub>3</sub>N – powinny z dużym prawdopodobieństwem powstawać pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego. Cel ten miał zostać osiągnięty z wykorzystaniem technik izolacji matrycowej oraz poprzez stosowanie podstawień izotopowych. Wyżej wspomniane prace obliczeniowe Gronowskiego i Kołosa [2006, 2007] stanowiły punkt wyjścia do identyfikacji spektralnych.

Gdy przystępowałem do doświadczeń, zostały mi udostępnione niepublikowane wyniki grupy z Université de Provence, która zainicjowała doświadczenia z fotolizą HC<sub>5</sub>N w matrycach Ar stosując laser dostrojony do najsilniejszego przejścia wibronowego w widmie absorpcji elektronowej związku (267 nm w matrycy Ar, Rys 106). Naświetlanie to prowadziło do niewielkich zmian w widmie IR: pasma HC<sub>5</sub>N zmniejszały się ok. 2%, czemu towarzyszyło pojawienie się trzech słabych pasm produktu: 2023,2, 2122,3 oraz 3308,0 cm<sup>-1</sup>. Użycie mieszaniny prekursorów – HC<sub>5</sub>N i DC<sub>5</sub>N – skutkowało wystąpieniem jeszcze jednego pasma, 2077,8 cm<sup>-1</sup>. W doświadczeniu tym nie stwierdzono innych efektów fotolizy.

Badania fotochemii matryc HC<sub>5</sub>N:Ar, które przeprowadziłem wykorzystując źródło ultrafioletu próżniowego, lampę Kr(130-160) (opis źródeł promieniowania zawarty jest w Rozdziale 2.3), zaowocowały pojawieniem się w widmie absorpcji IR znaczenie większej liczby pasm. Wymieniona szerokopasmowa lampa kryptonowa wzbudzała silnie dozwolone przejście ππ\* (C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>; patrz Rys. 107). Doświadczalnie wyznaczone progi dysocjacji gazowego HC<sub>3</sub>N na H + C<sub>3</sub>N i na C<sub>2</sub>H + CN wynoszą odpowiednio ok. 244 nm [Halpern i wsp.

1988] i ok. 200 nm [Titarchuk i Halpern 2000], co wskazywało, że energia fotonów generowanych przez lampę powinna być wystarczająca do zerwania dowolnego pojedynczego wiązania również w przypadku HC<sub>5</sub>N. Oprócz rosnących w trakcie fotolizy pasm produktów, obserwowałem spadek intensywności widma cząsteczki macierzystej. Zastosowanie później przeze mnie bardziej krótkofalowej, wąskopasmowej lampy Kr(120), a przez grupę francuską lampy wodorowej (linia Ly α; 121,6 nm) dało efekty jakościowo podobne. Na Rys. 113 przedstawiam widma uzyskane przed oraz po 3-godzinnej fotolizie matrycy HC<sub>5</sub>N:Ar lampą Kr(130-160). Ok. 10% cząsteczek prekursora uległo w tym czasie przemianom w fotoprodukty. Jednocześnie pojawiły się wyraźne oznaki efektu nasycenia: dalsze wydłużanie czasu fotolizy nie powodowało wprost proporcjonalnego wzrostu intensywności pasm produktów.

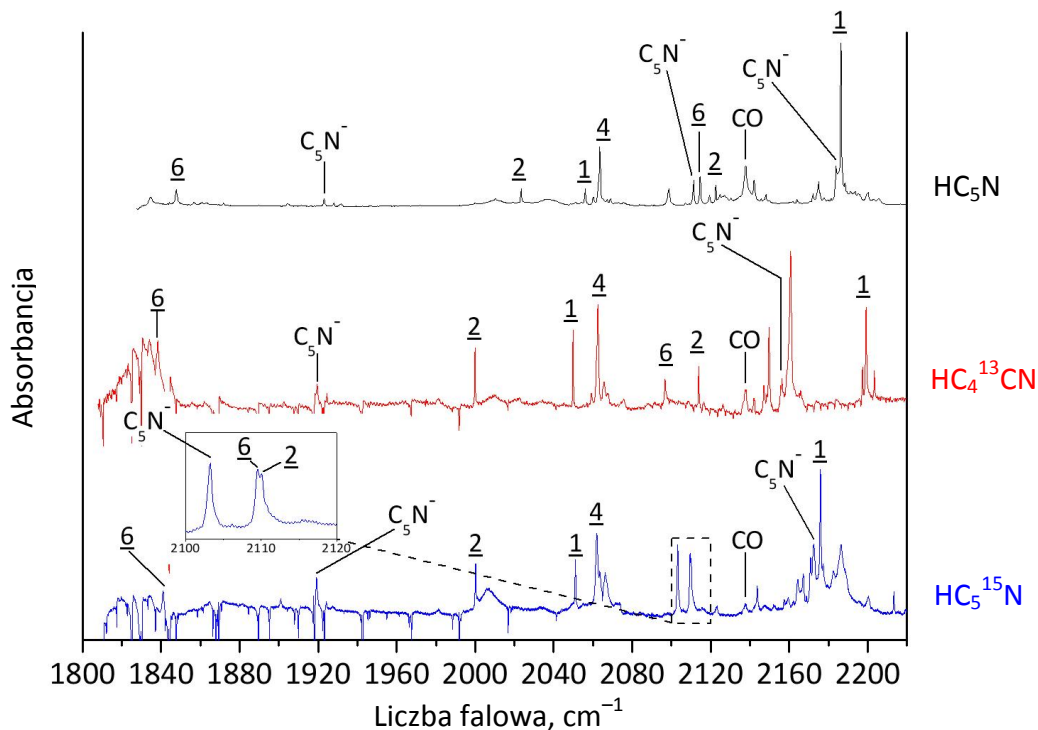


**Rys. 113.** Fragment widma absorpcji IR HC<sub>5</sub>N:Ar przed (linia czarna) i po (linia czerwona) 3h fotolizy lampą emitującą promieniowanie 130-160 nm. Nieskompensowane linie powietrza oznaczono gwiazdkami. Numeracja produktów fotolizy zgodna Rys. 112.

Identyfikacja produktów fotolizy, zaznaczonych na Rys. 113 zgodnie z konwencją z Rys. 112, była możliwa do przeprowadzenia w oparciu o opublikowane przewidywania teoretyczne Gronowskiego i Kołosa [2007] (dotyczące izomeryzacji HC<sub>5</sub>N) oraz ich niepublikowane wcześniej obliczenia dla anionu C<sub>5</sub>N<sup>-</sup>. Te przypisania spektralne znalazły potwierdzenie w późniejszych doświadczeniach grupy z Marsylii wykorzystujących lampę wodorową do fotolizy mieszanin HC<sub>5</sub>N i DC<sub>5</sub>N. Ostateczną weryfikację stanowiły przeprowadzone przeze mnie doświadczenia z izotopowo podstawionymi cząsteczkami prekursora: HC<sub>4</sub><sup>13</sup>CN oraz HC<sub>5</sub><sup>15</sup>N.

W celu zwiększenia stopnia konwersji HC<sub>5</sub>N do produktów, naświetlanie lampą UV przeprowadzałem często w trakcie depozycji matrycy. Wadą takiego rozwiązania jest brak możliwości uzyskania precyzyjnych widm różnicowych odzwierciedlających efekt fotolizy, zaletą zaś – nawet 20-krotny wzrost intensywności uzyskiwanych pasm produktów w porównaniu z naświetlaniem (tą samą lampą, przez podobny czas) matrycy już zdeponowanych.

Rys. 114 przedstawia absorpcję IR próbek zawierających  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  oraz  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$  w argonie – osadzanych w trakcie fotolizy UV. Do widm tych będą się odwoływać w kolejnych podrozdziałach, omawiając szczegółowe wyniki.



Rys. 114. Widma absorpcji IR fotolizowanych matryc argonowych domieszkowanych  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  lub  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$ . Naświetlanie lampą Kr(130-160) w trakcie depozycji matrycy. Numeracja produktów fotolizy zgodna Rys. 112.

### 3.3.2.1. Izocyjanodwuacetylen, $\text{HC}_4\text{NC}$

Pasma absorpcji IR przypisane ostatecznie izocyjanodwuacetylenowi mogłem łatwo wyróżnić w skomplikowanych widmach produktów fotolizy  $\text{HC}_5\text{N}$ , gdyż były one jedynymi pojawiającymi się podczas wspomnianej już fotolizy 267 nm przeprowadzonej przez grupę z Marsylii. Badacze francuscy stwierdzili wówczas również, że pasma te pochodzą z dużym prawdopodobieństwem od jednego związku chemicznego, ponieważ ewoluują w sposób ściśle wzajemnie skorelowany (ze współczynnikami korelacji ok. 0,99).

Biorąc pod uwagę fakt, że  $\text{HC}_4\text{NC}$  jest drugim pod względem trwałości energetycznej, po cyjanodwuacetylenie, związkiem o tej stechiometrii (mniej trwałym od  $\text{HC}_5\text{N}$  o 27,2 kcal/mol [Gronowski i Kołos 2006, Botschwina i wsp.1998]) oraz fakt łatwości tworzenia analogicznych izonitryli w warunkach kriogenicznej izolacji matrycowej z cyjanoacetylenem [Guennoun i wsp. 2003, Kołos i Waluk 1997], dwucyjanoacetylenem [Smith i wsp. 1993] oraz dwucyjanodwuacetylenem [Kołos 1999], powstawanie  $\text{HC}_4\text{NC}$  z  $\text{HC}_5\text{N}$  było zjawiskiem oczekiwanym.

**Tabela 32. Pasma absorpcji IR izocyjanoacetyleny (HC<sub>4</sub>NC) – porównanie danych eksperymentalnych (matryce Ar) z przewidywaniami teoretycznymi.**

Mod	Obliczenia teoretyczne				Eksperyment	
	CEPA-1 <sup>a)</sup>		B3LYP <sup>b)</sup>		Fotoliza $\lambda=267$ nm <sup>c)</sup>	Fotoliza $\lambda=130\div 160$ nm <sup>d)</sup>
HC <sub>4</sub> NC	Częstotliwość cm <sup>-1</sup>	Intensywność km/mol	Częstotliwość cm <sup>-1</sup>	Intensywność km/mol	Częstotliwość, cm <sup>-1</sup> (względna intensywność, %)	
$\nu_1$	3374	85	3324	119	3308,0 (31)	3308,5 (100)
$\nu_2$	2296	19	2247	13	–	–
$\nu_3$	2153	82	2121	72	2122,3 (100)	2122,6 (30)
$\nu_4$	2045	120	2012	137	2023,2 (60)	2023,5 (21)
$\nu_5$	1186	5	1194	5	–	–
$\nu_6$	620	1	623	0.3	–	–
$\nu_7$	655	69	641	40	–	–

a) CEPA (*ang.* Coupled Electron Pair) - obliczenia anharmoniczne dla drgań rozciągających ( $\nu_{1-6}$ ), harmoniczne dla  $\nu_7$  [Botschwina i wsp. 1993b];

b) Obliczenia Gronowskiego i Kołosa [2007] – częstotliwości skalowane przez czynnik 0,96;

c) fotoliza laserowa 267 nm wykonana bez mojego udziału w Université de Provence, Marsylia; dolna granica detekcji IR wynosiła 650 cm<sup>-1</sup>; intensywności (%) liczone względem najsilniejszego pasma;

d) fotoliza lampą Kr(130-160); podane intensywności (%) względem najsilniejszego pasma.

**Tabela 33. Eksperymentalne częstotliwości i przesunięcia izotopowe przejść IR izotopomerów HC<sub>4</sub><sup>15</sup>NC, HC<sub>4</sub>N<sup>13</sup>C oraz DC<sub>4</sub>NC w porównaniu z przewidywaniami DFT<sup>a)</sup>.**

Mod	HC <sub>4</sub> <sup>15</sup> NC				HC <sub>4</sub> N <sup>13</sup> C				DC <sub>4</sub> NC			
	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(^{15}\text{N}-^{14}\text{N})$ , cm <sup>-1</sup>		Teor. $\Delta$ int. % <sup>b</sup>	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(^{13}\text{C}-^{12}\text{C})$ , cm <sup>-1</sup>		Teor. $\Delta$ int. % <sup>b</sup>	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(\text{D-H})$ , cm <sup>-1</sup>		Teor. $\Delta$ int. % <sup>b,c</sup>
		eksp.	teor.			eksp.	teor.			eksp.	teor. <sup>c</sup>	
$\nu_1$	–	–	0	0	–	–	0	0	–	–	-741 (-734)	-51 (-53)
$\nu_3$	2110,1	-12,2	-11	-4	2113,9	-8,6	-6	0	2077,8	-44,5	-58 (-59)	+192 (+152)
$\nu_4$	2000,2	-23,0	-26	+2	2000,0	-23,5	-25	-1	–	–	-69 (-67)	-20 (-20)

a) B3LYP/aug-cc-pVTZ – HC<sub>4</sub><sup>15</sup>NC i HC<sub>4</sub>N<sup>13</sup>C [Gronowski 2011] oraz DC<sub>4</sub>NC [Gronowski i Kołosa 2007];

b) procentowa zmiana intensywności ( $\Delta$  int.) pasma absorpcji przewidziana przez DFT;

c) w nawiasach podane wyniki CEPA-1 (*ang.* Coupled Electron Pair), [Botschwina i wsp. 1993b].

Jak wynika z Tabel 32 i 33, hipoteza ta została potwierdzona – istnieje dobra zgodność między położeniami pasm absorpcji IR pojawiających się na skutek fotolizy HC<sub>4</sub>CN, DC<sub>4</sub>CN, HC<sub>4</sub><sup>13</sup>CN i HC<sub>4</sub><sup>15</sup>CN, a obliczonymi częstotliwościami trzech najbardziej intensywnych (w IR) modów HC<sub>4</sub>NC, DC<sub>4</sub>NC, HC<sub>4</sub>N<sup>13</sup>C i HC<sub>4</sub><sup>15</sup>NC. Zarazem jednak, obserwowane w ramach tych trzech pasm względne intensywności są zauważalnie inne od przewidzianych teoretycznie. Co więcej względne intensywności wyraźnie zależą od miejsca i/lub sposobu wykonywania eksperymentu, jak wynika z porównania wyników fotolizy 267 nm [Coupeaud i wsp. 2007] z wynikami mojego naświetlania lampą Kr(130-160). Szczególnie duże różnice dotyczą modu  $\nu_1$  (drżanie rozciągające C–H). Wcześniej odnotowano już znaczne różnice w intensywnościach absorpcji IR pomiędzy cząsteczkami swobodnie oscylującymi w gazie (a takim odpowiadają, w granicach poprawności teorii, cytowane tu obliczenia) i cząsteczkami generowanymi *in situ* w matrycach kriogenicznych. Dobrym przykładem są eksperymenty Coupeaud i wsp. [2006] dotyczące tworzenia HC<sub>5</sub>N z przygotowanych wcześniej kompleksów międzymolekularnych. Stwierdzono wówczas znaczny spadek intensywności pasma drżania C–H cząsteczki HC<sub>5</sub>N

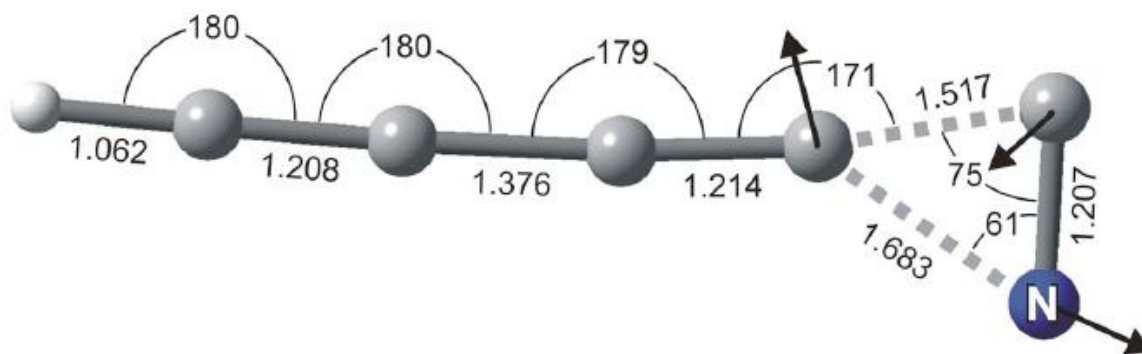


tworzonej podczas fotochemicznej przemiany kompleksów  $\text{HC}_3\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2$  w matrycy Ar – w porównaniu z przewidywaniami teoretycznymi, a także w porównaniu z widmem czystego związku (otrzymanego metodami preparatyki organicznej) w Ar [Coupeaud i wsp. 2007]. Wymaga jednak podkreślenia, że zbiór trzech pasm przypisywanych obecnie  $\text{HC}_4\text{NC}$ , pokrywa się ze zbiorem trzech najbardziej intensywnych pasm przewidzianych teoretycznie. Zaobserwowane różnice intensywności  $\nu_1$  w doświadczeniach z fotolizą promieniowaniem o różnej energii, muszą więc być związane ze sposobem powstawania  $\text{HC}_4\text{NC}$  w matrycach. Z tezą tą zgodny jest również fakt występowania niewielkich różnic w częstotliwościach obserwowanych przejść (nie większych jednak niż  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Czwarte co do intensywności (wg przewidywań teoretycznych) pasmo  $\nu_7$  izomeru  $\text{HC}_4\text{NC}$  nie zostało zaobserwowane z wystarczającą pewnością. Powodem tego mógł być zbyt niski stosunek sygnału do szumu w okolicach  $650 \text{ cm}^{-1}$  (rejestracja w tym zakresie wymagała użycia szerokopasmowego detektora MCT o czułości znacznie mniejszej niż dla detektora InSb stosowanego w obszarze  $1800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). W doświadczeniach Coupeaud i wsp. [2007] nie zostało również wykryte pasmo  $\nu_1$   $\text{DC}_4\text{NC}$ , które zgodnie z obliczeniami powinno być 4-krotnie słabsze od  $\nu_3$  – i które może być maskowane przez silne drganie rozciągające C–D cząsteczki macierzystej.

Przeprowadzone w Marsylii (bez mojego udziału) doświadczenia z fotolizą mieszaniny naturalnego i deuterowanego  $\text{HC}_5\text{N}$  promieniowaniem  $267 \text{ nm}$  wykazały, że intensywność pasma  $\nu_3$  jest dla cząsteczki  $\text{DC}_4\text{NC}$  około 3-krotnie większa niż dla  $\text{HC}_4\text{NC}$ ; pozostaje to w zgodzie z obliczeniami. Co interesujące, w doświadczeniach z fotolizą matryc  $\text{HC}_5\text{N}/\text{DC}_5\text{N}/\text{Ar}$  dalekim nadfioletem widać względne wzbogacenie w produkt deuterowany. Należy to wiązać z obecnością reakcji konkurencyjnych wobec izomeryzacji nityl–izonityl (nieobecnych przy naświetlaniu  $267 \text{ nm}$ ). W szczególności, istotne muszą być procesy związane z migracją wodoru, te zaś, ze względu na kinetyczny efekt izotopowy, powinny być mniej efektywne dla cząsteczek zawierających cięższą odmianę wodoru.

Sam fakt zachodzenia izomeryzacji  $\text{HC}_5\text{N} \rightarrow \text{HC}_4\text{NC}$  w wyniku naświetlania  $267 \text{ nm}$  zasługuje na uwagę. Przez analogię do  $\text{HC}_3\text{N}$ , dla którego zmierzony próg dysocjacji pojedynczego wiązania C–C wynosi  $6,2 \text{ eV}$  [Okabe i Dibeler 1973], można bezpiecznie założyć, iż pojedynczy foton  $267 \text{ nm}$  ( $4,6 \text{ eV}$ ) nie jest w stanie dostarczyć energii wymaganej do utworzenia rodników  $\text{HC}_4$  i  $\text{CN}$ . W pomiarach Coupeaud nie zostało rozstrzygnięte, czy za fotolizę mógł być odpowiedzialny proces dwufotonowy. Energia  $4,6 \text{ eV}$  wydaje się jednak wystarczająca, aby pokonać barierę pomiędzy minimami energii powierzchni potencjalnej odpowiadającymi  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{HC}_4\text{NC}$ . Zostało to poparte wynikami teoretycznych badań Kołosa [Coupeaud i wsp. 2007], w których odpowiednie efekty energetyczne obliczono metodą sprzężonych klasterów (CCSD(T)/cc-pVTZ) dla geometrii molekularnych przewidzianych metodą MP4. Stan przejściowy reakcji nityl–izonityl (Rys. 115) znajduje się  $2,8 \text{ eV}$  powyżej energii stanu podstawowego  $\text{HC}_5\text{N}$ . Izomeryzacja stymulowana pojedynczym fotonem  $267 \text{ nm}$  może zatem zachodzić poprzez ten punkt.

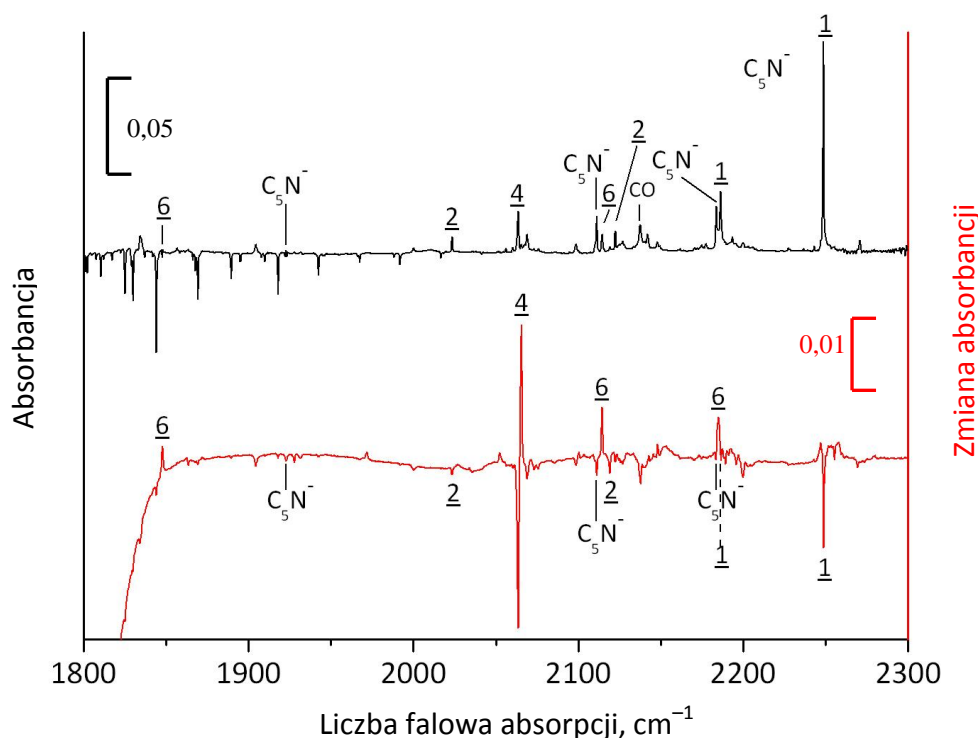


**Rys. 115.** Geometria stanu przejściowego (punktu siodłowego) pomiędzy minimami energii potencjalnej  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{HC}_4\text{NC}$  uzyskana za pomocą MP4(SDQ)/cc-pVTZ. Długości wiązań w angstrmach, strzałki obrazują wektory przesunięcia dla modu urojonego. (Reprinted with permission from (Coupeaud i wsp. 2007). Copyright 2007, American Institute of Physics).

### 3.3.2.2. Imina $\text{HNC}_5$

Jak stwierdziłem we wprowadzeniu do Rozdziału 3.3.2, fotoliza dalekim nadfioletem zaowocowała pojawieniem się nie tylko izocyjanodwuacetyleny, lecz także innych produktów. W szczególności, powstałe w wyniku naświetlań pasma oscylacyjne 1847,9, 2114,5 i 3499,6  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 114) reagowały na odprężanie matrycy identycznie – poprzez zwiększanie swojej intensywności. Również fotoliza lampą wodorową (wykonana później przez grupę marsylską) potwierdziła ich bardzo wysoką wzajemną korelację. Ostatnie z wymienionych pasm ma częstotliwość typową dla drgań rozciągających N–H w iminach. Zestawienie tych obserwacji z wynikami obliczeń Gronowskiego i Kołosa [2006 i 2007] (Tabela 34) pozwoliło ze sporą pewnością przypisać zaobserwowane cechy spektralne do modów  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  i  $\nu_4$  cząsteczki  $\text{HNC}_5$  (izomer 6 na Rys. 112). Ostateczne potwierdzenie identyfikacji przyniosły doświadczenia izotopowe.





**Rys. 116.** Odprężanie matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  poddanej wcześniej naświetlaniu dalekim UV (lampa Kr 120 nm, działająca w trakcie depozycji mieszanki gazowej): widmo po depozycji z fotolizą (kolor czarny) oraz widmo różnicowe (kolor czerwony) obrazujące efekt podniesienia temperatury matrycy do 30 K (ok. 10 min) i ponownego ochłodzenia do 15 K.

Szerokie, najbardziej intensywne pasmo  $\nu_2$  iminy ( $2184,7 \text{ cm}^{-1}$ ) wprawdzie częściowo nakłada się na silne przejście  $\nu_3$  cząsteczki macierzystej, lecz jest znakomicie ujawniane przez widmo różnicowe (widmo przed odprężeniem odjęte od widma po odprężeniu), na którym wyłania się spośród sąsiadujących pasm  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{C}_5\text{N}^-$  (Rys. 116). Widmo to pozwala także na wiarygodne wyznaczenie względnych intensywności pasm. Szerokość, intensywność i wrażliwość na odprężanie pasm  $\text{HNC}_5$  bardzo przypominają cechy analogicznego pasma ( $2205 \text{ cm}^{-1}$ ) iminy  $\text{HNC}_3$  otrzymanej w matrycy Ar z cyjanoacetyleny [Kołos i Sobolewski 2001, Guennoun i wsp. 2003]. Poszukiwania w okolicach  $600 \text{ cm}^{-1}$  pasma  $\nu_7$ , przewidzianego obliczeniami Gronowskiego i Kołosa [2007] jako stosunkowo intensywnego, nie przyniosły pozytywnego rezultatu. Związane jest to prawdopodobnie z niskim stosunkiem sygnału do szumu w tym zakresie spektralnym.

W Tabeli 32 przedstawiam częstotliwości pasm absorpcji IR  $\text{HNC}_5$  w Ar w porównaniu z danymi teoretycznymi, natomiast w Tabeli 33 zamieszczone są analogiczne dane dla izotopomerów  $\text{H}^{15}\text{NC}_5$ ,  $\text{HN}^{13}\text{CC}_4$  oraz  $\text{DNC}_5$  (wyniki obliczeń pochodzą z prac Gronowskiego i Kołosa [2007] oraz Gronowskiego [2011]).

**Tabela 34. Pasma absorpcji IR iminy HNC<sub>5</sub> – porównanie danych eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych Gronowskiego i Kołosa [2007].**

Mod (symetria)	Teoria (B3LYP/aug-cc-pVTZ)		Eksperyment (matryca Ar)	
	$\nu^a$ , cm <sup>-1</sup>	Intensywność absorpcji w IR, km/mol	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Względna intensywność <sup>b)</sup> , %
$\nu_1$ (A')	3506	456	3499,6	50
$\nu_2$ (A')	2192	3888	2184,7	100
$\nu_3$ (A')	2108	400	2114,5	66
$\nu_4$ (A')	1832	501	1847,9	61
$\nu_7$ (A')	601	579	–	–
$\nu_9$ (A')	472	162	–	–

a) liczby falowe skalowane przez czynnik 0,96;

b) intensywność względem najsilniejszego pasma.

**Tabela 35. Porównanie danych eksperymentalnych dla trzech izotopomerów HNC<sub>5</sub> z przewidywaniami DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) uzyskanymi przez Gronowskiego [2011] dla związków znakowanych <sup>13</sup>C i <sup>15</sup>N oraz przez Gronowskiego i Kołosa [2007] dla związku deuterowanego.**

	H <sup>15</sup> NC <sub>5</sub>				HN <sup>13</sup> CC <sub>4</sub>				DNC <sub>5</sub>			
	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(^{15}\text{N}-^{14}\text{N})$ , cm <sup>-1</sup>		Obl. $\Delta int^a$ , %	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(^{13}\text{C}-^{12}\text{C})$ , cm <sup>-1</sup>		Obl. $\Delta int^a$ , %	$\nu_{obs}$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu(\text{D-H})$ , cm <sup>-1</sup>		Obl. $\Delta int^a$ , %
		eksp.	obl.			eksp.	obl.			eksp.	obl.	
$\nu_1$	3490,0	-9,6	-9	-4	– <sup>c)</sup>	–	+2	0	– <sup>d)</sup>	–	-906	+26
$\nu_2$	2182,5 <sup>b)</sup>	-2,2	-4	+2	2160,8	-25,5	-23	-1	2175,8	-8,9	-11	+2
$\nu_3$	2109,5	-4,0	-5	-24	2096,8	-17,6	-22	-1	2096,9	-17,6	-17	-52
$\nu_4$	1841,1	-6,8	(-7)	+2	1838,3	-9,6	-11	-1	1831,5	-16,4	-15	+5

a) Procentowa zmiana intensywności pasma absorpcji przewidziana przez DFT;

b) identyfikacja wymagająca potwierdzenia;

c) pasmo nie zostało zaobserwowane – niski stosunek sygnału do szumu;

d) Pasma oczekiwane w okolicach 2600 cm<sup>-1</sup> pokrywa się ze znacznie bardziej intensywnym pasmem  $\nu_1$  (2588,7 cm<sup>-1</sup>) cząsteczki macierzystej, DC<sub>5</sub>N.

Obecność HNC<sub>5</sub> stanowi dowód migracji atomu wodoru – prowadzącej do tautomerii cząsteczki HC<sub>5</sub>N poddanej działaniu wysokoenergetycznych fotonów UV. Podobne procesy, w szczególności izomeryzacja HC<sub>3</sub>N do HNC<sub>3</sub> [Kołos i Sobolewski 2001] lub HCN do HNC [Milligan i Jacox 1967], były już obserwowane w matrycach z gazów szlachetnych.

Nawet bez wykonywania odprężania temperaturowego matrycy obserwowaliśmy niewielki, lecz mierzalny przyrost intensywności pasm iminy, postępujący wraz ze starzeniem się próbki (w skali godzin). Doświadczenie to sugeruje, że możliwą drogą powstawania HNC<sub>5</sub> jest rekombinacja wodoru z wolnym rodnikiem C<sub>5</sub>N poprzedzona fotolitycznym utworzeniem tego ostatniego z prekursora HC<sub>5</sub>N. Fotochemiczne odszczepienie wodoru prowadzące do rodników CN [Milligan i Jacox [1967] lub C<sub>3</sub>N [Khriachtchev i wsp. 2006] było odnotowane w eksperymentach matrycowych.

Wykonane doświadczenia nie pozwoliły na bezpośrednie spektroskopowe potwierdzenie obecności neutralnego C<sub>5</sub>N w fotolizowanych matrycach. Zgodnie z obliczeniami Botschwiny [1996], dwa najsilniejsze pasma absorpcji IR tego rodnika (para pasm w okolicach 2267 i 2328 cm<sup>-1</sup> wynikająca z rezonansu Fermiego) powinny mieć

intensywność stosunkowo niską (ok. 20 km/mol), podczas gdy teoretyczna intensywność zidentyfikowanych pasm produktów jest większa co najmniej o rząd wielkości. Detekcja pasm rodnika może być ponadto utrudniona przez koincydencję z pasmami  $\nu_2$  (2248,5  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $2\nu_5$  (2324,2  $\text{cm}^{-1}$ ) cząsteczki macierzystej oraz z pasmem  $\text{CO}_2$  w okolicach 2340  $\text{cm}^{-1}$ . Tym nie mniej, w widmie absorpcji IR matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  otrzymanej w eksperymencie typu CWRD (Rys. 121) można znaleźć dwa słabe pasma – 2255,4 oraz 2308,5  $\text{cm}^{-1}$  (o stosunku intensywności ok. 1:2,5) – pozostające w dosyć dobrej zgodności z przytoczonymi wyżej przewidywaniami teoretycznymi. Te same pasma, jeszcze mniej intensywne, choć z podobnym stosunkiem intensywności, obserwowane były również dla matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  fotolizowanej UV próżniowym. Na podstawie wymienionych doświadczeń trudno jednak było potwierdzić wzajemną korelację obu pasm. Alternatywną, nie-rodnikową drogą tworzenia izomerów (w tym  $\text{HNC}_5$ ), byłaby rekombinacja jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{C}_5\text{N}^-$  – co jest dyskutowane w dalszej części Rozprawy (Rozdział 3.3.2.4 poświęcony anionowi  $\text{C}_5\text{N}^-$ ).

### 3.3.2.3. Izomer rozgałęziony $\text{C}_4(\text{H})\text{CN}$

Kolejnym zidentyfikowanym produktem fotolizy cyjanodwuacetyleny jest rozgałęziony izomer  $\text{C}_4(\text{H})\text{CN}$  (cząsteczka 4 na Rys. 112). Izomer  $\text{HC}_3\text{N}$  o podobnej budowie, tj.  $\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$  (cyjanowinylyden), został zaobserwowany za pośrednictwem spektrometrii mas z neutralizacją jonów [Goldberg i Schwarz 1994]<sup>§§</sup>.

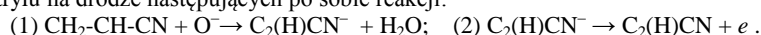
Z punktu widzenia wykorzystywanej przez mnie metody detekcji, istotna była bardzo wysoka, rzędu 1000 km/mol, spodziewana intensywność absorpcji IR jednego z modów ( $\nu_3$ ) cząsteczki  $\text{C}_4(\text{H})\text{CN}$ . Liczba falowa 2063,7  $\text{cm}^{-1}$  (w Ar, Rys. 113, 114 i 116) znalezionej pasma produktu fotolizy  $\text{HC}_5\text{N}$  lampą  $\text{Kr}(130-160)$  zgadza się dobrze z wielkością przewidzianą teoretycznie przez Gronowskiego i Kołosa [2007] (patrz Tabela 36). Obliczone przesunięcia izotopowe były bardzo małe (Tabela 37). Uzyskały one potwierdzenie za pośrednictwem doświadczeń izotopowych z prekursorami znaczoneymi  $^{15}\text{N}$  i  $^{13}\text{C}$  (Warszawa) oraz  $^2\text{H}$  (Marsylia).

**Tabela 36. Porównanie danych eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Gronowskiego i Kołosa [2007], dla dwóch najbardziej intensywnych przejść absorpcji IR  $\text{C}_4(\text{H})\text{CN}$ .**

Mod (symetria)	Teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ		Eksperyment (matryca Ar)
	$\nu^*$ , $\text{cm}^{-1}$	Intensywność absorpcji IR, km/mol	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$\nu_1$ ( $A'$ )	3008	38	–
$\nu_3$ ( $A'$ )	2075	1009	2063,7

\* – wartości skalowane czynnikiem 0,96.

<sup>§§</sup> W doświadczeniu Goldberga i Schwarza [1994] cyjanowinylyden był uzyskiwany nie bezpośrednio z  $\text{HC}_3\text{N}$ , lecz z akrylonitrylu na drodze następujących po sobie reakcji:



**Tabela 37. Porównanie danych eksperymentalnych dla izotopomerów  $C_4(H)C^{15}N$  i  $C_4(H)^{13}CN$  oraz  $C_4(D)CN$  z przewidywaniami DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Gronowskiego [2011] dla związków znakowanych  $^{13}C$  i  $^{15}N$  oraz Gronowskiego i Kołosa [2007] dla związku deuterowanego.**

Mod	$H^{15}NC_5$				$HN^{13}CC_4$				$DNC_5$			
	$\nu_{obs}$ , $cm^{-1}$	$\Delta \nu(^{15}N-^{14}N)$ , $cm^{-1}$		Teor. $\Delta int^{b)}$ , %	$\nu_{obs}$ , $cm^{-1}$	$\Delta \nu(^{13}C-^{12}C)$ , $cm^{-1}$		Teor. $\Delta int^{b)}$ , %	$\nu_{obs}$ , $cm^{-1}$	$\Delta \nu(D-H)$ , $cm^{-1}$		Teor. $\Delta int^{b)}$ , %
		eksp.	obl.			eksp.	obl.			eksp.	obl.	
$\nu_3$	2062,1 <sup>a)</sup>	-1,6	0	0	2062,5	-1,2	-1	0	2063,2	-0,5	-1,8	0

a) identyfikacja mniej pewna;

b) procentowa zmiana intensywności pasma absorpcji przewidziana przez DFT.

Zaobserwowane pasmo izomeru wykazywało niesymetryczny profil z przegięciem po stronie niższych energii. W widmach o rozdzielczości  $0,25\text{ cm}^{-1}$ , tj. wyższej niż zazwyczaj wykorzystywana ( $0,5\text{ cm}^{-1}$ ), zauważalne było wyraźne rozszczepienie pasma na składowe: słabszą przy  $2062,7$  i silniejszą przy  $2063,7\text{ cm}^{-1}$  – co można interpretować jako przejaw istnienia w matrycy dwóch różnych, dobrze zdefiniowanych mikrootoczeń tego produktu. Obydwa pasma zniknęły całkowicie w wyniku odprężania, pojawiało się natomiast trzecie ( $2065,5\text{ cm}^{-1}$ ), któremu należy przypisać bardziej stabilne wbudowanie cząsteczki w sieć krystaliczną. Zjawisko to jest zilustrowane przez widmo różnicowe z Rys. 116 (linia czerwona), na którym wyraźnie widać „przepływ intensywności” między pasmami mikrootoczeń. Sumaryczna intensywność tych pasm zmniejsza się po odprężeniu ok. 15%, co wskazuje, że podniesienie temperatury nie sprzyja tworzeniu izomeru (inaczej niż dla iminy  $HNC_5$ ) - oraz że może on w takich warunkach ulegać niewielkiej konwersji do innych produktów. Obecność wyłącznie jednego pasma absorpcji IR  $C_4(H)CN$  jest całkowicie spójna z przewidywaniami teoretycznymi; drugie co do intensywności pasmo, odpowiadające drganiu rozciągającemu C–H ( $\nu_1$ ), powinno być około 30 razy słabsze od wykrytego  $\nu_3$  (patrz Tabela 35).

### 3.3.2.4. Anion $C_5N^-$

W matrycach  $HC_5N:Ar$  poddanych fotolizie dalekim UV zidentyfikowałem, poza wyżej wymienionymi, trzy skorelowane ze sobą pasma produktów (Rys. 113, 114 i 116):  $2183,8$ ,  $2111,3$ ,  $1923,2\text{ cm}^{-1}$ . Pasma te nie były wrażliwe na deuterowanie prekursora. Nie udawało się ich również skojarzyć z wynikami obliczeń dla żadnego z izomerów  $HC_5N$ , ani dla rodnika  $C_5N$ .

Istotną wskazówką były wyniki badań Gruttera i wsp. [1999], którzy obserwowane w zestalonym neonie pasmo  $2115,9\text{ cm}^{-1}$  przypisali anionowi  $C_5N^-$ . Rozbieżność tej liczby falowej z wartością  $2111,3\text{ cm}^{-1}$ , zmierzoną w omawianych doświadczeniach, mieści się w granicach możliwego przesunięcia matrycowego Ne-Ar (dla podobnych cząsteczek, np. dla  $HC_3N$ , analogiczne przesunięcia pasm odpowiadających drganiom rozciągającym  $C\equiv C$  i  $C\equiv N$  wynoszą  $3$  do  $5\text{ cm}^{-1}$  [Kołos i wsp. 2008]).

Obecność ujemnie naładowanych indywiduów chemicznych jest spójna z faktem wykrywania kationów  $Ar_2H^+$  w fotolizowanych próbkach.  $Ar_2H^+$  ujawnia się poprzez pasma

1139,9 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3+\nu_1$ ) i 903,5 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) [Piétri 2007, Bondybey i Pimentel 1972]. Występowanie spułapkowanych jonów (protonów w postaci Ar<sub>2</sub>H<sup>+</sup> oraz anionów C<sub>5</sub>N<sup>-</sup>) oraz zauważalny spadek intensywności ich pasm pod wpływem odprężania temperaturowego – połączony z jednoczesnym wzrostem pasm iminy (HNC<sub>5</sub>) – sugerują, że procesy rekombinacji jonów mogą mieć w tych doświadczeniach istotne znaczenie dla powstawania izomerów HC<sub>5</sub>N.

Istnieją wcześniejsze prace teoretyczne dotyczące struktury i spektroskopii oscylacyjnej anionu C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> (SCF [Wang i wsp. 1995], MP2 [Zhan i Iwata 1996] oraz DFT [Pascoli i Lavendy 1999]). Moje doświadczenia zostały wsparte zaawansowanymi obliczeniami Gronowskiego [Coupeaud i wsp. 2008] na poziomie BD(T)/cc-pVTZ z poprawkami anharmonicznymi B3PW91 (dane zamieszczone w Tabeli 38). Wyniki obliczeń dobrze zgadzają się z częstotliwościami zaobserwowanych pasm, przy czym wysoka (wyższa niż oczekiwana) dokładność metody B3LYP jest przypuszczalnie efektem przypadkowym (np. znoszenia się błędów o przeciwnych znakach). Należy pamiętać, że wszystkie przytaczane wyniki obliczeń odnoszą się do fazy gazowej. Pojedyncze, obserwowane wcześniej przez Gruttera i wsp. [1999] pasmo odpowiada przejściu  $\nu_2$  C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> – jednemu z dwóch najbardziej intensywnych.

**Tabela 38. Pasma absorpcji IR anionu C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> – porównanie danych eksperymentalnych z wynikami przewidywań teoretycznych [Coupeaud i wsp. 2008].**

Mod	Teoria						Eksperyment		
	B3LYP/aug-cc-pVTZ harmoniczne		B3PW91/cc-pVTZ			BD(T) /cc-pVTZ <sup>c)</sup>	Matryca Ar		
			Harmoniczne <sup>a)</sup>		Anharmoniczne				Poprawka anharmon. <sup>b)</sup>
$\nu$ <sup>a)</sup> , cm <sup>-1</sup>	Intens., km/mol	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Intens., km/mol	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Intens. względna % <sup>d)</sup>	
$\nu_1(\sigma)$	2184	1571	2184	1558	2234	41.5	2207	2183.8 (100)	100
$\nu_2(\sigma)$	2116	462	2117	476	2168	36.6	2126	2111.3 (83)	83
$\nu_3(\sigma)$	1921	233	1921	232	1973	28.0	1925	1923.2 (83)	83
$\nu_4(\sigma)$	1166	17	1165	17	1206	7.5	1169		
$\nu_5(\sigma)$	612	11	612	11	625	12.3	630		
$\nu_6(\pi)$	529	10	523	10					
$\nu_7(\pi)$	500	2	498	1					
$\nu_8(\pi)$	242	1	261	4					
$\nu_9(\pi)$	102	14	105	14					

a) skalowane czynnikiem 0,96;

b) różnica pomiędzy częstotliwościami: harmoniczną (nieskalowaną przez czynnik 0,96) i anharmoniczną;

c) zastosowano korekcję na anharmoniczność uzyskaną metodą B3PW91;

d) względem najsilniejszego przejścia.

**Tabela 39. Porównanie danych eksperymentalnych dla izotopomerów  $C_4C^{15}N^-$  i  $C_4^{13}CN^-$  z obliczeniami B3LYP/aug-cc-pVTZ.**

Mod	$C_4C^{15}N^-$ <sup>a)</sup>				$C_4^{13}CN^-$			
	$\nu_{obs}$ , $cm^{-1}$	$\Delta\nu(^{15}N-^{14}N)$ , $cm^{-1}$		Obl. $\Delta int^b$ , %	$\nu_{obs}$ , $cm^{-1}$	$\Delta\nu(^{13}C-^{12}C)$ , $cm^{-1}$		Obl. $\Delta int^b$ , %
		eksp.	obl.			eksp.	obl.	
$\nu_1$	2156,3	-27,5	-11	+11	2156,3	-27	-27,5	+23
$\nu_2$	2103,3	-8,0	-11	-82	–	-21	–	-91
$\nu_3$	1919,2	-4,0	-4	+3	1919,6	-4	-3,6	+12

a) dane dla  $C_4C^{15}N^-$  [Gronowski 2010];

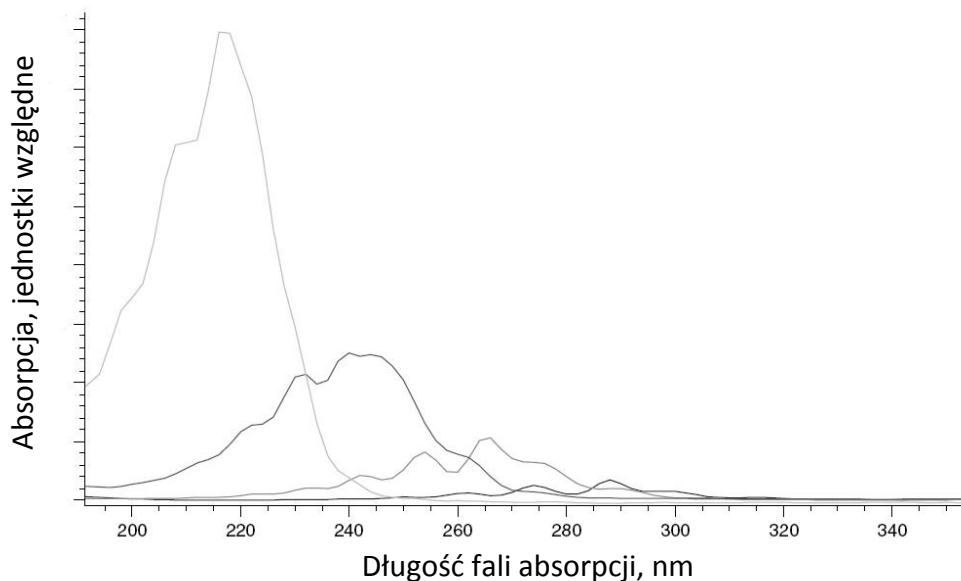
b) procentowa zmiana intensywności pasma absorpcji przewidziana przez DFT.

Jak można zauważyć w Tabeli 39, pasmo  $\nu_2$  izotopomeru  $C_4^{13}CN^-$  nie zostało zaobserwowane – jest to spójne z wynikami obliczeń, wg których jego intensywność powinna zmniejszyć się ok. 10-krotnie względem izotopomeru naturalnego.

### 3.3.2.5. Tworzenie $HC_7N$ w matrycach niskotemperaturowych

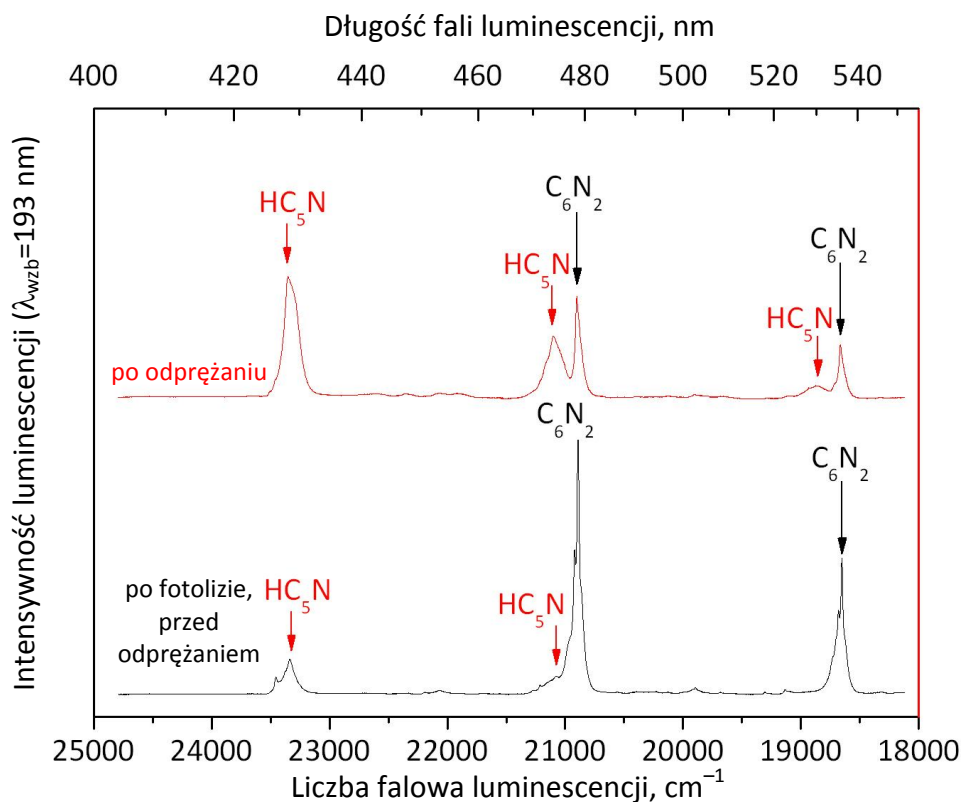
Wcześniejsze, wspólne doświadczenia zespołów z Université de Provence w Marsylii i z IChF PAN, związane z fotochemiczną syntezą  $HC_5N$  z kompleksów  $HC_3N:C_2H_2$  izolowanych w argonie [Coupeaud i wsp. 2006], sugerowały celowość wykonania analogicznego doświadczenia z  $HC_5N$  jako prekursorem towarzyszącym  $C_2H_2$ . W założeniu mogło ono prowadzić do powstania cząsteczki cyjanotrójacetyleny ( $HC_7N$ ) – ważnej astrochemicznie, lecz o spektroskopii prawie nieznaney – z wyłączeniem czysto rotacyjnych przejść mikrofalowych [Kroto i wsp. 1978, Kirby i wsp. 1980, McCarthy i wsp. 2000] oraz obserwacji jednego szerokiego pasma absorpcji elektronowej w heptanie w ok. 210 nm, Rys. 117 [Cataldo 2006]<sup>\*\*\*</sup>.

<sup>\*\*\*</sup> Cataldo [2006] uzyskiwał mieszaninę cyjanoacetylenów,  $H(CC)_nCN$ ,  $n = 7-15$ , wykonując rozładowania elektryczne między grafitowymi elektrodami w cieplem amoniaku. Mieszanina rozdzielana była wysokociśnieniową chromatografią cieczową (HPLC) i analizowana za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w nadfiolecie, Rys. 120.



**Rys. 117. Widma absorpcji elektronicznej mieszaniny cyjanoacetylenów w heptanie, rozdzielanej metodą HPLC, uzyskane przez Cataldo [2006] – od lewej kolejno widma przypisywane HC<sub>7</sub>N, HC<sub>9</sub>N, HC<sub>11</sub>N, HC<sub>13</sub>N. (Reprinted with permission from [Cataldo 2006]. Copyright 2006, Cambridge University Press).**

Na podstawie analogii z izoelektronową cząsteczką dwucyjanodwacetylenu (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>), jak również mniejszymi, wzajemnie izoelektronowymi cząsteczkami HC<sub>5</sub>N i C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (patrz Rozdziały 3.3.1.2 i 3.4.1), można było przypuszczać, że HC<sub>7</sub>N będzie w warunkach kriogenicznych emitować silną fosforescencję. Zaplanowano więc wykorzystanie luminescencji jako czulej metody detekcji (we wspomnianych wcześniejszych doświadczeniach Coupeaud i wsp. [2006], tworzenie HC<sub>5</sub>N z HC<sub>3</sub>N i C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> było śledzone jedynie za pośrednictwem spektroskopii IR). W celu sprawdzenia przydatności metody, wykonałem najpierw doświadczenie testowe z wykorzystaniem mieszaniny HC<sub>3</sub>N:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:Kr (2:1:1000). Wynikiem fotolizy UV uzyskanych matryc była jednoznaczna obserwacja fosforescencji HC<sub>5</sub>N (Rys. 118), dobrze znanej z prac poświęconych spektroskopii elektronicznej tego związku syntetyzowanego klasycznymi metodami preparatyki organicznej [Turowski i wsp. 2010] (patrz Rozdział 3.3.1.2). Co ciekawe, znaczna czułość metody pozwoliła wykryć obecność HC<sub>5</sub>N utworzonego w wyniku samej fotolizy, jeszcze zanim matryca została odprężona temperaturowo (odprężanie było warunkiem koniecznym wykrycia HC<sub>5</sub>N przy stosowaniu detekcji IR w doświadczeniach Coupeaud i wsp. [2006]). Obok luminescencji HC<sub>5</sub>N pojawiała się również emisja C<sub>6</sub>N<sub>2</sub> – podobnie jak w wyniku fotolizy samego, matrycowo izolowanego HC<sub>3</sub>N (patrz Rozdział 3.2.1.1). Po odprężeniu matrycy (w T ≈ 38 K) obserwowałem kilkukrotny wzrost intensywności emisji HC<sub>5</sub>N, która wówczas dominowała nad pochodzącą od C<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (Rys. 118).

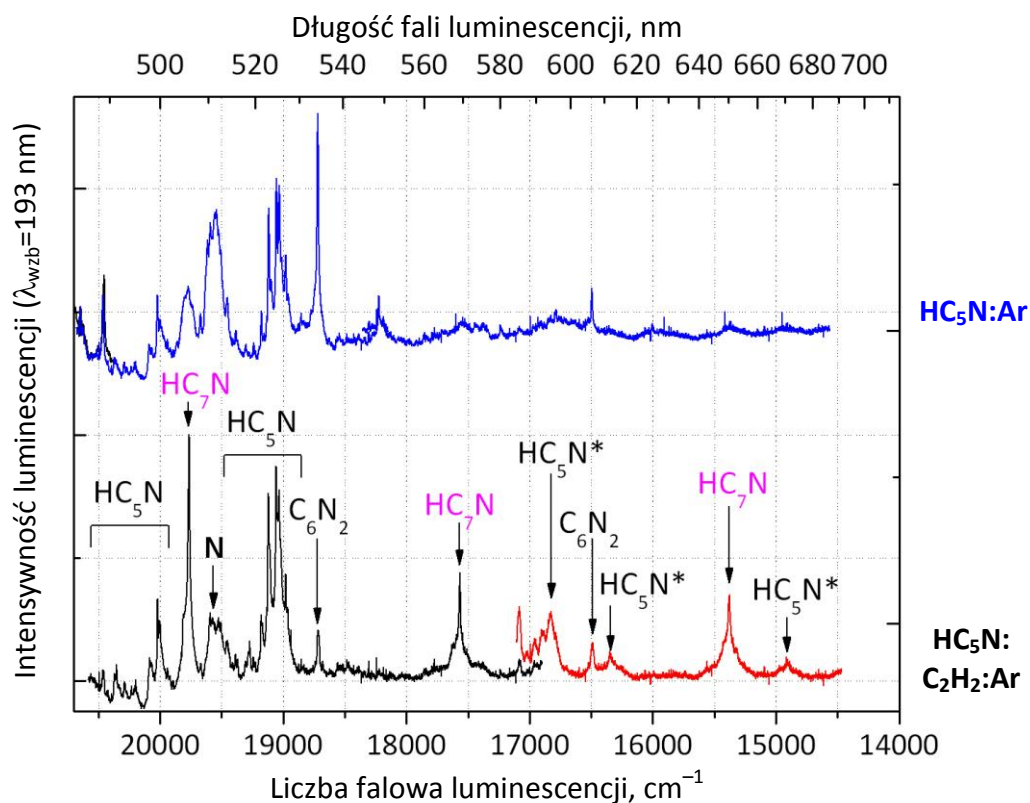


**Rys. 118. Tworzenie  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycach  $\text{HC}_3\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Kr}$  (2:1:1000) poddanych fotolizie laserem 193 nm. Detekcja luminescencji w zakresie czasowym  $10\mu\text{s}$ -80ms po impulsie laserowym.**

Doświadczenie potwierdziło, że stosunek stężeń  $\text{HC}_3\text{N}$  i  $\text{C}_2\text{H}_2$  stosowany przez Coupeaud i wsp. [2006], wynoszący 2:1, oraz zastosowanie Kr jako gazu matrycowego (w badaniach Coupeaud i wsp. [2006] był to Ar) pozwala na uzyskanie  $\text{HC}_5\text{N}$  z dobrą wydajnością.

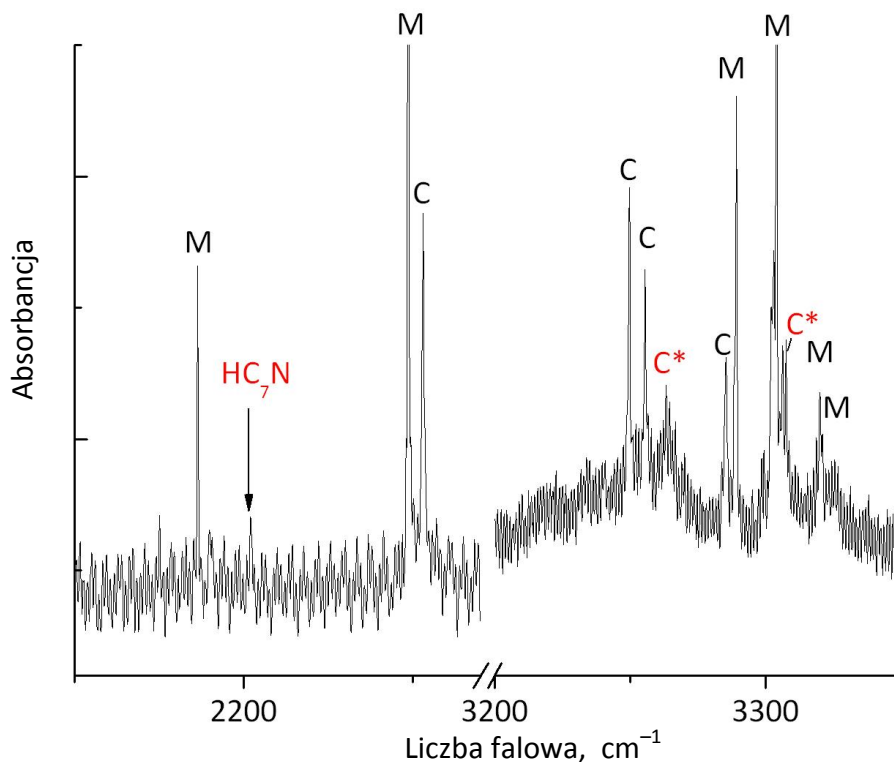
Jednak analogiczne proporcje składników mieszaniny (z zamianą  $\text{HC}_3\text{N}$  na  $\text{HC}_5\text{N}$ ) okazały się prowadzić do mało przekonujących wyników we właściwym eksperymencie, mającym na celu syntezę  $\text{HC}_7\text{N}$  (choć widma IR wykazały, pod depozycji i odprężeniu temperaturowym, obecność pasm przypisanych przez Couturier-Tamburelli i wsp. [2009] do kompleksów  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2$ ). Przeprowadzone zostały próby zmiany składu; ostatecznie najlepsze rezultaty dało zastosowanie argonu jako gazu matrycowego ( $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar} \approx 1:1:500$ ), przy tym matrycę naświetlano w trakcie depozycji promieniowaniem 193 nm lasera ekscimerowego ArF; energia impulsu docierającego do próbki nie przekraczała  $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Potrzebę naświetlania w trakcie depozycji sugerowała obserwacja, że promieniowanie lasera 193 nm ulega praktycznie całkowitemu pochłonięciu przez matrycę (padająca wiązka lasera była niewykrywalna po przeciwnej stronie próbki) – przyczyną była niewątpliwie silna absorpcja ultrafioletu przez  $\text{HC}_5\text{N}$  i/lub przez produkty fotolizy. W takich warunkach matryca może podlegać przemianom fotochemicznym jedynie na ograniczoną (i nieznaną) głębokość.





Rys. 119. Widma luminescencji (detekcja w zakresie czasowym 10  $\mu$ s – 80 ms po wzbudzającym impulsie laserowym 193 nm) uzyskane w wyniku fotolizy 193 nm i odprężenia temperaturowego dla matryc  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  (u góry, linia niebieska) oraz  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$  (u dołu; linii czerwonej odpowiada widmo zarejestrowane z ok. 2-krotnie szerszymi szczelinami monochromatora niż linii czarnej); N – pasmo niezidentyfikowane (patrz Rozdz. 3.3.3.6., Rys. 125 i 126), \* – pasma  $\text{HC}_5\text{N}$ , które nie były obserwowane przy pomocy spektrofluorymetru (por. Tabela 31).

W luminescencji próbki (Rys. 119, dolne widmo), wzbudzonej tym samym laserem, który powodował fotolizę można wyróżnić progresję o odstępie wibronowym  $2199\text{ cm}^{-1}$  (z dokładnością  $\pm 6\text{ cm}^{-1}$ ), której pierwsze pasmo znajduje się przy  $19\,764\text{ cm}^{-1}$  (506 nm). Emisję tę zaobserwowałem również (przy zastosowaniu procedury: depozycja, fotoliza, odprężanie temperaturowe) dla matrycy z samym tylko  $\text{HC}_5\text{N}$  (linia niebieska na Rys. 119) – uzyskane pasma miały jednak znacznie mniejszą intensywność i większą szerokość. Słabe pasmo  $2202\text{ cm}^{-1}$  – a więc o liczbie falowej identycznej, w granicach błędu, do tej charakteryzującej odstęp wibronowy zarejestrowanej fosforescencji – pojawiało się także (choć na granicy wykrywalności) w widmach absorpcji IR matryc  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2$  poddanych fotolizie i odprężaniu (Rys. 120). W podobnych eksperymentach przeprowadzonych przez grupę z Marsylii we współpracy z IChF PAN (bez mojego udziału), w których obserwowana była jedynie absorpcja IR, również zaobserwowano tę cechę spektralną, z lepszym niż obecnie stosunkiem sygnału do szumu (wyłącznie wówczas, gdy cząsteczkom  $\text{HC}_5\text{N}$  towarzyszył acetylen).



**Rys. 120.** Widmo absorpcji IR matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$  (1:1:500) po fotolizie 193 nm i odprężeniu temperaturowym. Słaba absorpcja oznaczona jako „ $\text{HC}_7\text{N}$ ” odpowiada przypuszczalnie modowi  $\nu_3$  tej cząsteczki. Zaznaczono ponadto pasma izolowanych cząsteczek  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{C}_2\text{H}_2$  (M), a także, w oparciu o ustalenia Couturier-Tamburelli i wsp. [2009], pasma kompleksów homomolekularnych  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{C}_2\text{H}_2$  (C) oraz kompleksów mieszanych  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2$  (C\*).

Zestawienie z obliczeniami przeprowadzonymi przez Botschwinę i wsp. [1997b] (Tabela 40) pozwala zidentyfikować pasmo  $2202\text{ cm}^{-1}$  jako odpowiadające podstawowemu modowi  $\nu_3$  cząsteczki  $\text{HC}_7\text{N}$  – rozciągającemu drganiu łańcucha węglowego.

Nie zaobserwowano przy tym z wystarczającą pewnością modu  $\nu_1$  związanego z drganiem rozciągającym C–H, któremu wg obliczeń CCSD(T)/cc-pVTZ Botschwiny i wsp. [1997b] powinna odpowiadać absorpcja ok. 36% silniejsza niż dla  $\nu_3$  (Tabela 40). Identyfikacja pasma  $\nu_1$  jest trudna, ponieważ przewidywana wartość  $\nu_1=3315\text{ cm}^{-1}$  leży w obszarze występowania silnych pasm izolowanych prekursorów oraz ich kompleksów. Widoczne jest jednak np. pasmo położone przy  $3306,3\text{ cm}^{-1}$ , silniejsze o około 50% od zidentyfikowanego  $\nu_3$ . Może być ono związane z modem  $\nu_1$   $\text{HC}_7\text{N}$ , choć hipoteza ta wymaga weryfikacji w przyszłych doświadczeniach. Wcześniejsze badania Coupeaud i wsp. [2006] – poświęcone fotochemicznemu otrzymywaniu  $\text{HC}_5\text{N}$  z kompleksów  $\text{HC}_3\text{N}+\text{C}_2\text{H}_2$  w zestalonym argonie – wskazują ponadto, że może zachodzić znaczna redukcja intensywności pasma drgania rozciągającego C–H w cząsteczce zsyntetyzowanej *in situ* – w porównaniu z widmem absorpcji IR związku czystego, syntetyzowanego na drodze preparatyki organicznej i następnie izolowanego w matrycy (w drugim przypadku, względne intensywności pasm absorpcji IR były dość dobrze odtwarzane obliczeniami DFT). Podobny efekt wydaje się prawdopodobny również dla drgania C–H cząsteczki  $\text{HC}_7\text{N}$  w opisywanym tu eksperymencie. Niski poziom stosunku sygnału do szumu nie zezwolił na potwierdzenie (lub zanegowanie) korelacji pasma  $\nu_3$   $\text{HC}_7\text{N}$  z pasmem  $3306,3\text{ cm}^{-1}$ . Z podobną sytuacją mamy do czynienia również dla modu  $\nu_2$ ,

którego intensywność powinna być nieco wyższa od  $\nu_3$  (patrz Tabela 40). Niezależnie od niskiego stosunku sygnału do szumu, identyfikację pasma  $\nu_2$  mogą tu utrudniać sąsiadujące przejścia oscylacyjno-rotacyjne atmosferycznego CO<sub>2</sub>.

**Tabela 40. Porównanie przewidywań teoretycznych dla HC<sub>7</sub>N(g) z wynikami eksperymentów matrycowych.**

Mod (symetria)	Obliczenia					Eksperyment			
	B3PW91/aug-cc-pVTZ					CCSD(T)/cc-pVTZ harmoniczne <sup>b)</sup> skorygowane na anharmoniczność <sup>c)</sup>		Matryca Ar	
	Harmoniczne			Anharm.	Korekcja anharm. <sup>a)</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. km/mol		
$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. IR km/mol	Akt. raman.	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Int. km/mol	Pasma IR, cm <sup>-1</sup>	Odstęp wibronowy <sup>e)</sup> cm <sup>-1</sup>	
$\nu_1(\sigma)$	3462,2	156	18	3328,8	133,4	3320	101	3306,3 <sup>d)</sup>	
$\nu_2(\sigma)$	2347,4	88	1551	2321,3	26,1	2278	87		
$\nu_3(\sigma)$	2287,5	133	9786	2240,0	47,5	2213	65	2202,0	2199
$\nu_4(\sigma)$	2243,7	5,0	1570	2204,6	39,1	2142	0,03		
$\nu_5(\sigma)$	2134,2	4,5·10 <sup>-3</sup>	448	2102,8	31,4	2050	0,2		
$\nu_6(\sigma)$	1348,0	0,29	24	1338,4	9,6	1275	0,4		
$\nu_7(\sigma)$	939,0	2,6	0,42	922,1	16,9	883	0,6		
$\nu_8(\pi)$	669,9	40	7,2						
$\nu_9(\pi)$	626,9	0,29	29						
$\nu_{10}(\pi)$	544,3	0,92	6·10 <sup>-4</sup>						
$\nu_{11}(\sigma)$	483,4	0,17	2,8	473,9	9,5	454	0,5		
$\nu_{12}(\pi)$	480,3	4,9	2,0						
$\nu_{13}(\pi)$	299,5	5·10 <sup>-4</sup>	0,83						
$\nu_{14}(\pi)$	168,4	6,4	0,53						
$\nu_{15}(\pi)$	63,5	0,13	0,89						

- a) korekcja anharmoniczna – różnica pomiędzy częstotliwości harmoniczną (nieskalowaną) i anharmoniczną;  
b) Botschwina i wsp. [1997b];  
c) zastosowano korektę z poprzedzającej kolumny;  
d) przypisanie wymagające potwierdzenia;  
e) różnica między położeniem pierwszego i drugiego pasma progresji wibronowej w widmie luminescencji.

Zanik czasowy luminescencji przypisanej HC<sub>7</sub>N ma charakter monoeksponecjalny (zmierzony czas życia w Ar: 34 ± 1,5 ms). Wskazuje to, podobnie jak w przypadku HC<sub>5</sub>N, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> oraz C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, na fosforescencję z najniższego, oscylacyjne zrelaksowanego, stanu trypletowego. Odstęp energetyczny stanów  $a^3\Sigma^+$  i  $X^1\Sigma^+$  przewidywany moimi obliczeniami B3PW91 wynosi (z uwzględnieniem ZPE) 2,25 eV (baza funkcyjna 6-311++G\*\*), a po zwiększeniu bazy do aug-cc-pVTZ: 2,30 eV; obserwowane położenie pasma 0-0 to 19 764 cm<sup>-1</sup> (2,45 eV; 505,97 nm) w Ar. Dla HC<sub>5</sub>N w Ar analogiczna separacja singlet-tryplet wynosi, według pomiaru, ok. 2,9 eV.

Na marginesie tych rozważań warto wspomnieć o jeszcze jednej poczynionej przeze mnie obserwacji, którą można uznać za dodatkowy argument przemawiający za obecną identyfikacją HC<sub>7</sub>N. Dla C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>N<sub>2</sub> oraz C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, modem oscylacyjnym odpowiadającym za główną progresję wibronową luminescencji jest ten, który, wg obliczeń, powinien najsilniej manifestować się także w widmie ramanowskim. Z sytuacją taką mamy również do czynienia w przypadku pokrewnych cząsteczek bez środka symetrii, tj. C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> [Tabela 20] i HC<sub>5</sub>N (porównaj dane w Tabelach 24 i 31). Warto więc zauważyć, że analogiczna sytuacja pojawia się dla HC<sub>7</sub>N (Tabela 40); modowi  $\nu_2$  odpowiada jednoznacznie najsilniejsze

z przewidywanych dla tej cząsteczki pasm ramanowskich. Wysoką intensywność ramanowską modów ujawniających się w luminescencji zauważyli również Waluk i wsp. [2011] dla znacznie większych cząsteczek, z grupy porfircenów.

Już po wykonaniu i interpretacji opisanych wyżej doświadczeń, odkryłem pasma luminescencji HC<sub>7</sub>N pośród niezidentyfikowanymi wcześniej cech spektralnych, obserwowanych w eksperymentach typu CWRD z mieszaninami HC<sub>3</sub>N:Kr (patrz Rozdział 3.2.1.4)). Tabela 41 podsumowuje dotychczasowe pomiary dotyczące fosforescencji HC<sub>7</sub>N.

**Tabela 41. Pasma fosforescencji  $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  HC<sub>7</sub>N wykryte w zestalonym argonie po fotolizie kompleksów HC<sub>5</sub>N:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oraz (w nawiasach) w zestalonym kryptonie po rozładowaniach elektrycznych (CWRD) przez mieszaninę HC<sub>3</sub>N/ Kr.**

$\nu$ , cm <sup>-1</sup> Ar (Kr)	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup> Ar (Kr)	$\lambda$ , nm Ar (Kr)	Przypisanie spektralne	Względna intensywność
19764 (19704)	0	505,97 (507,52)	0 <sub>0</sub>	bardzo wysoka
17565 (17502)	2199 (2202)	569,30 (571,35)	2 <sub>1</sub>	wysoka
15378 (15311)	2187 (2191)	650,28 (653,14)	2 <sub>2</sub>	średnia/niska

Przez analogię do spektroskopii HC<sub>5</sub>N, odkryte przez Cataldo [2006] szerokie pasmo absorpcji HC<sub>7</sub>N (Rys. 117) odpowiada najprawdopodobniej w pełni dozwolonemu przejściu  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ . W jego obrębie może zachodzić zarówno wzbudzenie przy 193 nm (laser ArF), jak przy 220,8 nm (dla doświadczenia HC<sub>3</sub>N:Kr CWRD). Ponadto, wzbudzenie  $\lambda=193$  nm realizowane jest dla HC<sub>7</sub>N prawdopodobnie bliżej maksimum intensywności C-X niż w przypadku HC<sub>5</sub>N (Rys. 107), co mogłoby tłumaczyć obserwowaną dla HC<sub>7</sub>N bardzo dużą czułość metody luminescencyjnej (produktu tego, jak sugerują widma absorpcji IR, powstaje znacznie mniej niż HC<sub>5</sub>N w podobnych eksperymentach Coupeaud i wsp. [2006], skierowanych na wydłużenie łańcucha węglowego). Ilościowe porównania są tu jednak bardzo trudne, jak zwykle w przypadku pomiarów luminescencji przy zmiennej intensywności i geometrii wzbudzenia, różnym rozpraszaniu promieniowania przez próbki, i niejednakowej efektywności detekcji.

Jak wskazuje Rys. 69, położenie pasma 0-0 fosforescencji HC<sub>7</sub>N jest logiczne z punktu widzenia jakościowej ekstrapolacji energii analogicznych przejść spektralnych w cząsteczkach cyjano- oraz dicyjanoacetylenów.

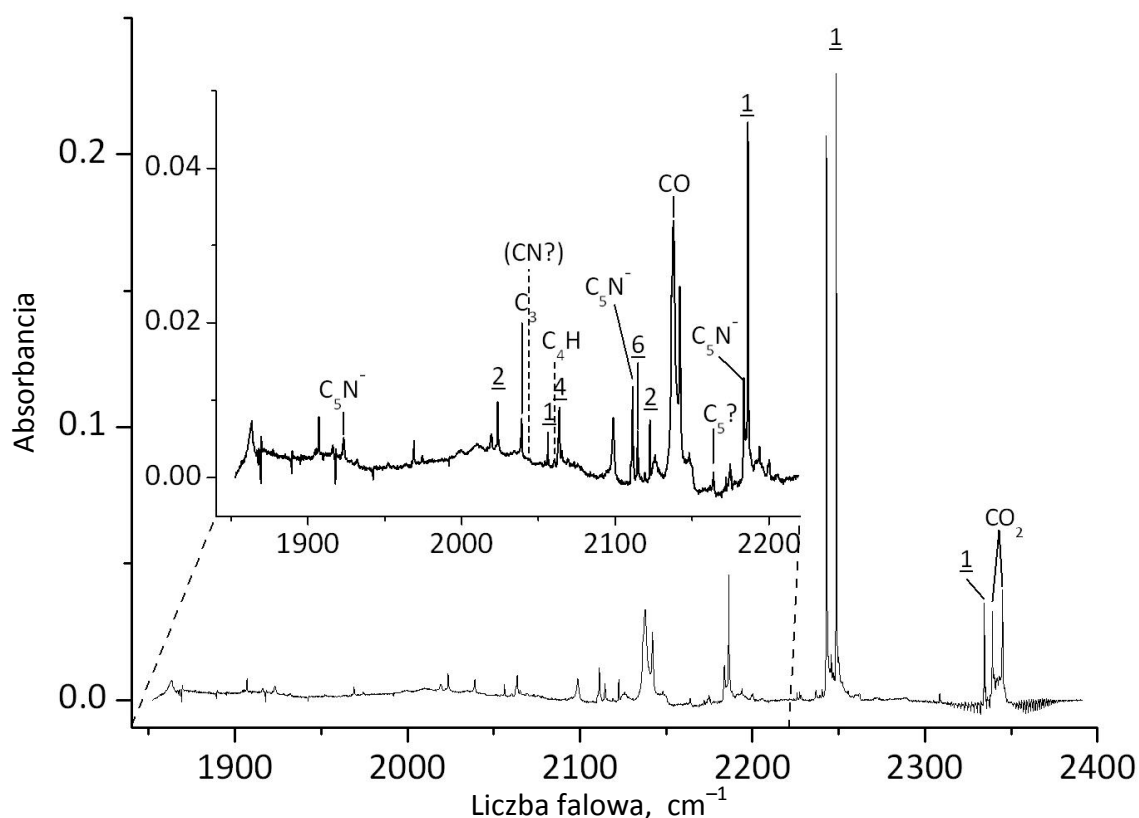
### 3.3.2.6. Inne produkty fotolizy i rozładowań elektrycznych CWRD

Większość zaprezentowanych w niniejszym podrozdziale identyfikacji należy traktować jako wstępne. Dotyczą one fotolizy HC<sub>5</sub>N:Ar promieniowaniem laserowym 193 nm oraz doświadczenia HC<sub>5</sub>N:Ar z depozycją CWRD.

Po rozpoznaniu omówionych już produktów fotolizy HC<sub>5</sub>N, w uzyskanych widmach absorpcji IR pozostają wciąż pasma niezidentyfikowane. Pomocą w ich przypisaniu miały służyć doświadczenia z prekursorami podstawionymi <sup>13</sup>C i <sup>15</sup>N, a także eksperymenty

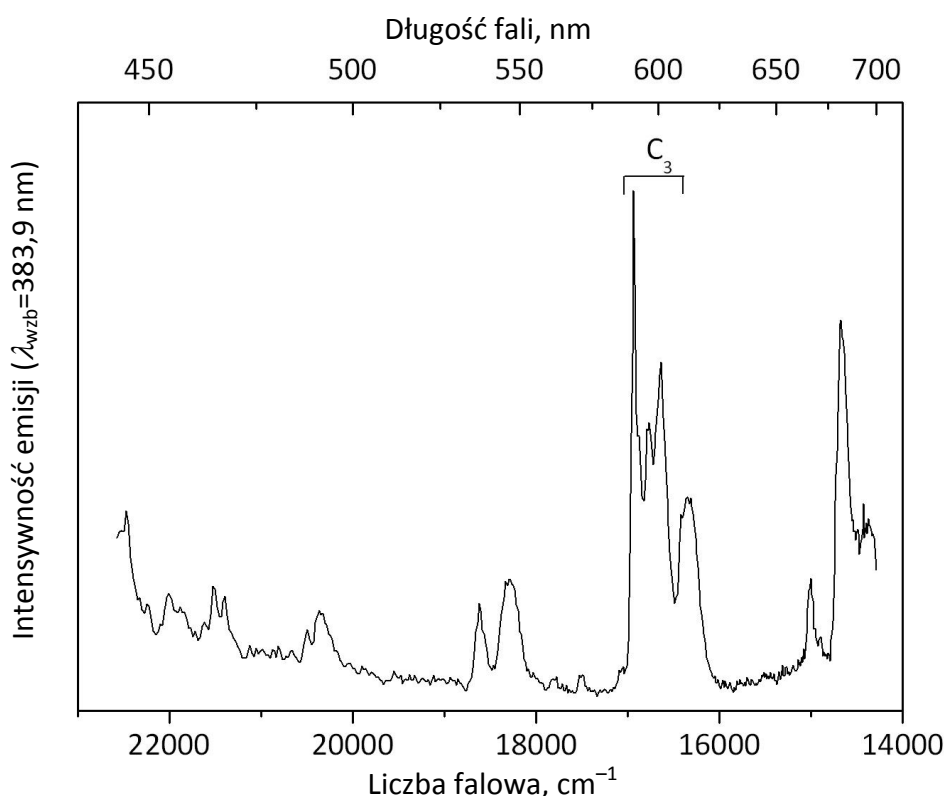
zmierzające do ewentualnej korelacji widm IR z widmami luminescencji elektronowej. Doświadczenia z  $\text{HC}_5\text{N}$  znaczone  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  ostatecznie potwierdziły dotychczasowe przypisania pasm produktów, jednak jak dotąd nie przyniosły rozstrzygających rezultatów odnośnie pasm niezidentyfikowanych. W szczególności, żadnego z tych pasm nie zdołałem przypisać innym izomerom  $\text{HC}_5\text{N}$ , niż te opisane powyżej.

W widmie absorpcji IR próbki  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  deponowanej z CWRD (Rys. 121), oprócz produktów znanych z widm matryc fotolizowanych dalekim UV, swoją obecność wyraźnie zaznacza cząsteczka  $\text{C}_3$ . Położenie jej pasma ( $2039,0\text{ cm}^{-1}$ ) dobrze zgadza się z danymi literaturowymi ( $2038,9\text{ cm}^{-1}$  w Ar; [Szczepański i Vala 1993]).

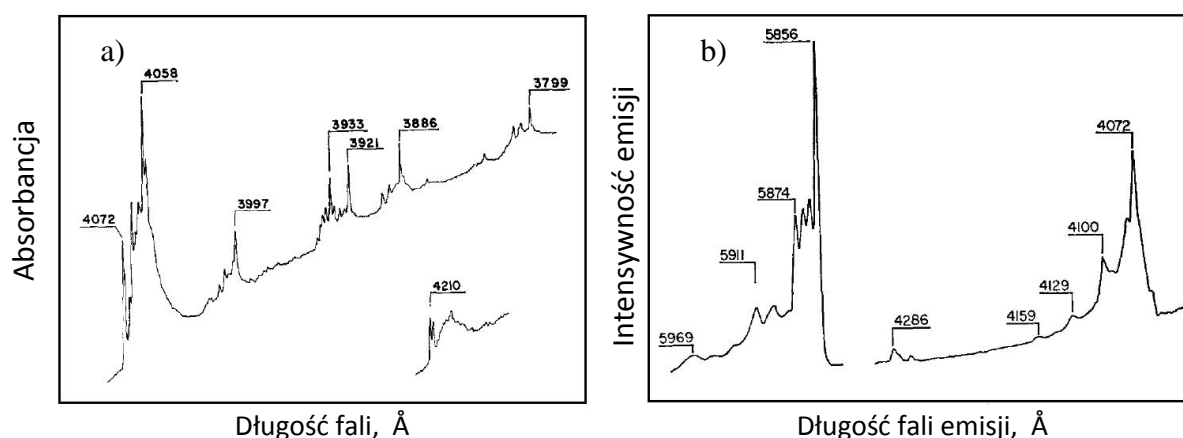


**Rys. 121. Widmo absorpcji IR matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  CWRD. Numeracja izomerów  $\text{HC}_5\text{N}$  zgodna Rys. 112.**

Dalsze potwierdzenie identyfikacji cząsteczki  $\text{C}_3$  przynoszą widma (Rys. 122 i 125b), na których zidentyfikowałem jej fosforescencję  $a\ ^3\Pi_u \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$  (dane literaturowe były już częściowo prezentowane w Rozdziale 3.2.3.5, Rys. 94; patrz również Rys. 123 poniżej). Wykryłem także słabe pasmo absorpcji elektronowej  $\text{C}_3$ , widoczne na Rys. 124. Jest to jednocześnie jeden z nielicznych przypadków opisywanych w Rozprawie, gdzie możliwe było dokonanie jednoznacznej korelacji pasma IR produktu fotolizy z pasmami absorpcji lub emisji UV-Vis.



Rys. 122. Fosforescencja  $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  cząsteczki  $C_3$  otrzymanej w zestalonym Ar metodą CWRD z prekursora  $HC_5N$  (por. Rys. 124b); pozostałe pasma widoczne na reprodukowanym fragmencie widma pozostają niezidentyfikowane.



Rys. 123. Elektronowe widma  $C_3$  zarejestrowane przez Weltnera i McLeoda [1964] w matrycy neonowej: a) absorpcja, b) fosforescencja  $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (niższe energie) oraz fluorescencja  $A^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (wyższe energie). (Reprinted with permission from [Weltner i McLeod 1964]. Copyright 1964, American Institute of Physics).

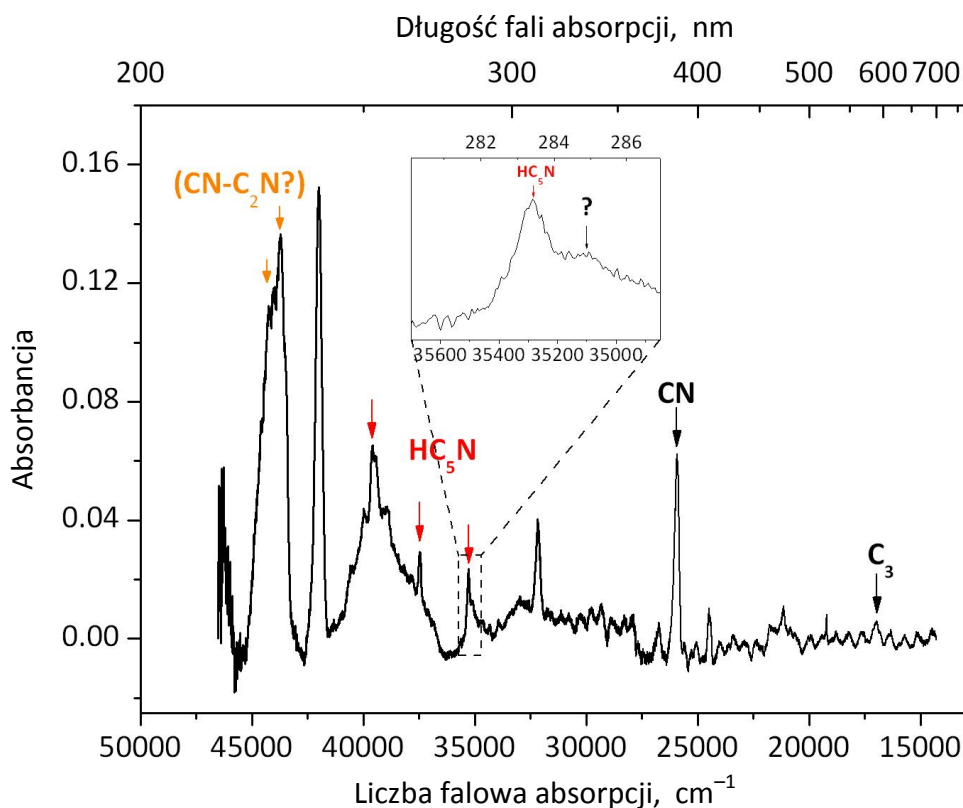
Prawdopodobne wydaje się rozpoznanie pasma absorpcji  $2163,9\text{ cm}^{-1}$  (znacznie słabszego niż pasmo  $C_3$ ) jako należącego do  $C_5$  (Rys. 121; wartość literaturowa:  $2164\text{ cm}^{-1}$  w Ar [Thompson i wsp. 1971]). Pozostałe pasma  $C_5$ , których obecność mogłaby jednoznacznie potwierdzić to przypisanie, leżą poza zasięgiem spektralnym stosowanego przeze mnie układu pomiarowego.

Słabe pasmo wykryte obecnie przy  $2060,6\text{ cm}^{-1}$  znajduje się w idealnej koincydencji z najsilniejszą absorpcją rodnika  $C_4H$  ( $\nu_3 = 2060,6\text{ cm}^{-1}$  w Ar) obserwowaną przez Shena i wsp. [1990]. Kilkukrotnie słabsze pasma  $\nu_1$  i  $\nu_2$  rodnika, odpowiednio przy  $3307,4$  i

2083,4  $\text{cm}^{-1}$ , nie zostały przez mnie zaobserwowane.  $\text{C}_4\text{H}$  wydaje się być jednym z oczyszczonych produktów fotolizy  $\text{HC}_5\text{N}$ , tworzonym, wraz z  $\text{CN}$ , poprzez dysocjację tego nitrylu. Rodnik  $\text{CN}$  nie został wykryty z wystarczającą pewnością w widmach absorpcji IR, choć w okolicach spodziewanej pozycji pasma (2044,3  $\text{cm}^{-1}$  w Ar wg Smith i wsp. [1993]) można dostrzec słabą, szeroką strukturę. Widmo absorpcji elektronowej pozwala tym nie mniej na jednoznaczną identyfikację intensywnego pasma ok. 25 900  $\text{cm}^{-1}$  (386,1 nm) jako przejścia 0-0 „systemu fioletowego”  $\text{CN}$ ,  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ .

Pasmo przy 2019,3  $\text{cm}^{-1}$  wstępnie przypisuję anionowi  $\text{CN}^-$ , dla którego Khraichtchev i wsp. [2006] podali liczbę falową 2019  $\text{cm}^{-1}$  w Kr, natomiast Kołos i wsp. [2005] – 2018,6  $\text{cm}^{-1}$ , również w Kr.

Bardzo interesujące wydaje mi się pasmo 2243,0  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 121) położone w sąsiedztwie podobnie intensywnej absorpcji  $\nu_2$   $\text{HC}_5\text{N}$  (2248,5  $\text{cm}^{-1}$ ). W widmie matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  fotolizowanej lampą Kr(130-160) można przypuszczalnie dostrzec tę samą cechę spektralną (2243,1  $\text{cm}^{-1}$ , Rys. 116), jednak jest tam ona 80-krotnie słabsza od pasma  $\nu_2$  cząsteczki macierzystej. Dyskutowane przejście może być związane z efektem zróżnicowania mikrootoczeń matrycowych, prowadzącym do rozszczepienia  $\nu_2$ , należy jednak zauważyć, że podobny efekt nie został zaobserwowany dla żadnego innego modu oscylacyjnego  $\text{HC}_5\text{N}$ . Rozstrzygające w tym względzie będą eksperymenty nastawione na określenie korelacji tego pasma z innymi, podczas odprężania temperaturowego lub dodatkowej fotolizy.

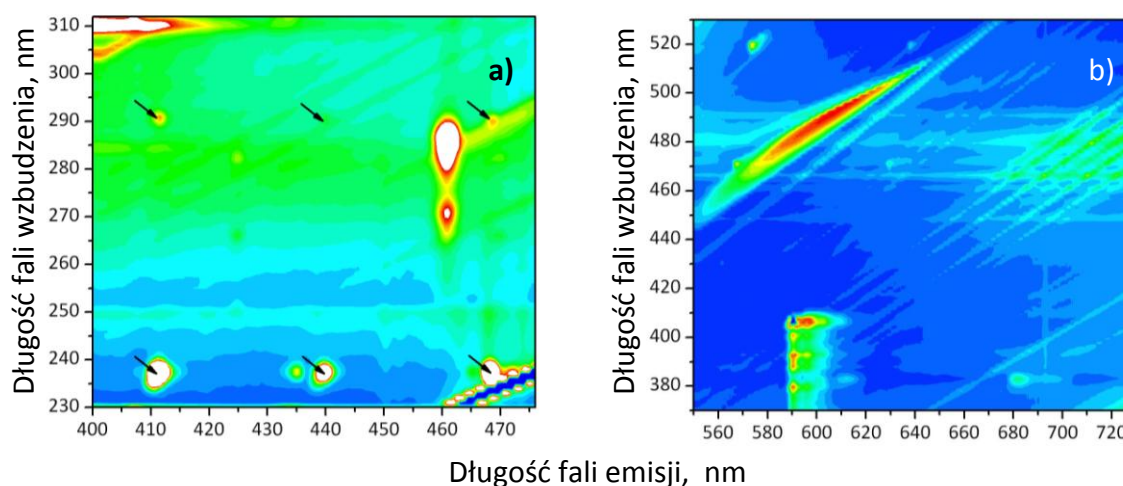


**Rys. 124.** Widmo absorpcji matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych (CWRD). Pasma nieoznaczone pozostają niezidentyfikowane. Uskok w okolicach 360 nm jest artefaktem aparaturowym związanym ze zmianą źródła promieniowania spektrofotometru. Słabe pasmo „?” zostało również znalezione w widmie wzbudzenia luminescencji (Rys. 125a).



Widmo absorpcji elektronowej ujawnia, oprócz już wymienionych, kilka dalszych ciekawych cech. W okolicach  $44\,000\text{ cm}^{-1}$  (z maksimum przy  $43\,725\text{ cm}^{-1}$ ;  $228,8\text{ nm}$ ) widać pasmo bardzo podobne do zidentyfikowanych już jako absorpcja związku CN-C<sub>2</sub>N w doświadczeniu C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr/CWRD (patrz Rozdział 3.4.2, Rys. 142). Obecne jest również sąsiadujące, niezidentyfikowane pasmo  $41\,990\text{ cm}^{-1}$  ( $238\text{ nm}$ ), które w eksperymencie z prekursorem C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> pojawiało się w Kr przy  $42\,390\text{ cm}^{-1}$  ( $235,9\text{ nm}$ ). W Ar oba pasma przesunięte są w stronę niższych energii w stosunku do matrycy Kr (pasmo przypisywane CN-C<sub>2</sub>N występuje przy  $44\,189\text{ cm}^{-1}$ , tj.  $226,3\text{ nm}$ ). Taki kierunek przesunięcia matrycowego nie jest typowy – przejściu do medium o mniejszej polaryzowalności towarzyszą zwykle przesunięcia w stronę wyższych energii. Stosunek intensywności omawianych pasm nie jest zachowany; w związku z tym należą one raczej do dwóch różnych substancji. Obserwacja „pasma  $238\text{ nm}$ ” w doświadczeniu C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr/CWRD wskazuje jednak, iż pochodzi ono od cząsteczki pozbawionej wodoru. Inną cechą spektralną widoczną zarówno w eksperymencie HC<sub>5</sub>N:Ar/CWRD jak i C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr/CWRD, jest pasmo absorpcji  $32\,175\text{ cm}^{-1}$  ( $310,8\text{ nm}$ ); przy przejściu od Kr do Ar, widoczne jest również dla niego „anomalne” przesunięcie, tj. w stronę niższych energii ( $32\,100\text{ cm}^{-1}$ ,  $311,5\text{ nm}$  w Ar). Pozostaje w tym momencie niewyjaśnionym, na ile obserwowane przesunięcia omawianych pasm mogą wiązać się z generacją cząsteczek z różnych prekursorów, tj. HC<sub>5</sub>N oraz C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

W eksperymencie HC<sub>5</sub>N:Ar/CWRD korzystałem ze spektrofluorymetru – wzbudzając matrycę w miejscu zaobserwowanych pasm absorpcji UV-Vis i przemiatając zakres niższych długości fal w poszukiwaniu ewentualnej luminescencji. Sporządzane były także widma wzbudzenia luminescencji w postaci dwuwymiarowych map (długość fali wzbudzenia względem długości fali luminescencji; Rys. 125). Również tutaj można zaobserwować, na skraju badanego zakresu, luminescencję wzbudzaną w omawianym powyżej paśmie absorpcji  $310,8\text{ nm}$  (Rys. 125a).



**Rys. 125.** Dwuwymiarowe widmo typu „emisja-wzbudzenie” dla matrycy HC<sub>5</sub>N:Ar deponowanej techniką CWRD.

Przystępując do omawiania widm dwuwymiarowych warto skomentować pojawianie się pasm w przybliżeniu diagonalnych, dla których długość fali emisji rośnie wraz ze wzrostem długości fali wzbudzenia. Jest to najprawdopodobniej efekt aparaturowy, związany z tzw. „duchami” siatek dyfrakcyjnych monochromatorów spektrofluorymetru. Można wyróżnić



grupy pasm o stałym nachyleniu na wykreślonych mapach, jak i takie, które w pewnym stopniu różnią się nachyleniem od innych. Podobne pasma pojawiały się już we wcześniejszych doświadczeniach, tym razem były jednak wyjątkowo silne. Niezależnie od efektów czysto aparaturowych, zmiany długości fali emisji wraz z długością fali wzbudzenia potencjalnie mogą być przejawem rozproszenia Ramana. Obserwowana separacja wzbudzenie-emisja jest tu jednak znacznie większa (rzędu  $5000\text{ cm}^{-1}$  i więcej), niż dla typowego zakresu obserwacji przejść ramanowskich. Ponadto, przewidywane intensywności takich przejść, np. dla izomerów  $\text{HC}_5\text{N}$  [Gronowski 2011], nie odbiegają znacznie od intensywności dla cząsteczki macierzystej; dla tej ostatniej natomiast, rejestracja widm Ramana wymagała silnego wzbudzenia laserowego (Rozdział 3.2.1.1; pomiar spektrofotometryczny oznacza wbudzenie luminescencji monochromatyzowanym promieniowaniem szerokopasmowej lampy, słabszym od laserowego o wiele rzędów wielkości).

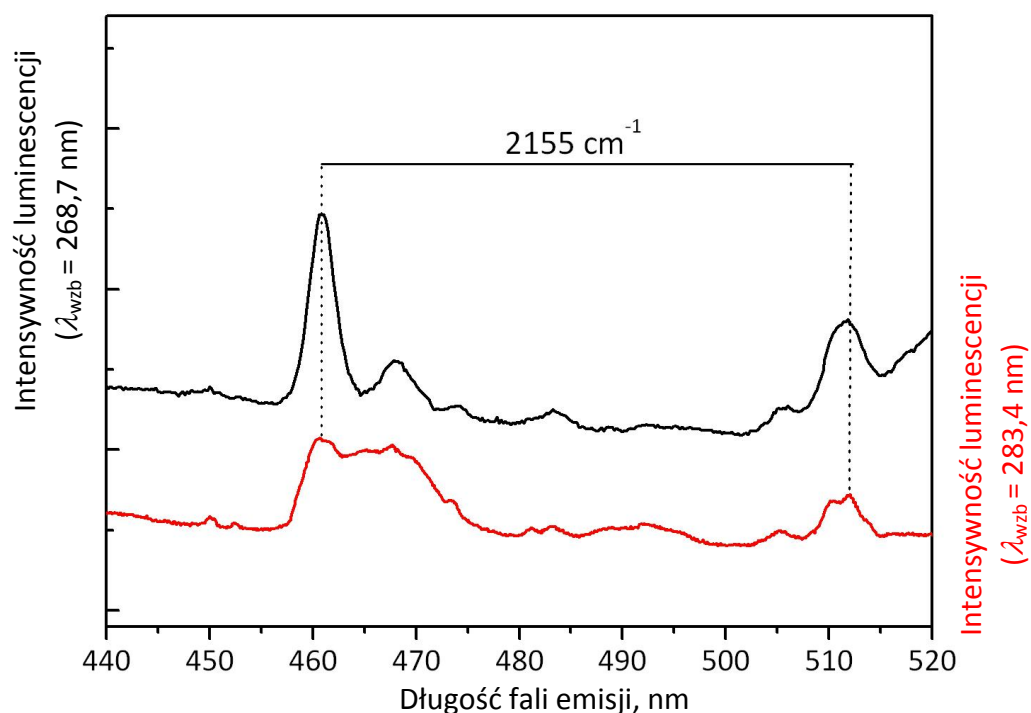
Charakter aparaturowy mogą też mieć pasma „poziome”, czyli przypadki stałego (niezależnie od nastawienia monochromatora detekcyjnego) sygnału docierającego do fotopowielacza – przy pewnych konkretnych ustawieniach monochromatora toru wzbudzenia.

Mimo trudności powodowanych przez wymienione artefakty, w widmach (Rys. 125) można odnaleźć grupy pasm pochodzących od rzeczywistej luminescencji próbki. W szczególności, oprócz fosforescencji  $\text{C}_3$  widoczne są progresje wibronowe o odstępach ok.  $2200 \pm 100\text{ cm}^{-1}$  – co odpowiada częstotliwościom drgań rozciągających  $\text{C}\equiv\text{C}$  i  $\text{C}\equiv\text{N}$  obserwowanym zwykle dla cząsteczek z grupy cyjanoacetylenów – oraz kilka progresji o odstępach ok.  $1500 \div 1600\text{ cm}^{-1}$  (jedna z nich zaznaczona jest na Rys. 125 strzałkami).

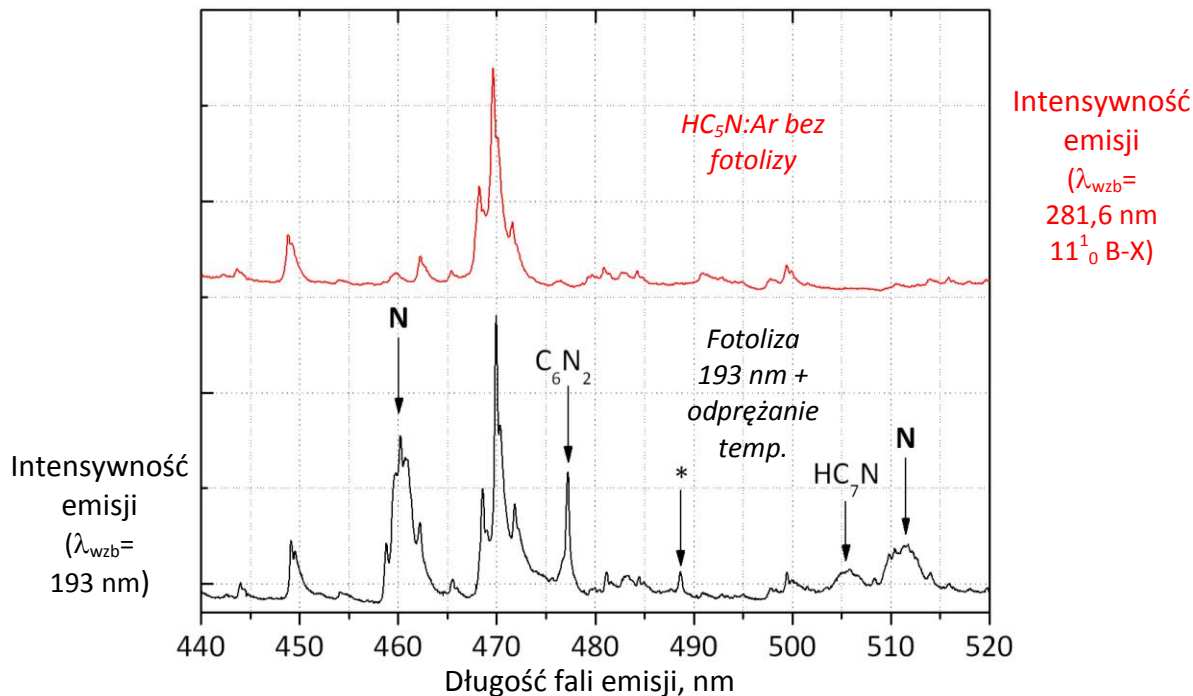
Dotychczas dokonałem wstępnego przypisania tylko jednej z powyższych progresji, charakteryzującej się odstępem wibronowym  $2155\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 126). Wartość ta jest zbieżna, w granicach błędu pomiarowego, ze znaną dla modu rozciągającego  $\nu_3$  cząsteczki  $\text{CN-C}_5\text{N}$  (cyjanoizocyjanodwuacetylen) wynoszącej  $2152\text{ cm}^{-1}$  w matrycy Ar [Kołos 1999, Kołos i Grabowski 2000]. Biorąc pod uwagę wcześniejsze doświadczenia z prekursorem  $\text{HC}_3\text{N}$ , dowodzące procesów wzrostu łańcucha węglowo-azotowego, powstawanie  $\text{CNC}_5\text{N}$  poprzez rekombinację obecnych w matrycy rodników  $\text{CN}$  i  $\text{C}_5\text{N}$ , wydaje się możliwe (syntezę *in situ*  $\text{C}_6\text{N}_2$  obserwowano, dzięki fosforescencji tego związku, w doświadczeniu z fotolizą matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  promieniowaniem laserowym  $193\text{ nm}$  – patrz Rys. 118).

Pasma absorpcji elektronowej – obserwowane w widmie wzbudzenia emisji przypisywanej  $\text{CNC}_5\text{N}$  (Rys. 125a) oraz w widmie absorpcji (Rys. 124) – częściowo pokrywają się z absorpcją  $\text{HC}_5\text{N}$ .

Omawiana emisja z odstępem wibronowym  $2155\text{ cm}^{-1}$  pojawiła się także w wyniku fotolizy matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  promieniowaniem lasera  $193\text{ nm}$ , jednak dopiero po odprężeniu temperaturowym (Rys. 127, oznaczone jako „N”). Na Rys. 127 widać również najsilniejsze pasmo  $\text{C}_6\text{N}_2$  (związane z główną progresją wibronową modu  $\nu_1$ ) oraz szerokie i stosunkowo słabe pasmo  $\text{HC}_7\text{N}$ .



Rys. 126. Luminescencja z odstępem wibronowym  $2155 \text{ cm}^{-1}$  wstępnie przypisana do  $\text{CNC}_5\text{N}$ , obserwowana w matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  zdeponowanej z rozładowaniami elektrycznymi CWRD. Dwie krzywe odpowiadają widmom rejestrowanym dla różnych długości fal promieniowania wzbudzającego.



Rys. 127. Widmo luminescencji matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  bez fotolizy (zarejestrowane przy pomocy spektrofluorymetru), zestawione z widmem próbki poddanej fotolizie laserowej 193 nm oraz odprężeniu temperaturowemu. N – pasma wstępnie przypisane  $\text{CNC}_5\text{N}$ , pojawiające się po odprężeniu temperaturowym (obserwowane również w innych doświadczeniach; patrz Rys. 118 i Rys. 126), \* – pasmo niezidentyfikowane. Pozostałe pasma zostały przypisane cząsteczce macierzystej.

Porównując widma uzyskane dla matrycy HC<sub>5</sub>N:Ar/CWRD z widmami matrycy HC<sub>5</sub>N:Ar fotolizowanych laserem 193 nm, można zaobserwować podobne szerokości pasm związanych z progresją 2155 cm<sup>-1</sup>. W widmie z doświadczenia z CWRD (zarejestrowanym z mniejszą zdolnością rozdzielczą, ok. 0,4 nm) nie widać dyskretnej struktury w obrębie pasma, która może być związana z występowaniem specyficznych mikrootoczeń matrycowych. Dane zaprezentowane w Tabeli 42 dla matrycy fotolizowanej 193 nm odnoszą się do wartości mierzonych dla środka szerokiego pasma, wyznaczonego w połowie jego wysokości.

**Tabela 42. Liczby falowe (cm<sup>-1</sup>) oraz odstępy wibronowe najsilniejszych zaobserwowanych pasm luminescencji nieznannej molekuly (wstępnie przypisane CNC<sub>5</sub>N) – wygenerowanej w trakcie depozycji HC<sub>5</sub>N:Ar techniką CWRD oraz w matrycy HC<sub>5</sub>N:Ar poddanej fotolizie 193 nm i odprężaniu temperaturowemu.**

CWRD		fotoliza 193 nm + odprężenie	
$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$
21 701	0	21 720 *	0
19 547	2155	19 560 *	2160

\* – wartości odnoszą się do środków szerokich pasm w połowie ich wysokości.

Pasma przypisywane tutaj CNC<sub>5</sub>N, zostały zarejestrowane również w matrycy HC<sub>5</sub>N:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:Ar poddanej fotolizie 193 nm oraz odprężaniu (Rys. 118). Ich intensywność jest jednak mniejsza niż w przypadku matrycy bez C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – może to świadczyć o zachodzeniu, w obecności acetylenu i/lub fragmentów jego fotodysocjacji, reakcji konkurencyjnych wobec tworzenia CNC<sub>5</sub>N.

Zmierzony czas zaniku luminescencji (dla pasma o największej intensywności) okazał się posiadać charakter dwueksponencjalny ze składowymi  $\tau_1=452\pm 10$  ms,  $\tau_2=18,3\pm 0,5$  ms. W planowanych dalszych doświadczeniach potrzebna będzie weryfikacja, czy nie występuje tu koincydencja emisji dwóch związków (przez pomiar czasu życia fosforescencji dla innych pasm nieznannej substancji). Sytuacji takiej nie można wykluczyć; pasma samego HC<sub>5</sub>N: 21 748 cm<sup>-1</sup> ( $9_2^0$  lub  $7_2^0 8_1^0$ ) oraz 19 586 cm<sup>-1</sup> ( $3_1^0 7_2^0 8_1^0$ ; por. Tabela 31) są obecne w widmie luminescencji nefotolizowanej matrycy w bezpośrednim sąsiedztwie przejść interpretowanych obecnie jako należące do CNC<sub>5</sub>N.

W widmach absorpcji IR, absorpcji elektronowej oraz w widmach luminescencji, pozostają jeszcze inne niezidentyfikowane pasma. Mogą one w przyszłości uzupełnić naszą wiedzę o fotochemii HC<sub>5</sub>N, jednak należy także brać pod uwagę możliwość fotolizy zawartych w próbce zanieczyszczeń (znanych i nieznanach), przy czym substancje te mogą się charakteryzować słabszymi intensywnościami przejść spektroskopowych niż produkty ich naświetlania.

Opisane wyżej doświadczenia z detekcją luminescencji nie zostały dotąd wykonane dla prekursorów znaczonych izotopowo; fotoliza cząsteczek HC<sub>5</sub>N deuterowanych lub podstawionych <sup>15</sup>N albo <sup>13</sup>C powinna ułatwić dalsze identyfikacje spektralne.

Na zakończenie rozdziału warto skomentować brak wykrycia izomerów HC<sub>5</sub>N oznaczonych 3, 5 i 7 na Rys. 112 (Rozdz. 3.3.2). Są to cząsteczki o energiach porównywalnych do izomerów 4 (Rozdz. 3.3.2.2) i 6 (Rozdz. 3.3.2.3), które zostały

zidentyfikowane (teoretycznie przewidywane energie podane są na Rys. 112). Izomer 3, czyli  $C_2(H)C_3N$  – przypuszczalnie może powstawać dzięki mobilności wodoru oderwanego na drodze fotolizy od łańcucha węglowego (której dowodem jest detekcja  $HNC_5$  oraz  $C_5N^-$ ). Jednak intensywność absorpcji IR tego związku, według obliczeń Gronowskiego i Kołosa [2007], jest o rząd wielkości niższa niż dla 4 lub 6. W przypadku izomeru 7, czyli  $HC_2NC_3$  – pojawia się sytuacja odwrotna: obliczenia wskazują, że związek powinien posiadać intensywne pasma absorpcji IR, jednak jego powstanie wymagałoby bardzo znacznej modyfikacji łańcucha cząsteczki, która wydaje się trudna do realizacji w sztywnym ośrodku matrycy. Natomiast izomer 5, czyli  $HC_3(C)CN$ , łączy w sobie – z punktu widzenia perspektyw detekcji – wady cząsteczek 3 i 7: jego utworzenie byłoby trudne, a ponadto przewidywana intensywność absorpcji jest niska.

Kontynuacja doświadczeń opisanych w tym rozdziale będzie realizowana m.in. poprzez pomiary widm ramanowskich, skierowane na identyfikację pasm oscylacyjnych produktów fotolizy cyjanoacetylenów. Jest przy tym nadzieja, że – niezależnie od izomerów  $HC_5N$  – widma Ramana ukażą np. bardzo słabo poznaną spektroskopię oscylacyjną rodnika  $C_5N$ . Dane uzyskane dla przejść elektronowych  $A \leftarrow X$  cząsteczki  $HC_5N$  w matrycach niskotemperaturowych, będą także pomocne w planowanych pomiarach absorpcji gazowego związku z użyciem techniki CRDS (spektroskopii strat we wnęce rezonansowej, pozwalającej na detekcję bardzo słabych przejść absorpcyjnych).

### 3.4. Spektroskopia i fotochemia C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Na ostatni z prezentowanych działów mojej pracy doktorskiej składają się spektroskopia i fotochemia C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Cząsteczka jest dość dobrze poznana zarówno pod względem spektroskopii oscylacyjnej, jak i elektronowej; główne rozwinięcie wcześniejszych badań stanowiła tu dokładna analiza właściwości luminescencyjnych C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, odkrytych w grupie V. Bondybeya [Smith i wsp. 1993]. Wyniki dotyczące fotochemii związku, przedstawione w Rozdziale 3.4.2., związane są w całości z doświadczeniami typu CWRD.

#### 3.4.1. Spektroskopia C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Spektroskopia oscylacyjna fazy gazowej dwucyjanoacetyleny była badana przez Millera i Hannana [1953], Millera i wsp. [1955], Khanna i wsp. [1987] oraz Khlifi'ego i wsp. [1997] (patrz Tabela 43). Smith i wsp. [1993] przeprowadzili pierwsze eksperymenty w zestalonym Ar odkrywając fosforescencję tej cząsteczki (Rys. 15) oraz podając jej widmo w matrycy kriogenicznej.

**Tabela 43. Spektroskopia oscylacyjna C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> w stanie podstawowym – zamieszczone wyniki teoretyczne oraz wartości zmierzone dla matrycy Kr zostały uzyskane w toku niniejszej pracy.**

Mod (symetria)	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>				Matryca Kr <sup>h)</sup>
	Matryca Ar [Smith i wsp. 1993]	Faza ciekła(c) lub gazowa (g)	Obliczenia B3PW91/ aug-cc-pVTZ <sup>g)</sup>		
			Przybliżenie harmoniczne	Przybliżenie anharmoniczne	
$\nu_1$ ( $\sigma_g$ )	2267, 2333 <sup>a)</sup>	2267,2333 <sup>(c) d)</sup>	2294	2330, 2408 <sup>a)</sup>	2264,8 <sup>IR</sup> i 2323 <sup>IR</sup> ; 2301 <sup>lum</sup>
$\nu_2$ ( $\sigma_g$ )	2118 <sup>b)</sup>	2119 <sup>(c) d)</sup>	2136	2195	–
$\nu_3$ ( $\sigma_g$ )	618 <sup>c)</sup>	692 <sup>(c) d)</sup>	595	640	617 <sup>lum</sup>
$\nu_4$ ( $\sigma_u$ )	2239,5	2249 R <sub>(g)</sub> <sup>e)</sup> 2239 P <sub>(g)</sub> <sup>e)</sup>	2258	2319	2237,6 <sup>IR</sup> i 2245,3 <sup>IR i)</sup>
$\nu_5$ ( $\sigma_u$ )	1154,0	1162 R <sub>(g)</sub> <sup>e)</sup> 1153 P <sub>(g)</sub> <sup>e)</sup>	1146	1196	–
$\nu_6$ ( $\pi_g$ )	–	504 <sup>(g) f)</sup>	509	–	507 <sup>lum</sup> lub 509 <sup>lum j)</sup>
$\nu_7$ ( $\pi_g$ )	–	263 <sup>(g) f)</sup>	271	–	247 <sup>lum</sup>
$\nu_8$ ( $\pi_u$ )	–	471 <sup>(g) f)</sup>	494	–	–
$\nu_9$ ( $\pi_u$ )	–	107 <sup>(g) f)</sup>	109	–	–

a) para rezonansu Fermiego modów  $\nu_1$  i  $2\nu_5$ ;

b) wartość uzyskana na drodze analizy pasm kombinacyjnych;

c) oparte na analizie współrzędnych normalnych;

d) widmo Ramana [Miller i wsp. 1955];

e) absorpcja IR [Khlifi i wsp. 1997];

f) absorpcja IR [Khanna i wsp. 1987];

g) Jansen [2004] przeprowadził podobne obliczenia

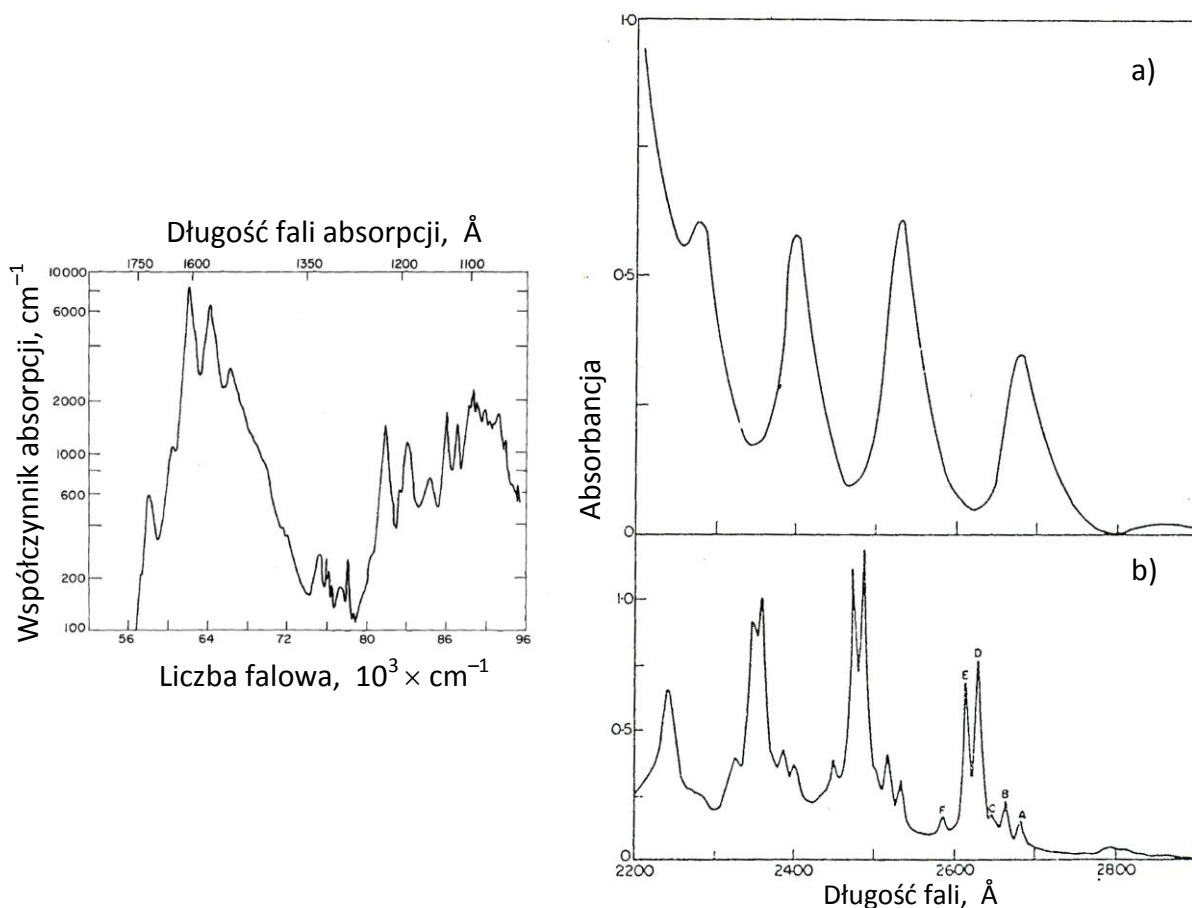
częstotliwości i intensywności IR metodą B3LYP/6-311G\*\* uzyskując jakościowo podobne wyniki.

h) „IR”: dane uzyskane dla absorpcji IR; „lum”: dane uzyskane z widm fosforescencji;

i) zaobserwowano dwa pasma o porównywalnej intensywności;

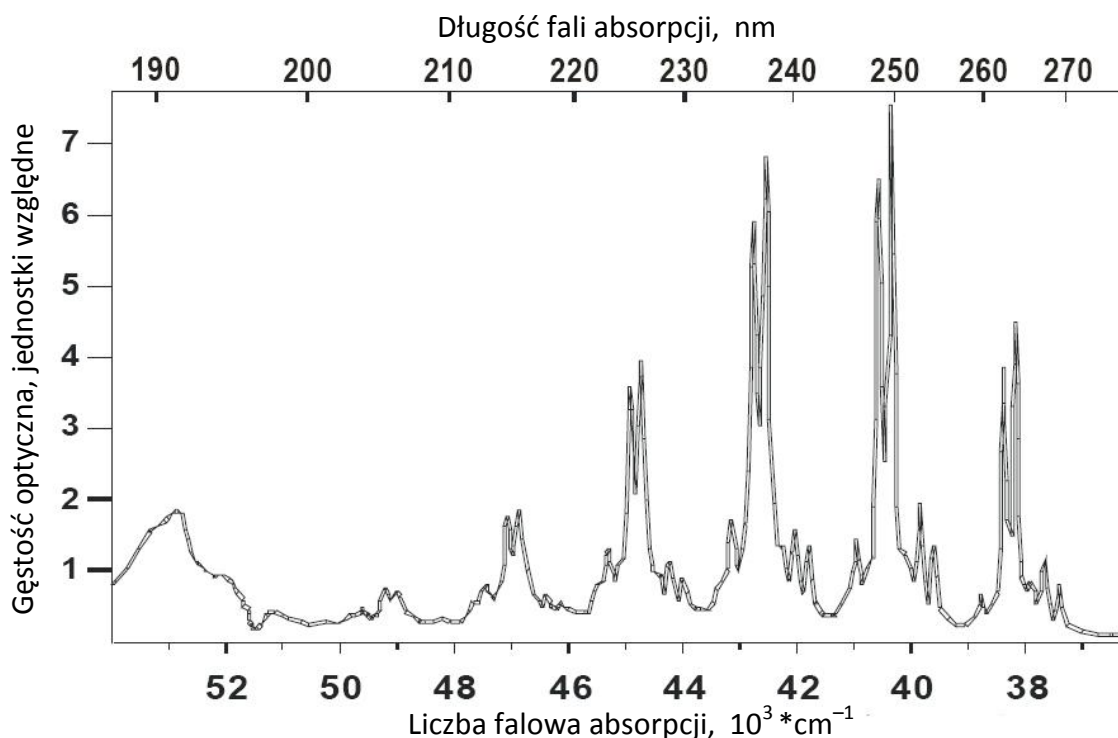
j) wartość uzyskana z analizy częstotliwości pasma kombinacyjnego  $6_17_1$  (patrz Tabela 44).

Miller i Hannan [1958] zmierzili również widmo absorpcji elektronowej w zakresie 220-300 nm rejestrując przejścia o stosunkowo niskich współczynnikach absorpcji. Connors i wsp. [1974] natomiast zaobserwowali niezwykle silne pasma w pobliżu 160 nm. Te ostatnie należą do w pełni dozwolonych przejść systemu  $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  (siła oscylatora  $f \approx 1,5$ ) przedstawionych z lewej strony Rys. 128. Natomiast przejścia w zakresie średniego UV [Miller i Hannan 1958] należą do wzbronionego ze względu na symetrię systemu  $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  (ok. 280 nm) o sile oscylatora  $f \approx 2 \times 10^{-5}$  oraz do silniej dozwolonego ( $f \approx 4 \times 10^{-3}$ ) systemu  $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$  zaczynającego się w okolicach 268 nm.



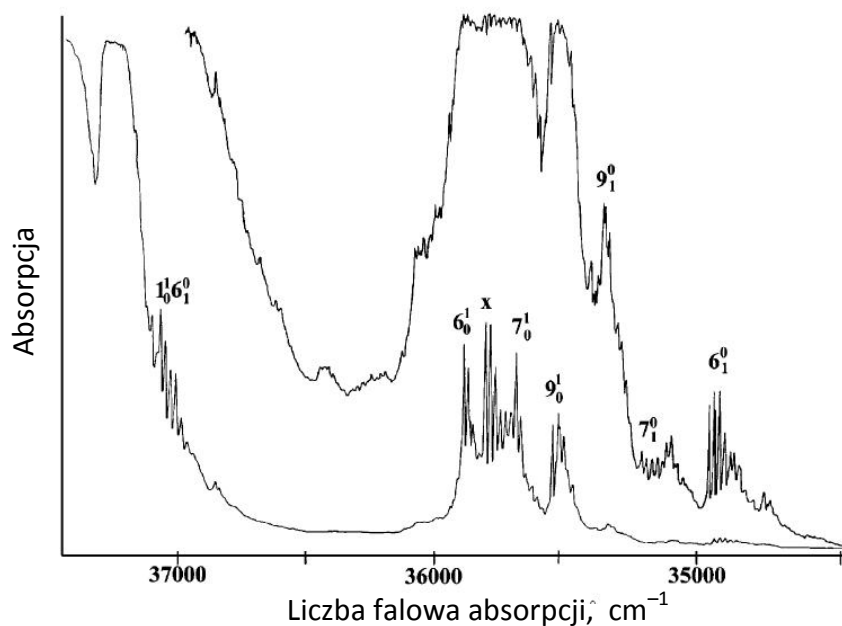
**Rys. 128.** Widma absorpcji elektronowej  $C_4N_2$ . Po lewej [Connors i wsp. 1974]: system  $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  w fazie gazowej. Po prawej [Miller i Hannan 1958]: widma w izo-oktanie (a) oraz w fazie gazowej (b); widoczny system  $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  w okolicach 2800 Å oraz znacznie bardziej intensywny  $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$ , rozpoczynający się w okolicach 2680 Å. (Reprinted with permission from [Connors i wsp. 1974]. Copyright 1974, American Institute of Physics and from (Miller i Hannan 1958), Copyright 1958, with permission from Elsevier).

Kołos i wsp. [1991,] badając fotodysocjację  $C_4N_2$  zachodzącą pod wpływem promieniowania 193 i 248 nm, również zarejestrowali widmo absorpcji gazowego  $C_4N_2$  w zakresie 188-280 nm (Rys. 129).



Rys. 129. Widmo absorpcji elektronowej gazowego  $C_4N_2$  [Kolos i wsp. 1991], widoczny system  $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$  oraz (rozpoczynające się w okolicach 190 nm) w pełni dozwolone przejścia systemu  $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ . (Reprinted from [Kolos i wsp. 1991], Copyright 1991, with permission from Elsevier).

System  $A-X$  gazowego  $C_4N_2$  był dokładnie analizowany, z wykorzystaniem absorpcyjnej spektroskopii laserowej, przez Fishera i wsp. [2003] (Rys. 130). Przeprowadzili oni również obliczenia częstotliwości oscylacyjnych dla stanu podstawowego oraz dla dwóch pierwszych wzbudzonych stanów singletowych [Fischer i Ross 2003].



Rys. 130. Widmo absorpcji elektronowej systemu  $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  wraz z przypisaniem zaproponowanym przez Fischera i wsp. [2003]; x – pasmo o niepewnym pochodzeniu, przesunięte o  $+340 \text{ cm}^{-1}$  względem spodziewanej pozycji przejścia  $0-0$ . (Reprinted with permission from [Fischer i wsp. 2003]. Copyright (2003) American Chemical Society).

Spektroskopia przejść  $A-X$  i  $B-X$  w matrycy kryptonowej była przedmiotem moich badań; ich bardziej szczegółowa dyskusja przeprowadzona zostanie poniżej.

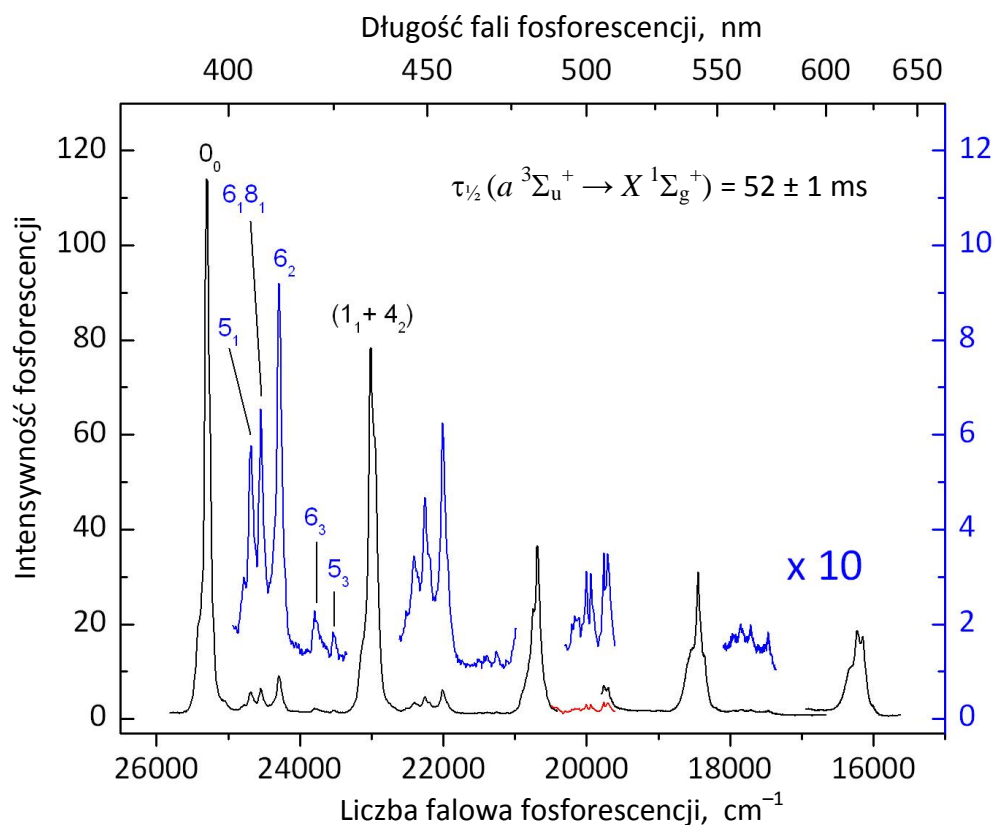
We wspomnianym już widmie emisyjnym  $C_4N_2$  w matrycy Ar, Smith i wsp. [1993] (Rys. 15) zaobserwowali jedynie trzy najsilniejsze pasma luminescencji, których odstęp wibronowy łatwo zinterpretowali jako związany z pełnosymetrycznym drganiem  $\nu_1$  ( $\sigma_g$ ) cząsteczki (Tabela 43). Czas życia luminescencji nie został dokładnie zmierzony; autorzy stwierdzili jedynie występowanie „kilkusekundowej poświaty zanikającej po impulsie laserowym” i przypisali tę emisję spinowo wzbronionemu przejściu z najniższego stanu trypletowego, tj. fosforescencji  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ .

Większość eksperymentów dotyczących luminescencji produktów fotolizy cyjanoacetyleny ( $HC_3N$ ) przeprowadzałem w matrycy kryptonowej, postanowiłem więc zbadać właściwości emisyjne  $C_4N_2$  również w tym właśnie ośrodku. Było to wygodne dla porównania widm indywiduów chemicznych powstających z obu prekursorów pod działaniem ultrafioletu, a także potrzebne do ostatecznego potwierdzenia identyfikacji  $C_4N_2$  jako jednego z produktów fotolizy cyjanoacetyleny. Przeprowadzone doświadczenia ujawniły w fosforescencji  $C_4N_2$  o wiele więcej szczegółów spektralnych niż opisali Smith i wsp. [1993]. W ramach rozszerzenia badań zmierzyłem tę emisję również w matrycach Ar i Xe. Uzyskałem także odpowiednie widma wzbudzenia fosforescencji, które wskazują, że konieczna może być częściowa reinterpretacja opisanych wcześniej widm absorpcji  $C_4N_2$  zaproponowanych przez Miller i Hannan [1958] oraz Fischera i wsp. [2003].

Tabela 43 grupuje dane dotyczące spektroskopii oscylacyjnej dwucyjanoacetyleny. Zamieszczam w niej wartości uzyskane z widm absorpcji IR w kryptonie, w zakresie  $1800-4000\text{ cm}^{-1}$  oraz z widm fosforescencji, przy czym te pierwsze należy uznać za dokładniejsze. Obliczenia kwantowochemiczne (DFT) w przybliżeniu anharmonicznym przewidują obecność rezonansu Fermiego (modów  $\nu_1$  i  $2\nu_5$ ), który jest również obserwowany doświadczalnie. Wielkość rozszczepienia obliczonego dla cząsteczek izolowanych jest porównywalna ( $78\text{ cm}^{-1}$ ) z wartościami doświadczalnymi dla matryc Ar ( $66\text{ cm}^{-1}$ ) i Kr ( $78\text{ cm}^{-1}$ ). Obliczone częstotliwości przejść są jednak zawyżone względem wartości eksperymentalnych, nawet biorąc pod uwagę poprawkę na przesunięcie gaz-matryca. Pod tym względem, wartości uzyskane w obliczeniach DFT w przybliżeniu harmonicznym, po przeskalowaniu przez typowo wykorzystywany czynnik 0,96 (uwzględniający poprawkę na anharmoniczność), zdają się lepiej odzwierciedlać rzeczywistość.

Luminescencję mierzyłem przy użyciu opisanego w Rozdziale 2.2 spektrofluorymetru. Rys. 131 i 132 przedstawiają odpowiednie widma fosforescencji.



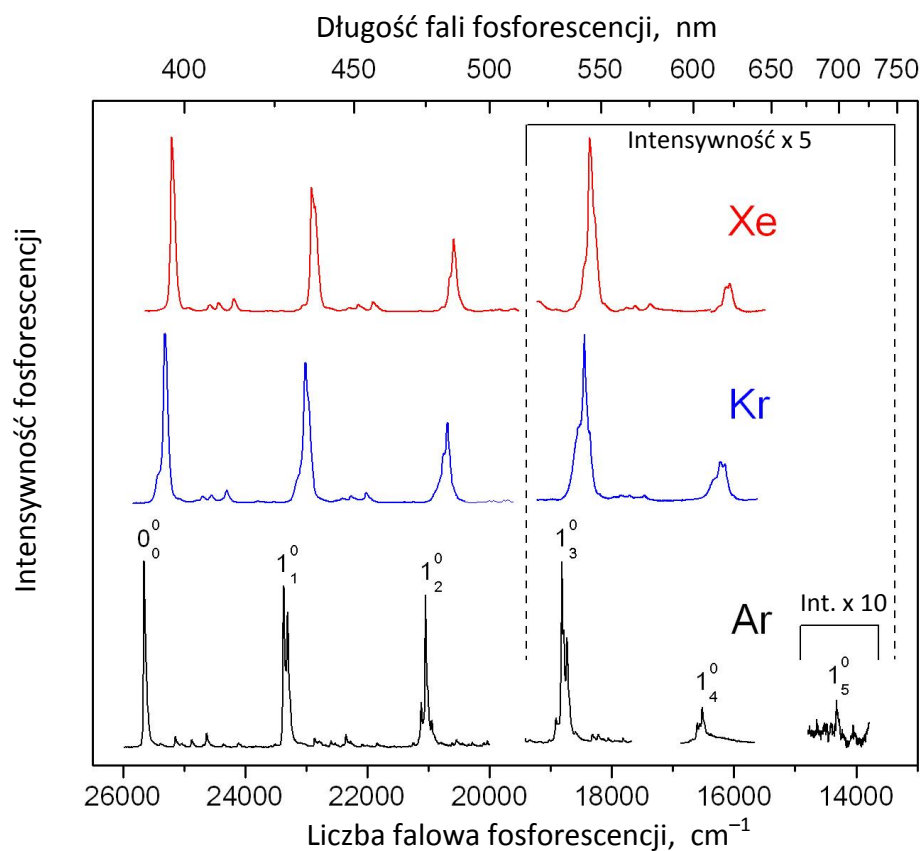


**Rys. 131.** Fosforescencja  $C_4N_2$  w matrycy Kr wzbudzona monochromatyzowanym promieniowaniem lampy Xe. Dla uwydatnienia słabych pasm, linią niebieską zaprezentowano to samo widmo w rozciągniętej skali intensywności ( $\times 10$ ). Umieszczono również przypisania spektralne wybranych pasm (pełne dane zawarte są w Tabeli 44). Wzbudzenie realizowane było dla kolejnych fragmentów widma (od lewej) przy  $\lambda_{wzb} = 256, 266, 238,6$  oraz  $267$  nm.

Niezależnie, dane dla najsłabszych pasm uzyskałem z matrycy  $C_4N_2:Kr$  przy użyciu przestrajalnego wzbudzenia laserowego (z układem detekcji spektrograf + kamera CCD) w centrum laserowym CLUPS CNRS (Orsay). Użycie źródła laserowego pozwoliło na detekcję słabych szczegółów spektralnych, wcześniej nie obserwowanych przy użyciu spektrofluorymetru. Z drugiej jednak strony, próbki te były deponowane techniką CWRD (jako że głównym celem doświadczeń była wówczas fotochemia  $C_4N_2$ ), co niekiedy wprowadzało niepewność odnośnie przypisania słabych pasm prekursorowi lub produktom jego dysocjacji (wątpliwości te były jednak z reguły rozstrzygane dzięki dużej selektywności wąskopasmowego wzbudzenia laserowego).

Tabela 44 przedstawia spis pasm fosforescencji  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  zmierzonych dla  $C_4N_2$  w matrycach Ar, Kr i Xe. Czas życia tej emisji skracał się wraz ze wzrostem masy atomów ośrodka i wynosił odpowiednio 1,25 s dla Ar, 52 ms dla Kr oraz 2,5 ms dla Xe. Jednocześnie mogłem jakościowo stwierdzić, że intensywność luminescencji rosła w tej samej kolejności, tj. Ar, Kr, Xe. W związku ze wspomnianą możliwością „zanieczyszczenia” widma przez inne emitery, Tabela 44 zawiera przede wszystkim dane uzyskane za pomocą spektrofluorymetru. Dokładność kalibracji skali liczb falowych była dla pomiarów luminescencji nie lepsza niż  $\pm 10$   $cm^{-1}$ . Sąsiadujące punkty pomiarowe dzieliło przy pomiarach spektrofluorymetrycznych ok. 13  $cm^{-1}$  dla 395 nm i ok. 5  $cm^{-1}$  dla 620 nm, natomiast dla pomiarów wykonanych w CLUPS: ok. 4  $cm^{-1}$  dla 395 nm i ok. 1  $cm^{-1}$  dla 720 nm. Maksymalny błąd pomiarów luminescencji mógł więc nieznacznie przekraczać 20  $cm^{-1}$  dla pomiarów

spektrofluorymetrycznych, natomiast dla doświadczeń ze wzbudzeniem laserowym był zauważalnie (nawet 2-krotnie) mniejszy. W przypadku pasm bardzo słabych i szerokich, o niskim stosunku sygnału do szumu, niepewność pomiaru liczby falowej rośnie, zwiększając ryzyko błędnej interpretacji pasma.



Rys. 132. Fosforescencja  $C_4N_2$  w stałym Ar, Kr i Xe (15 K).

Tabela 44. Porównanie pasm fosforescencji  $C_4N_2$  ( $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ; z niewzbudzonego oscylacyjnego stanu wyższego) obserwowanych w stałym Ar, Kr i Xe (15 K).

Ar		Int. <sup>b)</sup>	Kr		Int. <sup>b)</sup>	Xe		Przypisanie	
Liczba falowa, $cm^{-1}$	$\Delta\nu^{a)}$		Liczba falowa, $cm^{-1}$	$\Delta\nu^{a)}$		Liczba falowa, $cm^{-1}$	$\Delta\nu^{a)}$		
$\nu$			$\nu$			$\nu$			
25659	0	vs	<b>25315</b>	0	vs	25207	0	vs	<b>0<sub>0</sub></b>
25392	267	vvw	25068	247	vvw	24937	270	vvw	7 <sub>1</sub>
25354	305	vvw <sup>c)</sup>							7 <sub>1</sub> <sup>c)</sup>
25144	515	w	24807	508	vvw	24703	504	vvw	6 <sub>1</sub>
25037	622	w	24697	618	w	24594	613	w	3 <sub>1</sub>
24999	660	vw <sup>c)</sup>							3 <sub>1</sub> <sup>c)</sup>
24875	784	w	24558	757	w	24444	763	w	6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
24697	962	vvw	24373	942	vvw	24254	953	vvw	8 <sub>2</sub>
24630	1029	w	24307	1008	w	24190	1017	w	6 <sub>2</sub>
24366	1293	w	24050	1265	vvw	23947	1260	vvw	6 <sub>2</sub> 7 <sub>1</sub>
24331	1328	vw <sup>c)</sup>							6 <sub>2</sub> 7 <sub>1</sub> <sup>c)</sup>
24190	1469	vvw							3 <sub>1</sub> 8 <sub>2</sub> <sup>†</sup>
						23821	1386	vvw	3 <sub>1</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub> <sup>†</sup>
24114	1545	w	23804	1511	vvw	23669	1538	vvw	6 <sub>3</sub>
24073	1586	vw <sup>c)</sup>							6 <sub>3</sub> <sup>c)</sup>
24045	1614	vvw				23586	1621	vvw	3 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub>

Ar			Kr			Xe			Przypisanie
Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Int. <sup>b)</sup>	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Int. <sup>b)</sup>	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Int. <sup>b)</sup>	
$\nu$	$\Delta\nu^a)$		$\nu$	$\Delta\nu^a)$		$\nu$	$\Delta\nu^a)$		
<i>kontynuacja</i>									
23844	1815	w	23541	1774	w	23425	1782	w	6 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub>
23765	1894	vvw	23491	1824	vw				3 <sub>3</sub>
23708	1951	vvw							8 <sub>4</sub> <sup>†</sup>
23597	2062	vvw				23171	2036	w, sh	6 <sub>4</sub>
23519	2140	w				23069	2138	vw	2 <sub>1</sub>
<b>23376</b>	<b>2283</b>	<b>vs</b>	<b>23021</b>	<b>2294</b>	<b>vs</b>	<b>22916</b>	<b>2291</b>	<b>vs</b>	<b>1<sub>1</sub></b>
23305	2354	m	22958	2357	sh	22858	2349	vs,sh	5 <sub>2</sub>
23112	2547	vw				22651	2556	vvw,sh	1 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
						22498	2709	vvw	1 <sub>1</sub> +4 <sub>9</sub> <sup>†</sup>
22863	2796	w	22518	2797	vvw	22418	2789	vvw	1 <sub>1</sub> 6 <sub>1</sub>
22801	2858	w							5 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub>
22770	2889	w	22407	2908	vw	22313	2894	vw	1 <sub>1</sub> 3 <sub>1</sub>
22595	3064	w	22268	3047	w	22159	3048	w	1 <sub>1</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
22529	3130	vw	22189	3126	vw				5 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
22403	3256	vw							1 <sub>1</sub> 8 <sub>2</sub>
22352	3307	w	22018	3297	w	21917	3290	w	1 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub>
22283	3376	vw							5 <sub>2</sub> 6 <sub>2</sub>
22091	3568	vw							1 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 7 <sub>1</sub>
21921	3738	vvw							6 <sub>1</sub> 8 <sub>2</sub>
21840	3819	w	21515	3800	vvw	21401	3806	vvw	1 <sub>1</sub> 6 <sub>3</sub>
21811	3848	vvw, sh							3 <sub>1</sub> 8 <sub>2</sub> <sup>†</sup>
21750	3909	vvw	21419	3896	vvw	21309	3898	vvw	5 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub>
21571	4088	vw	21259	4056	vvw	21152	4055	vvw	1 <sub>1</sub> 6 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub>
						20913	4294	vvw	6 <sub>4</sub> <sup>†</sup>
21255	4404	w				20795	4412	vw,sh	1 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
21125	4534	s	20760	4555	s,sh	20654	4553	m,sh	5 <sub>4</sub>
<b>21049</b>	<b>4610</b>	<b>vs</b>	<b>20692</b>	<b>4623</b>	<b>s</b>	<b>20594</b>	<b>4613</b>	<b>s</b>	<b>1<sub>2</sub></b>
20952	4707	m							1 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub>
20795	4864	vw				20318	4889	vvw	1 <sub>2</sub> 7 <sub>1</sub>
20611	5048	vw							5 <sub>4</sub> 6 <sub>1</sub>
20547	5112	w	20313	5002	vvw				1 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub>
			20158	5157	vw	20061	5146	vvw	5 <sub>4</sub> 3 <sub>1</sub>
20451	5208	w	20105	5210	vvw	19989	5218	vvw	1 <sub>2</sub> 3 <sub>1</sub>
20347	5312	vw							5 <sub>4</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
20281	5378	w				19913	5294	vvw	1 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
20166	5493	vvw	20077	5238	vvw	19846	5361	vw	1 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
20097	5562	vw	19759	5556	vvw	19662	5545	vw	1 <sub>2</sub> 8 <sub>2</sub> or 5 <sub>4</sub> 6 <sub>2</sub>
20037	5622	w	19701	5614	vvw	19604	5603	vw	1 <sub>2</sub> 6 <sub>2</sub>
19830	5829	vvw							1 <sub>2</sub> +3 <sub>2</sub> <sup>†</sup>
19775	5884	vw							1 <sub>2</sub> 6 <sub>2</sub> 7 <sub>1</sub>
19589	6070	vw							1 <sub>2</sub> 6 <sub>1</sub> 8 <sub>2</sub>
19520	6139	vw							1 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> ?
19346	6313	vw				18925	6282	vvw	1 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub>
						18857	6350	vvw	5 <sub>4</sub> 6 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub> ?
19161	6498	vvw				18674	6533	vvw	1 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub> ?
19088	6571	vvw				18570	6637	vw,sh	1 <sub>2</sub> 8 <sub>4</sub> ?
18914	6745	vvw	18556	6759	vvw,sh	18460	6747	vvw, sh	1 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub>

Ar		Int. <sup>b)</sup>	Kr		Int. <sup>b)</sup>	Xe		Przypisanie	
Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>			Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>			Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>			
$\nu$	$\Delta\nu$ <sup>a)</sup>		$\nu$	$\Delta\nu$ <sup>a)</sup>		$\nu$	$\Delta\nu$ <sup>a)</sup>		
<i>kontynuacja</i>									
<b>18822</b>	<b>6837</b>	<b>w</b>	<b>18446</b>	<b>6869</b>	<b>w</b>	<b>18362</b>	<b>6845</b>	<b>w</b>	<b>1<sub>3</sub></b>
18786	6873	w,sh				18268	6939	vw, sh	1 <sub>2</sub> 5 <sub>2</sub>
18737	6922	w,sh							5 <sub>6</sub>
18591	7068	vw							1 <sub>3</sub> +9 <sub>2</sub> <sup>T</sup>
18563	7096	vw	18197	7118	vw,sh	18112	7095	vw,sh	1 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub>
18318	7341	vw	17959	7356	vw	17869	7338	vw	1 <sub>3</sub> 6 <sub>1</sub>
18224	7435	vw	17853	7462	vw	17764	7443	vw	1 <sub>3</sub> 3 <sub>1</sub>
18060	7599	vw	17713	7602	vw	17626	7581	vw	1 <sub>3</sub> 6 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
17963, 17943	7696, 7716	vw							1 <sub>3</sub> +3 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub>
17815	7844	vw	17469	7846	vw	17378	7829	vw	1 <sub>3</sub> 6 <sub>2</sub>
16807	8852	vw							1 <sub>3</sub> +6 <sub>4</sub>
16729	8930	vw	16342	8973	vw,sh	16263	8944	vw,sh	1 <sub>3</sub> 3 <sub>3</sub> 7 <sub>1</sub>
16689	8970								1 <sub>3</sub> +2 <sub>1</sub>
16601	9058	vw							1 <sub>3</sub> +3 <sub>1</sub> 6 <sub>3</sub> <sup>T</sup>
			16228	9087	vw	16126	9081	vw	1 <sub>3</sub> 5 <sub>2</sub>
<b>16518</b>	<b>9141</b>	<b>w</b>	<b>16146</b>	<b>9169</b>	<b>vw</b>	<b>16069</b>	<b>9138</b>	<b>vw</b>	<b>1<sub>4</sub></b>
16426	9233	vw							? <sup>T</sup>
16388	9271	vw	16001 <sup>d)</sup>	9314	vw				? <sup>T</sup>
16102	9557	vw							? <sup>T</sup>
16015	9644	vw							1 <sub>4</sub> +6 <sub>1</sub>
15933	9726	vw							? <sup>T</sup>
14645	11014	vw							1 <sub>4</sub> +3 <sub>3</sub> <sup>T</sup>
<b>14325</b>	<b>11334</b>	<b>vw</b>	<b>13943<sup>d)</sup></b>	<b>11372</b>	<b>vw</b>				<b>1<sub>5</sub></b>

a) liczba falowa względem przejścia 0-0;

b) względne intensywności pasm: s - silne, m - średnie, w - słabe, v - bardzo, sh - ramię;

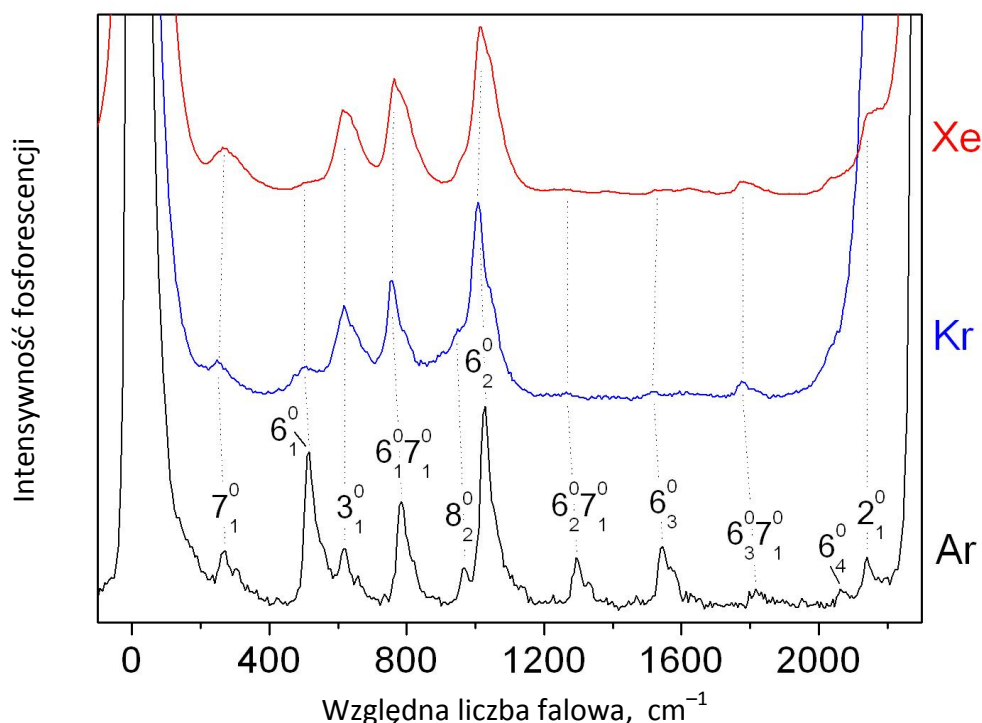
c) pasma fononowe przesunięte w stronę niższych energii o ok. 40 cm<sup>-1</sup>;

d) pasma obserwowane przy wzbudzeniu laserem przestrajalnym  $\lambda_{exc}=269,2$  nm ( $7^1_0 B-X$ ) – matryca C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr/CWRD;

T – interpretacja niepewna.

Na szczególną uwagę zasługują dwie cechy widm. Po pierwsze, można zauważyć zależność intensywności niektórych przejść od rodzaju ośrodka matrycowego (Rys. 133). Istotne różnice występują dla pasm związanych z modem  $\nu_6$ . Dla matrycy Ar przejścia  $\nu_6$ ,  $2\nu_6$  i  $3\nu_6$  mają średnią intensywność, podczas gdy w Kr jedynie  $2\nu_6$  jest porównywalnie silne. Mod  $\nu_6$  charakteryzuje się symetrią  $\pi_g$  podczas, gdy pierwszy nadton,  $2\nu_6$ , jest produktem złożenia  $\pi_g \times \pi_g$ , w związku z czym posiada składnik całkowicie symetryczny, a przez to orbitalnie dozwolony. Obecność, choć słabych, pasm związanych z modami o symetrii  $\pi_g$  w Ar (tj.  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $2\nu_6+\nu_7$ ,  $3\nu_6$ , ..., itd.) może wskazywać na lekkie odchylenie cząsteczki C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> od liniowej struktury, wywołane wbudowaniem w sieć krystaliczną Ar. Można tu również znaleźć analogię do spektroskopii emisyjnej HC<sub>5</sub>N (patrz Rozdział 3.3.1.2, Rys. 111, Tabela 31), cząsteczki izoelektronowej i podobnej rozmiarami do C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Mianowicie mod  $\nu_8$  HC<sub>5</sub>N (któremu odpowiada rodzaj oscylacji analogiczny do modu  $\nu_6$  C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, pomijając oczywisty brak środka symetrii) jest lub nie jest obecny w widmie fosforescencji, zależnie od rodzaju matrycy, podobnie jak  $\nu_6$  cząsteczki C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

Istotne zróżnicowanie intensywności pasm wibronowych odpowiadających modom zginającym w fosforescencji cząsteczek izolowanych w zestalonym Ar i Kr było także obserwowane dla innych liniowych łańcuchów:  $C_4H_2$  [Vuitton i wsp. 2003] i  $C_3N^-$  (patrz Rozdział 3.2.2 oraz Turowski i wsp. [2008]). Szczególnie ciekawy jest przykład anionu  $C_3N^-$ , dla którego mod o niższej symetrii, nieobecny w Ar, pojawił się w Kr, odwrotnie niż dla  $C_4N_2$  lub  $HC_5N$  (Rys.72 i Tabela 21). Decydującym parametrem jest więc niewątpliwie wielkość wężki matrycowej (wyznaczająca możliwe deformacje cząsteczki) – podobna dla  $HC_5N$  i  $C_4N_2$ , lecz znacząco inna dla  $C_3N^-$ .



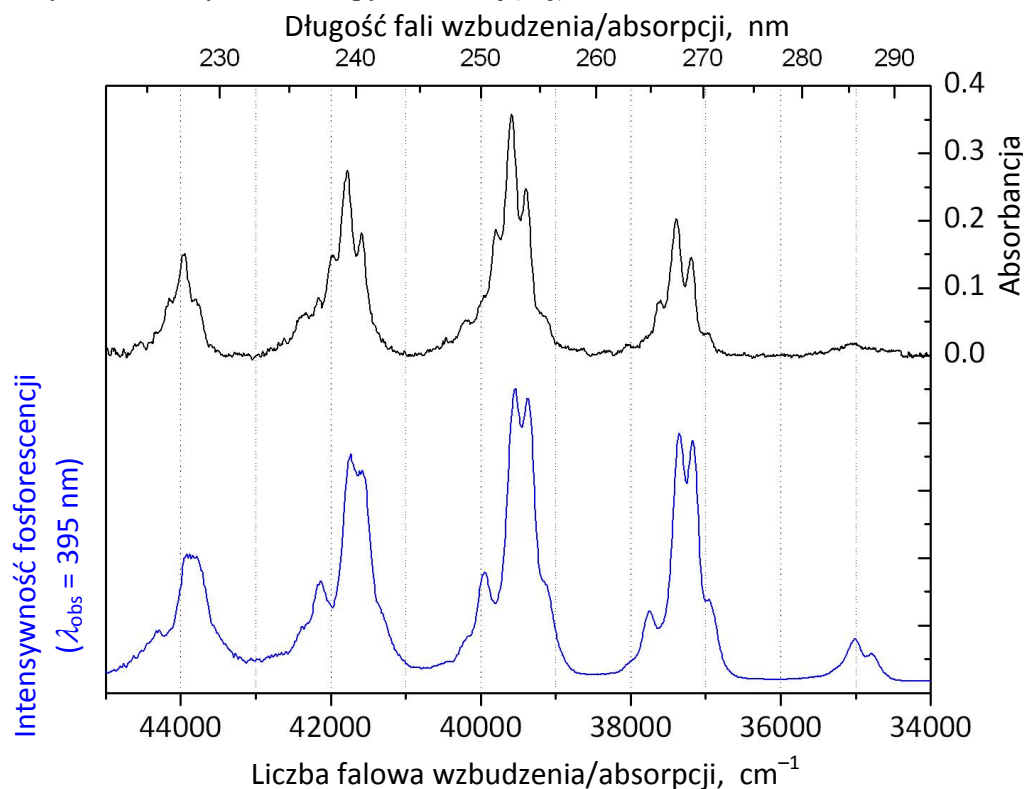
Rys. 133. Fosforescencja  $C_4N_2$  w Ar, Kr i Xe w 15 K; skala odciętych podaje obniżenie liczby falowej względem przejścia  $0-0$  systemu  $B-X$ , położonego odpowiednio przy  $25\ 659\ cm^{-1}$  w Ar,  $25\ 315\ cm^{-1}$  w Kr i  $25\ 207\ cm^{-1}$  w Xe.

Druga istotna obserwacja dotyczy energii przejścia  $0-0$  dla  $C_4N_2$  w matrycy Ar, która jest nieco innej niż podana wcześniej przez Smith i wsp. [1993], oparta na pomiarze interferometrycznym. Różnica (ok.  $50\ cm^{-1}$ ) wykracza poza oszacowany błąd pomiarowy. Nasuwającym się obecnie wytłumaczeniem jest różnica w sposobie otrzymania matrycy  $C_4N_2:Ar$ . W doświadczeniu Smith i wsp. była to depozycja impulsowa, prowadząca zwykle do cząsteczek lepiej uporządkowanych, „zrelaksowanych” w ośrodku matrycowym niż przy depozycji ciągłej, tradycyjnej [Thoma i wsp. 1992].

Opisane wyżej badania dotyczące pomiaru i opisu luminescencji  $C_4N_2$  w matrycach Ar, Kr i Xe zostały zwieńczone publikacją [Turowski i wsp. 2012a].

Dokonałem również pomiarów widm absorpcji elektronowej oraz widma wzbudzenia fosforescencji  $C_4N_2$  w matrycach Ar, Kr i  $Xe^{+++}$  (w tym także dla matrycy Kr deponowanej z rozładowaniem CWRD). Poniższa dyskusja dotyczy elektronowych przejść absorpcyjnych.

Na Rys. 134 przedstawiam porównanie spektrofotometrycznego widma absorpcji z widmem wzbudzenia fosforescencji uzyskanym za pomocą spektrofluorymetru (skorygowanym na intensywność lampy wzbudzającej).



**Rys. 134.** Widmo wzbudzenia fosforescencji (linia niebieska) oraz widmo absorpcji (linia czarna)  $C_4N_2:Kr$ .

Porównując widma z Rys. 134, można zauważyć kilka interesujących różnic. Po pierwsze, w widmie wzbudzenia fosforescencji wyraźnie widać „duplety” pasm o najwyższej intensywności, podczas gdy w widmie absorpcji obserwujemy odmienny stosunek intensywności odpowiadających im pasm (podobna sytuacja ma miejsce w przypadku innych przejść, jednak tu jest ona najbardziej jaskrawa). Po drugie, najintensywniejsze pasmo A-X w widmie absorpcji wydają się zaledwie wychodzić z szumu, podczas gdy w widmie wzbudzenia fosforescencji mają znacznie większą intensywność, co wskazuje na różną efektywność przejścia międzysystemowego do trypletu, wykazywaną dla stanów A i B.

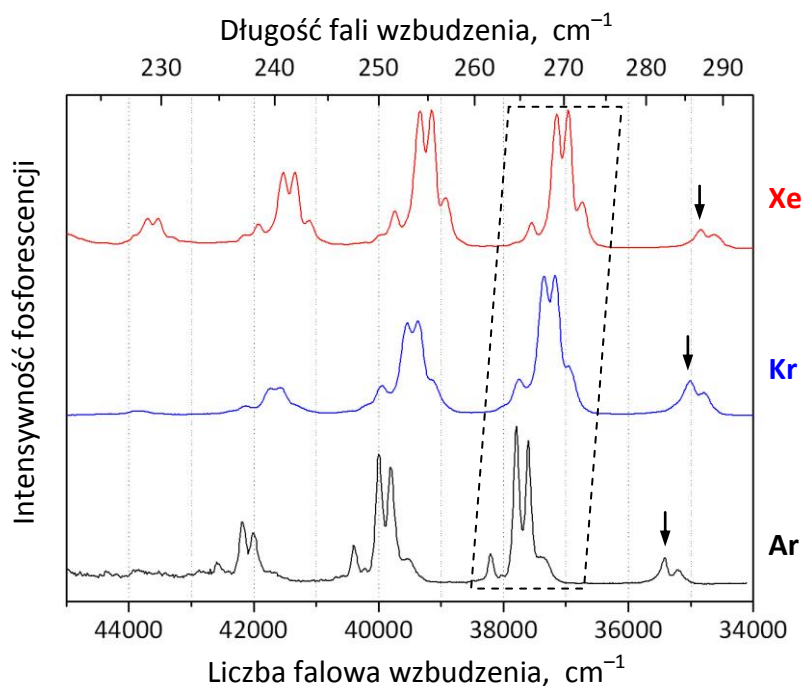
Pozycja przejść 0-0 systemów A-X i B-X została oszacowana na podstawie rozpoznanych słabych pasm  $6_17_1$  występujących w obu progresjach. Uzyskane dzięki temu częstotliwości modów  $\nu_6$  posłużyły do określenia częstotliwości przejścia 0-0. Dzięki temu możliwe było również określenie częstotliwości modów  $\nu_7$ . Zaprezentowane w Tabelach 45 i 46 wartości  $\nu_6$  i  $\nu_7$  (odpowiadające przejściom  $6^1$  i  $7^1$ ) dość dobrze (co będzie dalej dyskutowane) zgadzają się z danymi literaturowymi dla fazy gazowej.

<sup>†††</sup> Dane dotyczące wzbudzenia emisji  $C_4N_2$  w Ar i Xe traktuję jako wyniki wstępne, wymagające dalszej analizy.

Miller i Hannan [1958] zaobserwowali dublet słabych pasm oddalonych od domniemanej pozycji nieobserwowanego przejścia  $0-0$  systemu  $B-X$  o  $38$  i  $20$   $\text{cm}^{-1}$  (grupa pasm oznaczona „C” na Rys. 128b). Przypisali je obecności przejść wibronowych związanych z modami zginającymi  $\pi_g$  lub  $\pi_u$ , nie podając konkretnej identyfikacji.

W przeprowadzonych doświadczeniach matrycowych zaobserwowałem obecność pasma o podobnej intensywności, oddalonego o  $+74$   $\text{cm}^{-1}$  od oszacowanej pozycji przejścia  $0-0$  systemu  $B-X$  ( $T_{00}=36\,929$   $\text{cm}^{-1}$  dla matrycy Kr; patrz Tabela 45). Pasma to jednocześnie jest oddalone o  $2184$   $\text{cm}^{-1}$  od przejścia  $7^1 A-X$ . Porównując tą wielkość z częstotliwością drgania  $\nu_1$  w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym ( $A^1\Sigma_u^-$ ) oraz z danymi obliczeniowymi dla pierwszego i drugiego singletowego stanu wzbudzonego (Tabela 46), przypuszczam, że zaobserwowane pasmo nie należy do przejść systemu  $B-X$ , lecz odpowiada przejściu  $1^17^1$  systemu  $A-X$ . Obliczenia wskazują na częstotliwość modu  $\nu_1$  niższą o ok.  $10-20$   $\text{cm}^{-1}$  dla pierwszego stanu wzbudzonego ( $A$ ) niż dla stanu drugiego ( $B$ ), co byłoby spójne z zaobserwowanymi w Kr wielkościami doświadczalnymi. Odpowiednik tego pasma powtarza się w kolejnych grupach cech spektralnych progresji wibronowej. W Tabeli 45 podaję częstotliwości rozważanych pasm, wraz z propozycjami przypisania konkretnym przejściom. Jeśli ta interpretacja jest słuszna, pasma systemów  $A-X$  i  $B-X$  przeplatają się w tym rejonie, podobnie jak w omówionym wcześniej przypadku  $\text{HC}_5\text{N}$  (Rozdział 3.3.1.2).

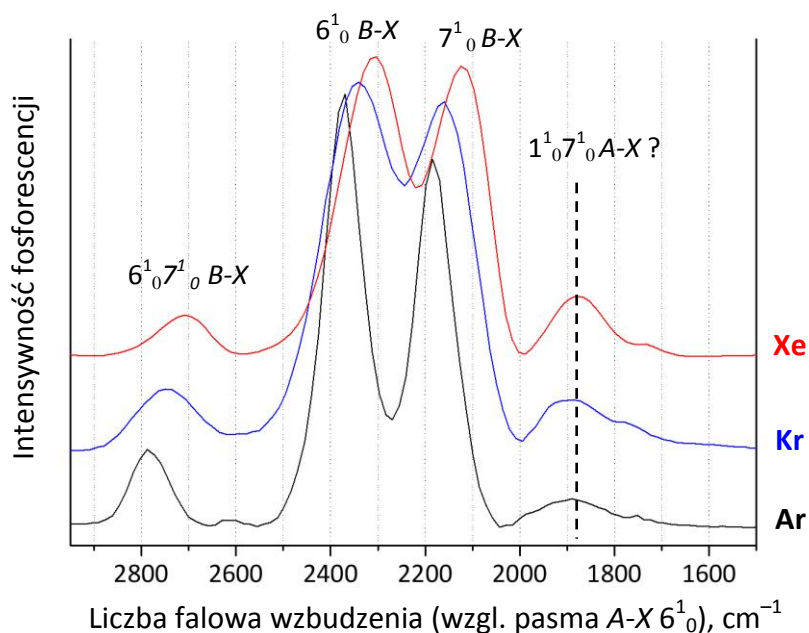
Badania przeprowadzone dla matryc Ar i Xe nie dostarczyły jasnych wskazówek (przeciwnie niż w przypadku  $\text{HC}_5\text{N}$ ) ułatwiających odróżnianie przejść  $A-X$  od  $B-X$  w pobliżu pozycji  $0-0$  systemu  $B-X$ ; separacja poziomów  $A$  i  $B$  nie wydaje się wyraźnie zależeć od rodzaju matrycy. Sytuację komplikuje też położenie dyskusowanych pasm na zboczu bardziej intensywnego przejścia  $7^1_0 B-X$  (Rys. 135).



Rys. 135. Widma wzbudzenia fosforescencji  $\text{C}_4\text{N}_2$  w Ar, Kr i Xe w 15 K. Zaznaczone fragmenty widm pojawiają się na Rys. 136; strzałkami zaznaczono przejście  $6^1_0 B-X$ , do którego odnosi się skala na Rys. 136.



Na Rys. 136 prezentuję fragmenty widm wzbudzenia fosforescencji z Rys. 135: liczby falowe podane na osi odciętych są względne – zero odpowiada najintensywniejszemu spośród pasm systemu A-X, tj.  $6^1_0$ . Można więc oczekiwać, że pozostałe pasma A-X zachowają na rysunku, przez zmianę środowiska, niezmienione lub niewiele zmienione pozycje spektralne. Rzeczywiście, przesunięcia matrycowe dla rozważanego pasma, oznaczonego „ $1^1_0 7^1_0$  A-X?”, są znacznie mniejsze niż dla przejść  $7^1_0$  i  $6^1_0$  B-X, co silnie sugeruje poprawność zaproponowanej identyfikacji.



Rys. 136. Zmodyfikowane widma wzbudzenia fosforescencji z Rys. 135. Dla każdego z widm początek skali odpowiada najintensywniejszemu przejściu systemu A-X, czyli  $6^1_0$ . Linia tła została skorygowana dla uwidocznienia rzeczywistego maksimum pasma A-X  $1^1_0 7^1_0$ .

Tabela 45. Liczby falowe, długości fali oraz liczby falowe względne (do poprzedzających pozycji zaznaczonych pogrubioną czcionką) wybranych pasm absorpcji  $C_4N_2$  w Kr.

Przejścia absorpcyjne $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$				Przejścia absorpcyjne $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$			
$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Przypisanie spektralne	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Przypisanie spektralne
34585	289.1	-234	$0_0^{0*}$	36929	270.8	-267	$0_0^{0*}$
<b>34819</b>	287.2	0	$7^1_0$	<b>37195</b>	268.9	0	$7^1_0$
35050	285.3	231	$6^1_0$	37390	267.5	194	$6^1_0$
35285	283.4	466	$6^1_0 7^1_0$	37656	265.6	461	$6^1_0 7^1_0$
35580**	281.1**	761**		<b>39387</b>	253.9	2191	$1^1_0 7^1_0$
35824**	279.1**	1005**		39589	252.6	202	$1^1_0 6^1_0$
35906**	278.5**	1087**		<b>41592</b>	240.4	2205	$2^1_0 7^1_0$
36238**	276.0**	1419**		41783	239.3	191	$2^1_0 6^1_0$
36406**	274.7**	1587**		43771	228.5	2178	$3^1_0 7^1_0$
<b>37003</b>	270.2	2184	$1^1_0 7^1_0$	43943	227.6	173	$3^1_0 6^1_0$
<b>39156</b>	255.4	2153	$2^1_0 7^1_0$				
41335	241.9	2179	$3^1_0 7^1_0$				

\* – oszacowana pozycja przejść 0-0 - patrz tekst;

\*\* – wielkości obarczone większym błędem ( $\pm 50$  cm<sup>-1</sup>) uzyskane za pośrednictwem wzbudzenia laserowego.



Położenia pasm oznaczonych w Tabeli 45 dwiema gwiazdkami uzyskano na drodze laserowego wzbudzenia  $C_4N_2$  w matrycach  $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Wykorzystana rozdzielczość spektralna, wynikająca z zastosowanego „kroku” lasera przestrajalnego, była znacznie gorsza niż dla doświadczeń przeprowadzonych za pomocą spektrofluorymetru, dlatego pozycja pasm określona jest ze stosunkowo małą dokładnością (ok.  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabela 46. Uzyskane wartości liczb falowych modów oscylacyjnych w pierwszym ( $A \ ^1\Sigma_u^-$ ) i drugim ( $B \ ^1\Delta_u$ ) stanie wzbudzonym  $C_4N_2$  w Kr. W nawiasach podano odstępów wibronowe odpowiadające kolejnym nadtonom  $\nu_1$ .**

Mod (symetria)	Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$								
	$A \ (^1\Sigma_u^-)$				$B \ (^1\Delta_u)$				
	Kr	Faza gazowa <sup>a)</sup>	CIS <sup>b)</sup>	TD B3PW91 <sup>c)</sup>	Kr	Faza gazowa <sup>d)</sup>	Faza gazowa <sup>e)</sup>	CIS <sup>b)</sup>	TD B3PW91 <sup>c)</sup>
$\nu_1 \ (\sigma_g)$	2184 (2153, 2179)	2115	2211	2165	2191 (2205, 2178)	2192	2195	2224	2185
$\nu_6 \ (\pi_g)$	466	422,0	415	438 <sup>f)</sup>	461	458	458	455	461
$\nu_8 \ (\pi_g)$	234	223,2	236	256 <sup>f)</sup>	267	260	265	265	258

a) podane przez Fischera i wsp. [2003];

b) baza 6-31G(d), częstotliwości skalowane przez czynnik 0,895 [Fischer i Ross 2003];

c) baza aug-cc-pVTZ, częstotliwości skalowane przez czynnik 0,96;

d) Miller i Hannan [1958];

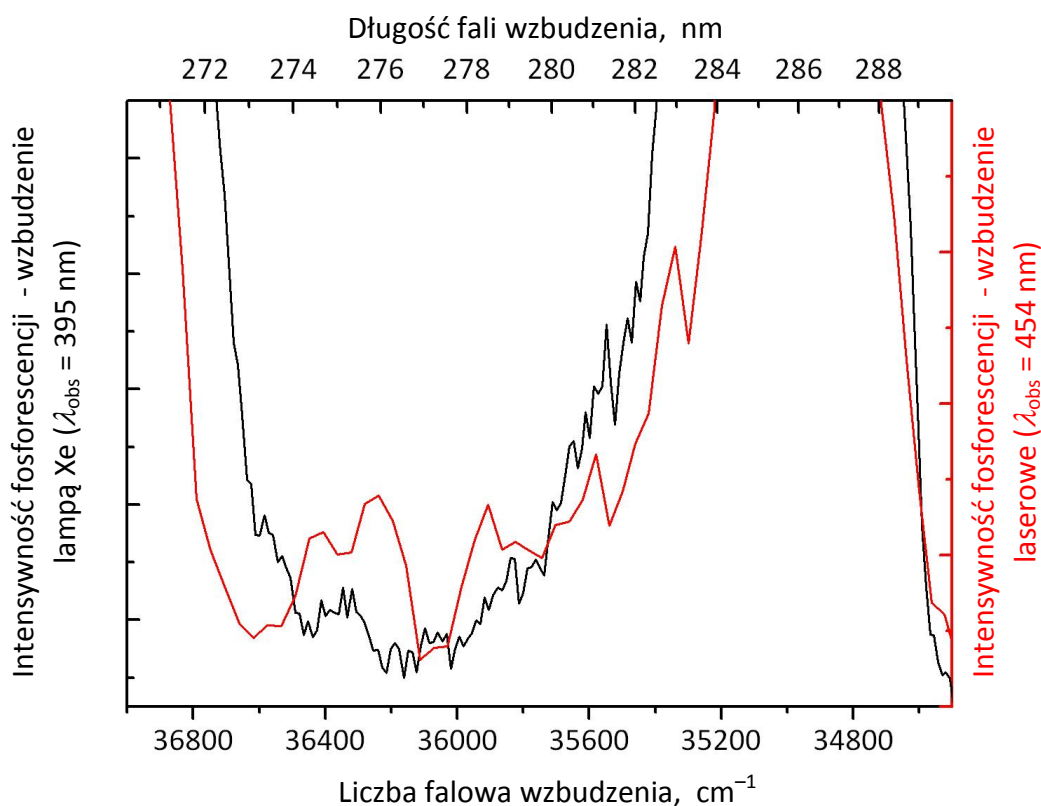
e) Bénilan i wsp. [1996];

f) wartości średnie uzyskane z dwóch częstotliwości (różniących się nie więcej niż o  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) odpowiadających sobie drgań w dwóch płaszczyznach (patrz tekst).

Przypuszczalna obserwacja słabych pasm odpowiadających przejściom  $A-X \ 1^n_07^1_0$  ( $n=0,1,2,3$ ) w obrębie silniejszych przejść  $B-X$  sugeruje możliwość pojawienia się pasm  $1^n_06^1_0 A-X$ . Jednak ze względu na odstęp dzielący pasma  $6^1_0$  i  $7^1_0$  systemu  $A-X$  ( $231 \text{ cm}^{-1}$ ), przejścia  $1^n_06^1_0 A-X$  mogą występować w praktycznej koincydencji z przejściami  $B-X \ 1^n_06^1_0$  ( $n=0,1,2,3$ ).

Jednocześnie należy się odnieść do przypisania pasm dokonanego przez Fischera i wsp. [2003]. Zamieszczona w Tabeli 46 częstotliwość drgania  $\nu_1$  dla stanu  $A$  ( $2115 \text{ cm}^{-1}$ ), pochodzi z interpretacji przez autorów słabego pasma, w położeniu  $1610,6 \text{ cm}^{-1}$  od hipotetycznej pozycji przejścia  $0-0$ , jak odpowiadającego gorącemu przejściu  $1^1_06^0_1$  (Rys. 130). Wielkość ta ( $2115 \text{ cm}^{-1}$ ) odbiega dość znacznie, bo o około  $100 \text{ cm}^{-1}$ , od przewidzianej teoretycznie. Trzeba zaznaczyć, że w przypadku pozostałych drgań, zarówno dla pierwszego jak i drugiego stanu wzbudzonego, zgodność teorii z eksperymentem jest znacznie lepsza, rzędu  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (por. Tabela 46; prezentowane w niej wyniki użycia TD DFT są jakościowo porównywalne z wynikami stosowanej przez Fischera i Rossa [2003] metody CIS). W przeprowadzonych przeze mnie doświadczeniach matrycowych, w okolicach  $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$  od oszacowanej pozycji przejścia  $0-0$  w Kr, również zaobserwowałem obecność słabych pasm (Rys. 137 i Tabela 45 – oznaczone dwoma gwiazdkami). W doświadczeniach z  $C_4N_2:Kr$ , wykorzystujących lampę Xe jako źródło wzbudzenia, ujawniały się one jako zaledwie wychodzące z szumów. Przy wykorzystaniu wzbudzenia laserowego w eksperymentach z matrycami  $C_4N_2:Kr$  z CWRD, pasma te były już znacznie lepiej widoczne. Jednak w tym drugim przypadku, jak wspominałem wcześniej, gorsza była rozdzielczość spektralna. Zaobserwowałem tym nie mniej dwa pasma, których przybliżone położenie wynosi  $1653$  oraz

1821  $\text{cm}^{-1}$  ( $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ) względem pozycji 0-0 (por. Tabela 45). Abstrahując od konkretnego przypisania spektralnego, sama obecność owych pasm w warunkach niskotemperaturowych wyklucza zaliczenie ich do pasm „gorących”, sugerowanego przez pracę Fischera i wsp. [2003].



**Rys. 137.** Widma wzbudzenia fosforescencji  $\text{C}_4\text{N}_2:\text{Kr}$  w obrębie słabych pasm A-X; linia czarna – wzbudzenie monochromatyzowanym promieniowaniem lampy Xe, linia czerwona – wzbudzenie laserem przestrajalnym.

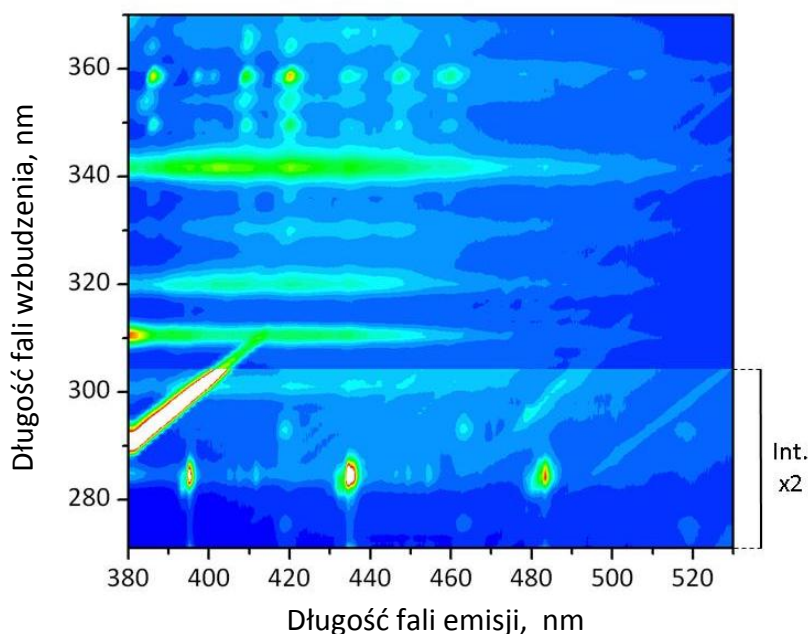
Na Rys. 130, reprodukcją widmo absorpcji  $\text{C}_4\text{N}_2$  zarejestrowane przez Fischera i wsp. [2003], widoczne jest ponadto dość intensywne pasmo gorące, które autorzy przypisują przejściu  $9^0_1$ . W doświadczeniach matrycowych nie było ono oczywiście rejestrowane, jednak również dla gazu o temperaturze pokojowej kontrowersyjne jest przypisanie tak intensywnego pasma wzbronionemu przejściu związanemu z modem  $\nu_9$  o symetrii  $\pi_u$ . Ze względu na reguły wyboru przejście to powinno być jednym z silniej wzbronionych. Wyjaśnieniem mogą być odstępstwa od liniowości cząsteczki w pierwszym stanie wzbudzonej. Zjawisko takie było postulowane przez Millera i Hannana [1958] na podstawie obserwacji struktury rotacyjnej pasm  $\text{C}_4\text{N}_2$  w fazie gazowej.

Reasumując, problem szczegółowej interpretacji struktury wibronowej przejść elektronowych  $\text{C}_4\text{N}_2$ , zwłaszcza systemu A-X, nie jest zamknięty. Droga do pogłębionej analizy wiedzie przez dalsze doświadczenia matrycowe (m.in. rozszerzenie badań o matryce Ne i  $p\text{-H}_2$ ), a także przez pomiary dla fazy gazowej, przeprowadzane w zróżnicowanych temperaturach.

### 3.4.2. Fotochemia $C_4N_2$

Dotychczasowe prace związane z fotochemią  $C_4N_2$  odnosiły się przede wszystkim do izomerów strukturalnych tego związku, identyfikowanych na podstawie pomiarów absorpcji IR. Wykryte zostały: cyjanoizocyjanoacetylen ( $CNC_3N$  Smith i wsp. [1993], Smith i wsp. [1994a], Bartel i wsp. [1998]), diizocyjanacetylen ( $CNC_2NC$  Smith i wsp. [1993], Guennoun i wsp. [2003]), CCCNCN (Guennoun i wsp. [2003]). W grupie V.E. Bondybeya z Garching/Monachium badano z użyciem techniki izolacji matrycowej efekty rozładowań elektrycznych w mieszaninie gazowej  $C_4N_2$ :Rg. Za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej z przestrajalnym wzbudzeniem laserowym (LIF - ang. *Laser Induced Fluorescence*) zidentyfikowana została wówczas cząsteczka  $C_5N_2$  [Smith i wsp. 1994b] oraz kation  $C_4N_2^+$  [Smith i wsp. 1994a]. Rozładowania elektryczne zachodziły wewnątrz impulsowego zaworu dozującego mieszaninę matrycową, co stanowi technikę jakościowo odmienną od stosowanej przez mnie metody CWRD (patrz Rozdział 2.4). Natomiast Halpern i wsp. [1990], badając fotolizę  $C_4N_2$  promieniowaniem laserowym, w fazie gazowej, oszacowali próg dysocjacji na rodniki CN i  $C_3N$ :  $232 \pm 1$  nm ( $43\,100 \pm 200$   $cm^{-1}$ ;  $5,34 \pm 0,03$  eV) – uznali też powyższą reakcję za główny kanał fotolizy  $C_4N_2$ . Autorzy ci podkreślili, że rodnik CN produkowany był w znacznie większych ilościach niż podczas analogicznego rozpadu cyjanoacetyleny ( $HC_3N$ ).

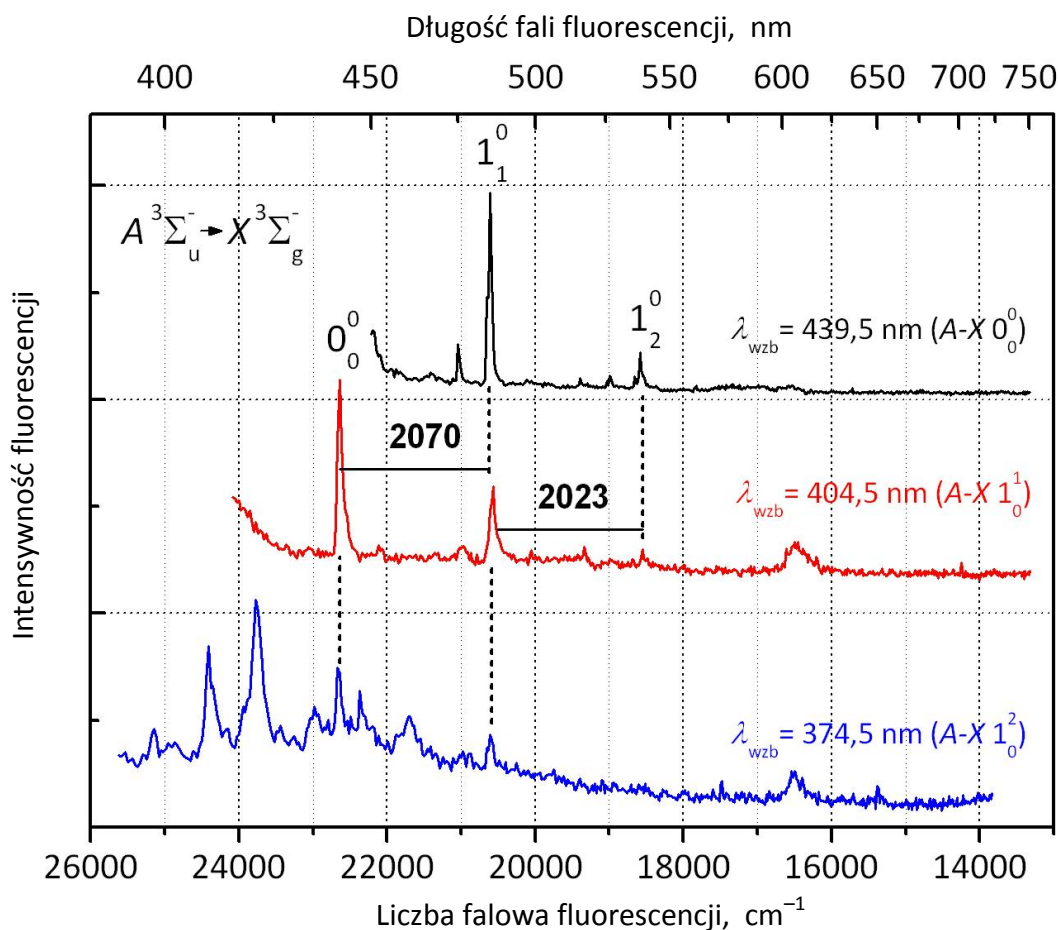
Wyniki prezentowane przeze mnie w niniejszym rozdziale pochodzą z doświadczeń matrycowych, w których rozładowanie CWRD prowadzone było w trakcie depozycji mieszaniny  $C_4N_2$ :Kr. Badania dotyczyły głównie spektroskopii luminescencyjnej (dosyć bogatej; por. Rys. 138) powstających produktów. Do tej pory jedynie część wykrytych pasm emisyjnych uzyskała wiarygodną identyfikację.



**Rys. 138.** Dwuwymiarowe widmo typu „emisja–wzbudzenie” dla matrycy  $C_4N_2$ :Kr zdeponowanej z rozładowaniem CWRD – uzyskane przy pomocy spektrofluorometru, w warunkach stacjonarnych.

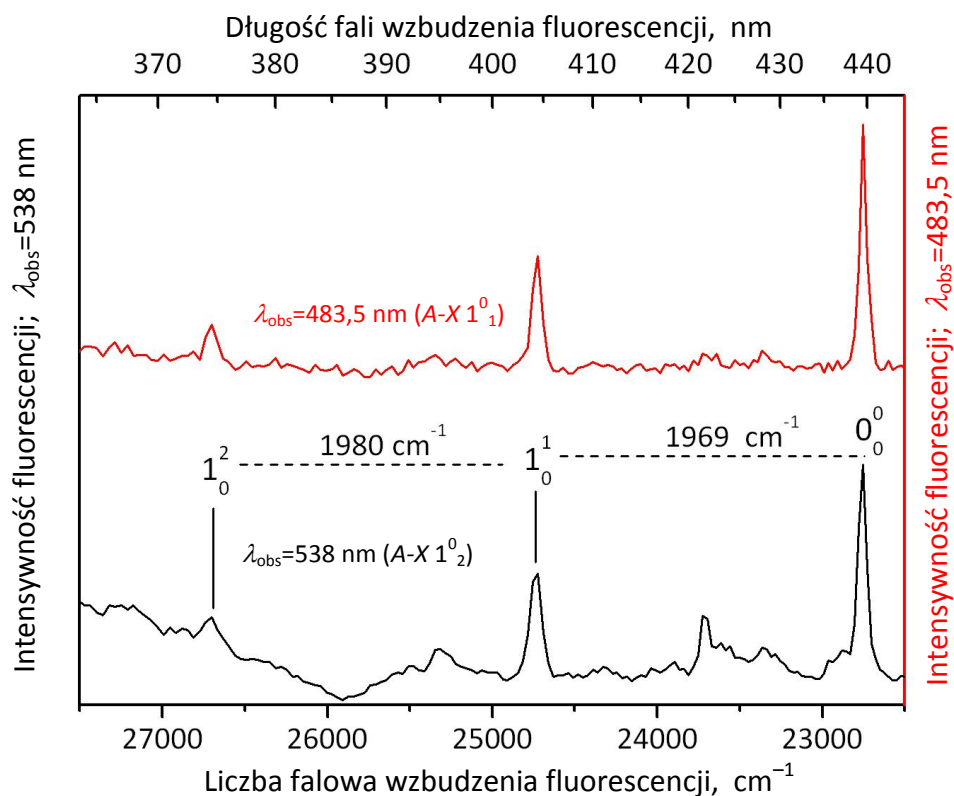
Jedną ze zidentyfikowanych przeze mnie cząsteczek jest  $C_5N_2$  – podobnie jak w doświadczeniach Smith i wsp. [1994b] oraz Smith-Gicklhorn i wsp. [2002a], w których

wykorzystywano inną metodę wyładowań elektrycznych [Thoma i wsp. 1992]. W widmach luminescencji zaobserwowałem pasma odpowiadające przejściom  $0^0_0$ ,  $1^0_1$ ,  $1^0_2$  systemu elektronowego  $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  (Rys. 139). Ich identyfikacja była ułatwiona dzięki porównaniu z danymi dla matrycy Ar [Smith i wsp. 1994b].



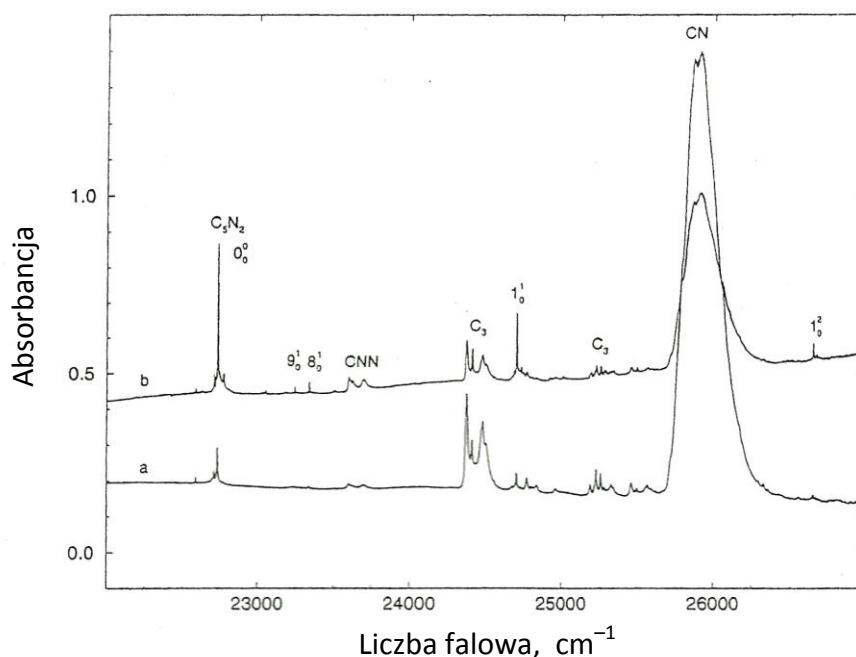
**Rys. 139.** Widma emisyjne  $C_5N_2$  zarejestrowane przy pomocy spektrofluorymetru, w warunkach stacjonarnych, dla matrycy  $C_4N_2:Kr$  zdeponowanej techniką CWRD.

Widma wzbudzenia emisji ujawniły obecność przejścia  $0-0$  (439,5 nm czyli  $22\,750 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ ) systemu  $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  oraz dwóch kolejnych pasm wibronowych:  $1^1_0$  (404,5 nm, czyli  $24\,720 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $1^2_0$  (ok. 374,5 nm, czyli  $26\,700 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ ) (Rys. 140). Identyfikację tę oparłem na danych dla stałego Ar [Smith i wsp. 1994b] (Rys. 141), dla Ar i Ne [Smith-Gicklhorn i wsp. 2002] oraz dla fazy gazowej [Linnartz i wsp. 2001].



Rys. 140. Widma wzbudzenia dwóch pasm fluorescencji  $C_5N_2$  z Rys. 139.

Należy zaznaczyć, że w zarejestrowanych widmach absorpcji elektronowej, w zakresie 220÷420 nm (Rys. 142), pojawiły się zaledwie ślady pasm  $C_5N_2$  – ok. 376 i 406 nm – odpowiadających przejściom  $1^1_0$  i  $1^2_0$  systemu A-X (obserwowanym przeze mnie w widmie wzbudzenia fluorescencji). Wydajność tworzenia  $C_5N_2$  jest tu więc raczej mniejsza niż w doświadczeniu Smith i wsp. [1994b] (por. Rys. 141).



Rys. 141. Widmo absorpcji elektronowej [Smith i wsp. 1994b] dla mieszaniny  $C_4N_2:Ar$  wymrażanej po wylądowaniu elektrycznym w dyszy dawkującej mieszanek gazową. (Reprinted from [Smith i wsp. 1994b], Copyright 1994, with permission from Elsevier).

W Tabelach 47 i 48 prezentuję parametry zaobserwowanych pasm, odpowiednio dla fluorescencji  $C_5N_2$  oraz jej wzbudzenia, w porównaniu z dotychczas opublikowanymi wynikami.

**Tabela 47. Pasma fluorescencji  $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^- C_5N_2$  w Ar [Smith i wsp. 1994b] i w Kr [niniejsza praca];  $\Delta\nu$  oznacza zmniejszenie liczby falowej względem poprzedzającego pasma.**

Ar <sup>a)</sup>			Kr			Względna intensywność <sup>b)</sup>	Przypisanie spektralne
$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>		
22737	439,81	–	22645±50	441,6	–	s	0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>
20666	483,89	2071	20574±50	486,0	2071	m	1 <sub>1</sub> <sup>0</sup>
no.	no.	no.	18552±50	539,0	2023	w	1 <sub>2</sub> <sup>0</sup>

a) Smith i wsp. 1994b;

b) s - silne, m - średnie, w - słabe; no. - nieobserwowane.

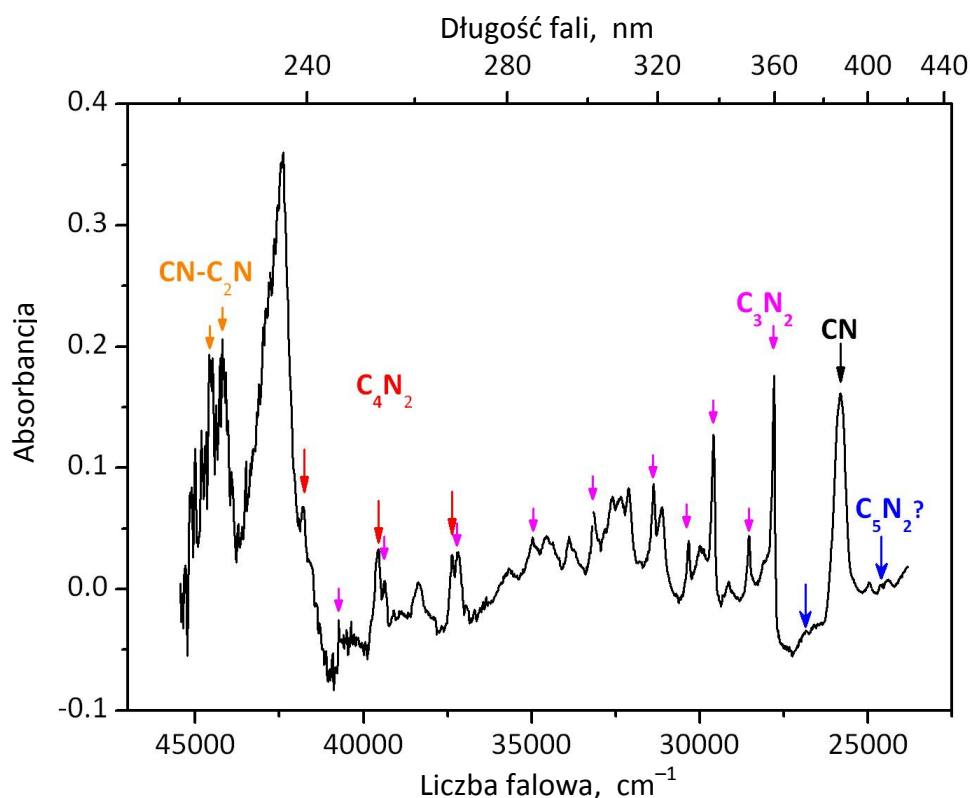
**Tabela 48. Pasma absorpcji  $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  cząsteczki  $C_5N_2$  w Kr, wykryte poprzez widma wzbudzenia fluorescencji, porównane z danymi Smith i wsp. [1994b] dla matrycy Ar;  $\Delta\nu$  oznacza przyrost liczby falowej względem poprzedzającego pasma.**

Ar <sup>a)</sup>			Kr			Względna intensywność <sup>b)</sup>	Przypisanie spektralne
$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>		
22737,3	439,81	–	22753±50	439,5	–	s	0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>
24697,8	404,89	1960,5	24722±50	404,5	1969	m	1 <sub>0</sub> <sup>1</sup>
26649,0	375,25	1951,2	26702±50	374,5	1980	w	1 <sub>0</sub> <sup>2</sup>

a) Smith i wsp. 1994b, otrzymane z pomiarów widm absorpcyjnych;

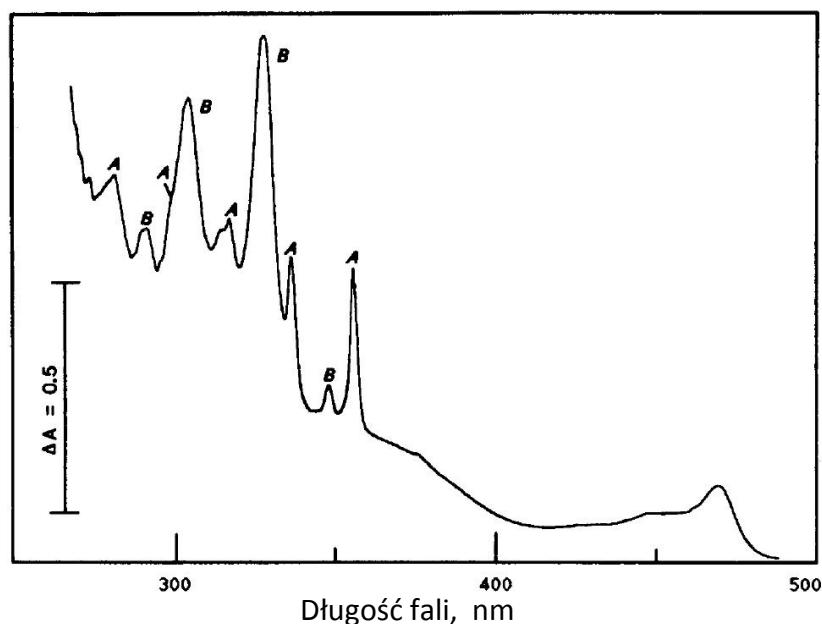
b) s - silne, m - średnie, w - słabe.

W zakresie 280-360 nm występują silne pasma absorpcji o odstępach wibronowych ok. 1800 cm<sup>-1</sup> oraz 750 cm<sup>-1</sup> (Rys. 142). Ze względu na ich intensywność sądziłem początkowo, że w ten sposób ujawnia się izomer CNC<sub>3</sub>N – który w doświadczeniach Smith i wsp. [1993,1994b] oraz Guennoun i wsp. [2003] stanowił główny produkt fotolizy C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (wykrywany w podczerwieni). Analiza danych literaturowych wskazała jednak inne wytłumaczenie.



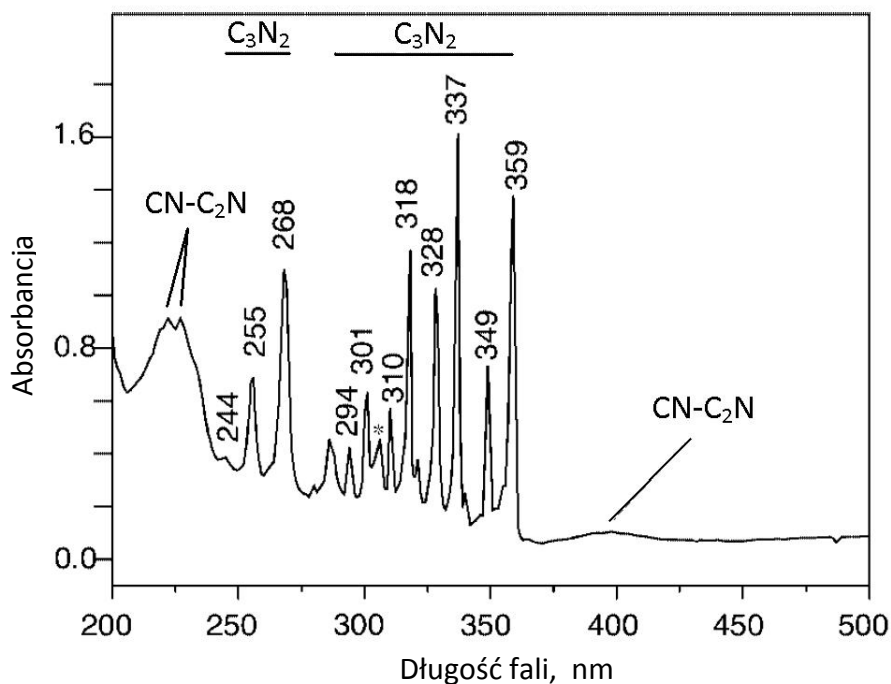
Rys. 142. Widmo absorpcji elektronicznej sporządzone po depozycji  $C_4N_2:Kr$  z CWRD.

Dunkin i McCluskey [1994], badający fotolizę dicyjanodiazometanu,  $NC(CN_2)CN$ , zarejestrowali widmo bardzo zbliżone do wyżej wymienionego, w którym oprócz przejść obserwowanych przez mnie wyróżnili także drugi system pasm, o porównywalnej intensywności („B” na Rys. 143). Obie progresje przypisali przejściom dicyjanokarbenu  $C_3N_2$ .



Rys. 143. Widmo absorpcji elektronicznej matrycy Ar zawierającej dicyjanodiazometan,  $NC(CN_2)CN$ , fotolizowany promieniowaniem  $255 \pm 10$  nm [Dunkin i McCluskey 1994]. Pasma progresji A i B autorzy przypisali dicyjanokarbenowi  $C_3N_2$ . (Reprinted from [Dunkin i McCluskey 1994], Copyright 1994, with permission from Elsevier).

W analogicznym doświadczeniu (Rys. 144), w którym prekursorem również był dicyjanodiazometan, Maier i wsp. [2003] zaobserwowali pasma absorpcji oznaczone przez Dunkina i McCluskeya [1994] jako system „A” cząsteczki  $C_3N_2$ , nie rejestrując jednocześnie systemu „B” i nie komentując jego braku. Maier i wsp. [2003] wskazali jednak inny system elektronowy  $C_3N_2$  o pasmach położonych odpowiednio przy 268, 255 i 244 nm (Rys. 144), którego obecność sugerowały przeprowadzone przez nich obliczenia TD UB3LYP/6-311+G\*; siły oscylatorów wynoszą odpowiednio  $1,4 \times 10^{-3}$  i  $9,4 \times 10^{-3}$  dla przejść do wyższego i niższego z dwóch wzbudzonych stanów elektronowych.



**Rys. 144.** Widmo absorpcji elektronowej matrycy Ar zawierającej  $C_3N_2$  oraz jego izomer  $CNC_2N$ , powstające z  $NC(CN_2)CN$  pod wpływem fotolizy 254 nm. (Reprinted with permission from [Maier i wsp. 2003], Copyright 2003, John Wiley & Sons, Inc.).

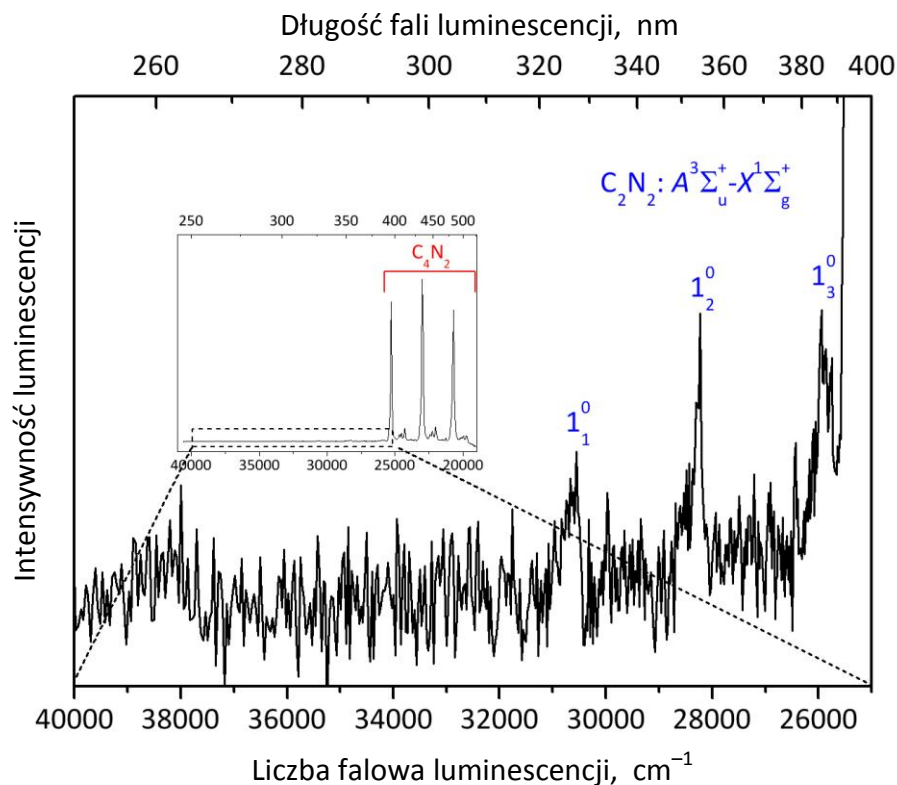
W moim doświadczeniu typu CWRD (Rys. 142) pojawiły się oba systemy pasm przypisane przez Maiera i wsp. [2003] cząsteczce  $C_3N_2$ . Pasma „systemu B” Dunkina i McCluskey’ego [1994] muszą więc należeć do innej cząsteczki.

Przewidywania teoretyczne dla  $C_3N_2$  [Maier i wsp. 2003] i  $C_5N_2$  [Tittle i wsp. 1999] wskazują na niską intensywność odpowiednich przejść absorpcyjnych IR; w przeprowadzonych przeze mnie doświadczeniach przejścia takie nie zostały wykryte.

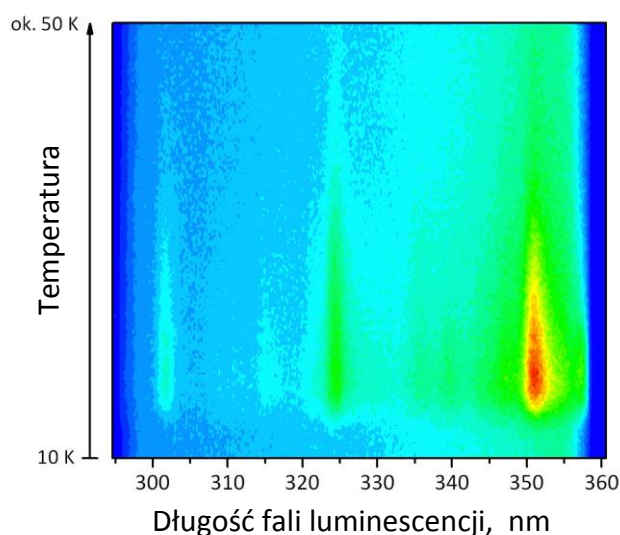
Maier i wsp. [2003] zidentyfikowali również powstający w matrycy izomer dicyjanokarbenu, cyanoizocyjanokarben ( $CN-C_2N$ ). W trakcie fotolizy badanych przez nich matryc, zmiany intensywności pasm absorpcji elektronowej oznaczonych na Rys. 144 jako  $CN-C_2N$  korelowały się ze zmianami intensywności pasm IR tego izomeru. Analogiczne pasma absorpcji UV/Vis zarejestrowałem również w badanej próbce. Jednak widmo absorpcji IR nie ujawniło obecności żadnego z pasm  $CN-C_2N$ , z których najsilniejsze ( $1826,7 \text{ cm}^{-1}$  w Ar), powinno wg obliczeń Maiera i wsp. [2003] mieć intensywność  $\sim 31,5 \text{ km/mol}$ . Tak więc, podobnie jak w przypadku  $C_3N_2$  i  $C_5N_2$ , stężenie  $CN-C_2N$  było w przeprowadzonym przeze mnie doświadczeniu zbyt małe, aby pozwolić na detekcję pasm oscylacyjnych w zakresie IR.



W widmie emisyjnym wzbudzonym wyładowaniem elektrycznym, zarejestrowanym w trakcie przeprowadzania depozycji  $C_4N_2:Kr$  z CWRD, jedyna fosforescencja, jaka uwidoczniła się obok bardzo silnych pasm  $C_4N_2$ , pochodziła od cyjanogenu (dwucyjanu),  $C_2N_2$  (Rys. 145). W trakcie odprężania temperaturowego lub rozmrażania zdeponowanej matrycy zawsze widoczna była jego termoluminescencja (Rys. 146).



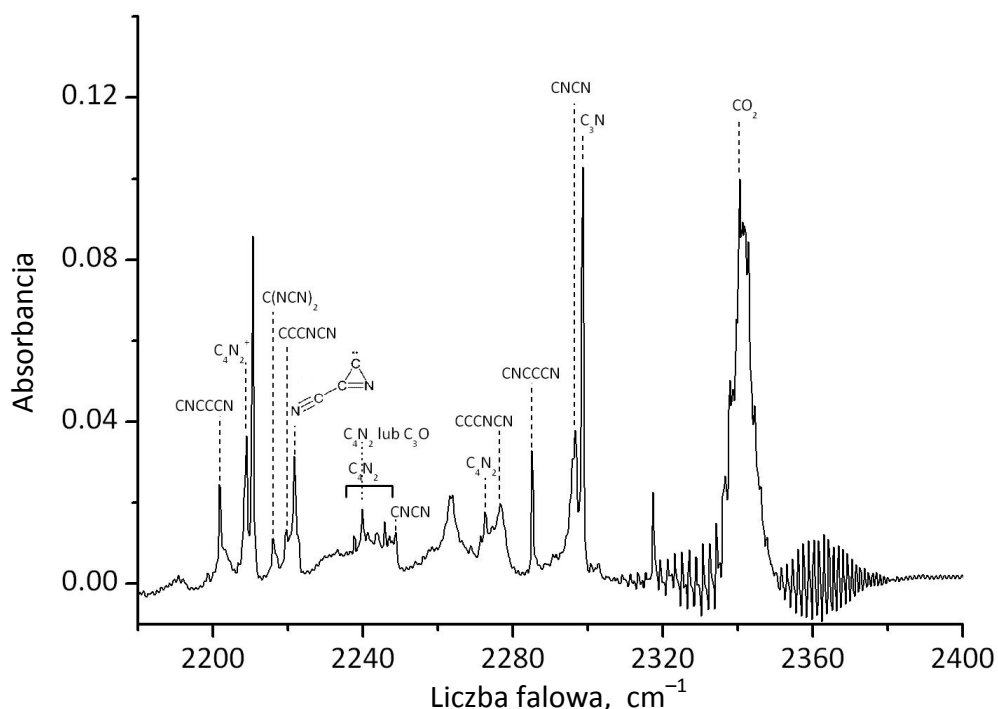
Rys. 145. Fragment widma luminescencji wzbudzanego rozładowaniem elektrycznym, zarejestrowanego w trakcie trwania depozycji mieszaniny  $C_4N_2:Kr$  techniką CWRD.



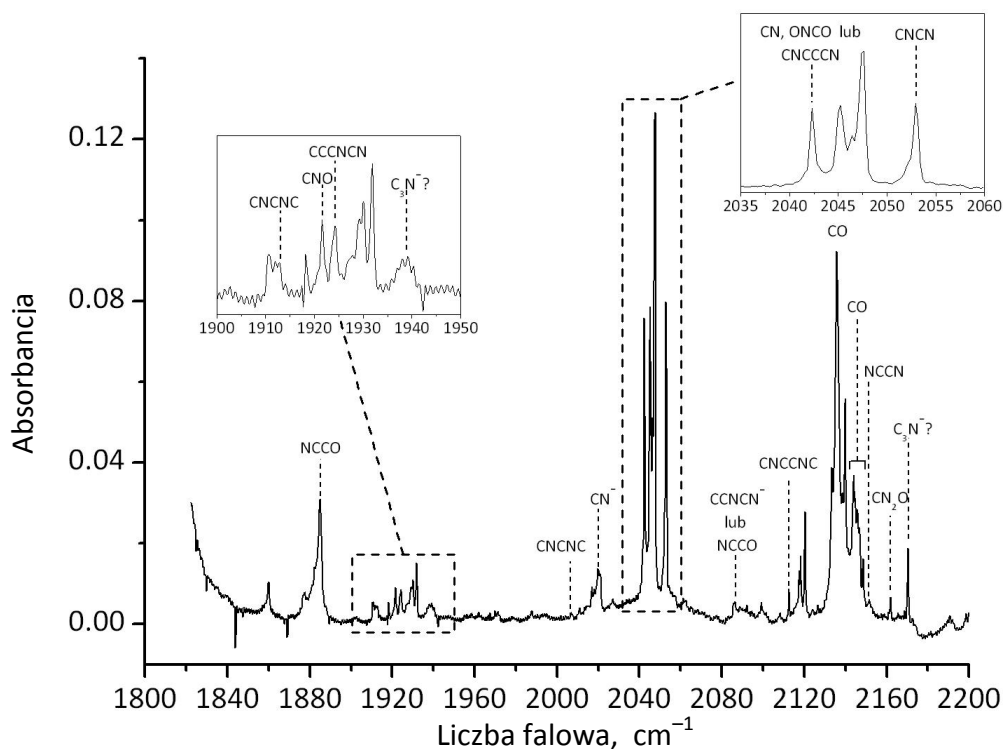
Rys. 146. Fosforescencja  $C_2N_2$  widoczna w trakcie rozmrażania matrycy  $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Skala temperatur ma charakter przybliżony.

Obserwacja ta jest ważnym dowodem na obecność i rekombinację rodników CN w matrycy. Chang i Lee [1987] opisali podobne zjawisko termoluminescencji  $C_2N_2$  towarzyszące temperaturowemu odprężaniu matryc  $CS_2/N_2/Ar$ ,  $CO/N_2/Ar$ ,  $CH_4/N_2/Ar$  i  $OCS/N_2/Ar$  deponowanych po przejściu odpowiednich mieszanin gazowych przez strefę rozładowania mikrofalowego (patrz Rys. 80 w Rozdziale 3.2.3.2). Bezpośrednim dowodem pojawiania się znacznych ilości rodników CN w moich doświadczeniach jest jednak przejście  $0-0 B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ , które przejawia się jako intensywne pasmo w okolicach 388 nm (Rys. 142). Obecność rodników CN powstających z rozpadu  $C_4N_2$  implikuje możliwość występowania rodników  $C_3N$  w podobnym stężeniu. Khriachtchev i wsp. [2006], badający fotochemię  $HC_3N$  fotolizowanego promieniowaniem lasera 193 nm, przypisali wstępnie rodnikowi  $C_3N$  dwa pasma absorpcji IR leżące w okolicach 2298 i 2076  $cm^{-1}$  (oraz 2284 i 2066  $cm^{-1}$  dla prekursora  $HC_3^{15}N$ ) w Kr. Drugie z pasm było słabsze i pojawiało się dopiero po temperaturowym odprężeniu matrycy. Khriachtchev i wsp. [2006] podkreślili jednak swoją wątpliwość co do identyfikacji  $C_3N$ , szczególnie w stosunku do pasma IR o niższej intensywności.

W widmie absorpcji IR zarejestrowanym po depozycji mieszanki  $C_4N_2:Kr$  z CWRD (Rys. 147 i 148) zaobserwowałem silne pasmo przy 2298,6  $cm^{-1}$ . Nie tylko położenie, lecz i kształt tego pasma przypomina zaobserwowany przez Khriachtcheva i wsp. [2006]. W okolicach 2076  $cm^{-1}$  (tj. domniemanej częstotliwości drugiego pasma  $C_3N$ ) nie dostrzegłem jednak śladów jakiegokolwiek absorpcji, co poddaje w poważną wątpliwość przytoczoną hipotezę Khriachtcheva i wsp. [2006]. Ostateczne rozstrzygnięcie przyniosą planowane doświadczenia izotopowe;  $C_4N_2$  jest z pewnością obiecującym prekursorem  $C_3N$ .

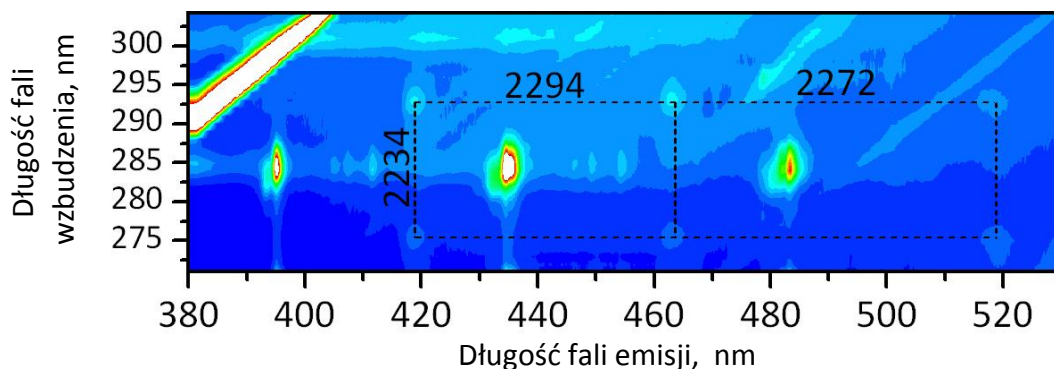


Rys. 147. Widmo absorpcji IR matrycy  $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Zakres 2100-2400  $cm^{-1}$ .



Rys. 148. Widmo absorpcji IR matrycy  $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Zakres  $1800-2200\text{ cm}^{-1}$ .

Obecnie nie wiadomo, czy rodnik ten wykazuje mierzalną luminescencję w matrycach niskotemperaturowych, jednak jego fluorescencja w fazie gazowej była badana przy użyciu technik laserowych [Hoshina i Endo 2007]. W strukturze wibronowej autorzy zidentyfikowali trzy mody stanu podstawowego: rozciągający  $CC\ \nu_3$  ( $1053\text{ cm}^{-1}$ ) oraz dwa zginające –  $\nu_4$  ( $404\text{ cm}^{-1}$ ) i  $\nu_5$  ( $131\text{ cm}^{-1}$ ). Mod  $\nu_1\ C_3N$  nie został zaobserwowany (odpowiada on rozciąganiu wiązania  $C\equiv N$ , które dla podobnych molekuł, tj.  $C_3N^-$ ,  $HC_5N$  lub  $C_4N_2$ , uwidoczni się w emisji najsilniej). Na Rys. 149 (jest to fragment Rys. 138) zaznaczono sześć wzajemnie skorelowanych pasm. Odstęp wibronowy dla stanu, do którego zachodzi emisja wynosi  $2294 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ , co dobrze odpowiada domniemanej częstotliwości modu  $\nu_1$  rodnika  $C_3N$  w stanie podstawowym ( $2298,6\text{ cm}^{-1}$ ). Wartość tego odstępu jest jednak także zbieżna z częstotliwością modu  $\nu_1$  cząsteczki  $CNCN$ , wyraźnie widocznego w widmie IR przy  $2296,6\text{ cm}^{-1}$ . Dodatkowe elementy widma (odpowiadające innym modom oscylacyjnym cząsteczki), które w prosty sposób rozróżniałyby  $C_3N$  od  $CNCN$ , nie zostały przeze mnie zaobserwowane. Lynch i wsp. [2007] zmierzili absorpcję  $A\ ^1A''-X\ ^1\Sigma_g^+$  do pierwszego stanu wzbudzonego  $CNCN$  w fazie gazowej korzystając z techniki wzbudzenia fluorescencji fotofragmentów (ang. *photofragment fluorescence excitation spectroscopy*). Określili przy tym, że przejście  $0-0$  położone jest przy energii nie wyższej (a prawdopodobnie niższej) niż  $42\ 523\text{ cm}^{-1}$  ( $251,17\text{ nm}$ ). Formalnie więc nie można wykluczyć, że przejście  $0-0$  manifestowałoby się obserwowanym przeze mnie pasmem wzbudzonym w okolicy  $293\text{ nm}$  ( $34\ 130\text{ cm}^{-1}$ ; Rys. 149). Z drugiej jednak strony, dyskutowane pasma  $A\ ^1A''-X\ ^1\Sigma_g^+$   $CNCN$  są dość silnie wzbronione, co stawia pod znakiem zapytania możliwość ich efektywnego wzbudzenia promieniowaniem lampy spektrofluorymetru. Posiadane dane nie pozwalają więc obecnie na dokonanie wiarygodnej identyfikacji, jednak perspektywa wykrycia niskotemperaturowej luminescencji  $C_3N$  lub  $CNCN$  wydaje się interesująca.



**Rys. 149.** Dwuwymiarowe widmo typu „emisja–wzbudzenie” dla matrycy  $C_4N_2:Kr/CWRD$  (fragment Rys. 138). Zaznaczone odstępy wibronowe (w  $cm^{-1}$ ) wzajemnie skorelowanych pasm mogą odpowiadać częstościom drgań zarówno rodnika  $C_3N$  jaki i cząsteczki CNCN.

Widmo absorpcji IR matrycy  $C_4N_2:Kr$  deponowanej z CWRD ujawniło mnogość pasm w zakresie  $1800-2400\text{ cm}^{-1}$ , typowym dla drgań  $C\equiv C$  i  $C\equiv N$  (Rys. 147 i 148). Widmo to świadczy o wysokim stopniu przemiany cząsteczki macierzystej do produktów – najsilniejsze pasma  $C_4N_2$  (zakres  $2230-2250\text{ cm}^{-1}$ ) są bardzo słabe na tle pasm należących do wygenerowanych cząsteczek. Co ciekawe, znane izomery  $C_4N_2$  wcale nie są głównymi produktami rozładowania<sup>†††</sup>.

Liczne pasma absorpcji IR spośród widocznych na Rys. 147 i 148, w tym kilka intensywnych, nie otrzymały dotąd wiarygodnego przypisania, natomiast identyfikacje zamieszczone na tych rysunkach oraz w Tabeli 49 należy z reguły traktować jako wstępne. Szczególnie interesująca jest obecność pasm  $1939,1$  i  $2170,3\text{ cm}^{-1}$ , które przypuszczalnie można przypisać do anionu  $C_3N^-$ . Niewielkie różnice położenia tych pasm, w stosunku do opisanych w Rozdz. 3.1.2. (dla anionu otrzymanego na drodze CWRD z  $HC_3N$  [Kołos i wsp. 2008]), mogą być skutkiem bardzo bliskiego sąsiedztwa innych molekuł, a względna intensywność pasm jest w przybliżeniu zgodna z danymi zamieszczonymi w Tabeli 20. Zastanawia jednak brak dubletu w okolicach  $2170\text{ cm}^{-1}$ , tłumaczonego uprzednio rezonansem Fermiego  $\nu_1/4\nu_4$ ; prekursor  $HC_3N$  prowadził do dwóch pasm, wzajemnie odległych o  $5,4\text{ cm}^{-1}$ , ze stosunkiem intensywności  $1:0,73$  (w Kr). Średnia ważona tych dwóch pasm wypada przy  $2170,8\text{ cm}^{-1}$ , a więc bardzo blisko wartości obserwowanej w doświadczeniu z  $C_4N_2$  ( $2170,3\text{ cm}^{-1}$ ). Jeżeli obserwowane pasma rzeczywiście należą do anionu  $C_3N^-$ , dochodzi tu przypuszczalnie do wystarczającej zmiany częstotliwości modu  $\nu_4$  (wymuszonego otoczeniem), aby warunki zaistnienia rezonansu Fermiego zostały zniesione.

<sup>†††</sup> Widmo absorpcji IR ujawniło dość istotne zanieczyszczenie matrycy przez  $CO_2$  (wynikające z przechowywania pojemnika z  $C_4N_2$  w suchym lodzie). Rozpad  $CO_2$  w trakcie depozycji z rozładowaniem CWRD zaznacza się w widmie IR intensywnymi pasmami CO oraz produktów reakcji CO i O z fragmentami dysocjacji  $C_4N_2$ . Obecność  $CO_2$  w matrycy może również wpływać na zmniejszenie stężenia powstających anionów molekularnych, jak wynika m.in. z doświadczeń Dunkina [1998] oraz Johnsona i Albrechta [1965] prowadzonych w zestalonym węglowodorze, w  $77\text{ K}$ . Przy analizie widm luminescencji brane były również pod uwagę cząsteczki zawierające tlen.

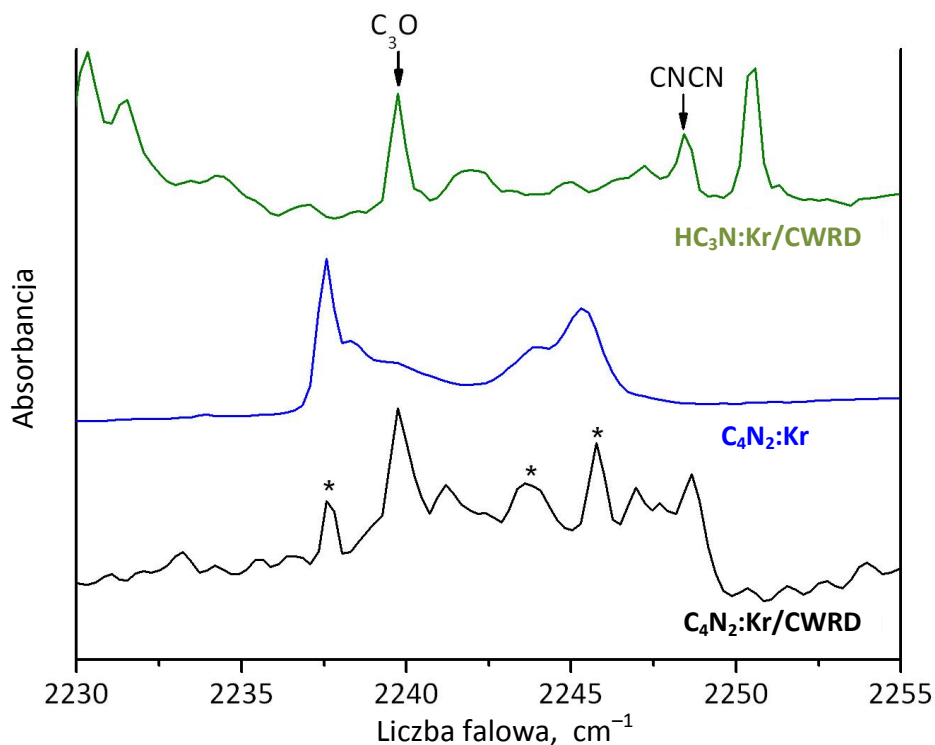
**Tabela 49. Identyfikacja pasm absorpcji IR zaobserwowanych w matrycy C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr/CWRD**

Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Przypisanie	Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>		Przypisanie
Eksperyment	Wart. literaturowa		Eksperyment	Wart. literaturowa	
1885,1	1892,2:N <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	NCCO	2201,7	2203,6:Ar <sup>10)</sup>	CNC <sub>3</sub> N
1911,9 lub 1912,9	1920,14:Ne <sup>2)</sup>	C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+2)</sup> lub CNCNC <sup>3)</sup>	2208,9	2215:Ne <sup>17)</sup>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
1911,9 lub 1912,9	1916,8:Ar <sup>3)</sup>	C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+2)</sup> lub CNCNC <sup>3)</sup>	2216,1	2217,2:N <sub>2</sub> <sup>18)</sup>	C(NCN) <sub>2</sub>
1921,5	1921,6:Kr <sup>4)</sup>	CNO	2219,5	2219:Ar <sup>5)</sup>	C <sub>3</sub> NCN
1924,2	1927:Ar <sup>5)</sup>	C <sub>3</sub> NCN	2221,7	2222,2:Ar <sup>3)</sup>	cyklo-C <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
1939,1	1940,3Kr <sup>6)</sup>	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	2237,6*	2237,6:Kr <sup>**</sup> 2239,5:Ar <sup>10)</sup>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2006,6	2008,1:Ar <sup>3)</sup>	CNCNC	2239,7*	2242,6:Kr <sup>**</sup> 2242,6:Ar <sup>19)</sup>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O
2019,9	2019:Kr <sup>7)</sup>	CN <sup>-</sup>	2243,6*	2243,8:Kr <sup>**</sup>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2042,3	2044,4:Ar <sup>8)</sup> , 2043,4:N <sub>2</sub> <sup>9)</sup> , 2044,8:Ar <sup>10)</sup> , 2045,1:Ne <sup>11)</sup>	CN CNC <sub>3</sub> N ONCO	2245,8*	2245,3:Kr <sup>**</sup>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2052,9	2054,2:Ar <sup>9)</sup> , 2053,7:Ar <sup>12)</sup> , 2060,8:Ne <sup>13)</sup>	CNCN	2241,2		C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2086,4	2086,0:Kr <sup>14)</sup> , 2087:Kr <sup>7)</sup>	NCCO C <sub>2</sub> NC <sup>-</sup>	2245,8		C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2112,5	2114,9:Ar <sup>10)</sup>	CNCCNC	2247,0		C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2135,8	2138,0:Ar <sup>15)</sup>	agregaty CO	2272,5		C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
2144,0, 2144,8, 2145,7, 2146,7	2148,8:Ar <sup>15)</sup>	monomery CO	2276,6	2275:Ar <sup>5)</sup>	C <sub>3</sub> NCN
2151,5	2153,3:Ar <sup>12)</sup> , 2160,2:Ne <sup>13)</sup>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2285,1	2287,1:Ar <sup>10)</sup>	CNC <sub>3</sub> N
2161,9	2163,0:Ar <sup>14)</sup>	CN <sub>2</sub> O	2296,6	2294,4:Ar <sup>12)</sup> , 2295:Ar <sup>9)</sup>	CNCN
2170,3	2168,5(100)Kr <sup>6)</sup> , 2173,9(73):Kr <sup>6)</sup>	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	2298,6	2298:Kr <sup>7)</sup>	C <sub>3</sub> N
2198,5	2200,6:Ar <sup>16)</sup>	OCNNCO	2340,5	2343:Ar <sup>20)</sup> , 2347:Ar <sup>20)</sup>	CO <sub>2</sub>

1) Schreiner i wsp. 2009; 2) Smith-Gicklhorn i wsp. 2002b; 3) Maier i wsp. 2003; 4) Petterson, i wsp. 1999; 5) Guennoun i wsp. 2003; 6) Kolos i wsp. 2008; 7) Khraitchev i wsp. 2006; 8) Smith i wsp. 1994a; 9) G.Maier i wsp. 1992; 10) Smith i wsp. 1993; 11) Wu i Lee 2005; 12) Stroh i wsp. 1989; 13) Jacox i Thompson 2007; 14) Maier i wsp. 1997; 15) Leroi i wsp. 1964; 16) Maier i wsp. 1996; 17) Smith-Gicklhorn i wsp. 2001; 18) Sato i wsp. 2003; 19) Brown i wsp. 1985; 20) Grim i d'Hendecourt 1986 (za Irvine i wsp. 1982).  
\* – doświadczenie bez CWRD; \*\* – doświadczenie z CWRD.

Obecność grupy słabych pasm w zakresie 2237,6 – 2272,5 cm<sup>-1</sup> przypisuje występowaniu różnych mikrootoczeń cząsteczki macierzystej (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). Nie jest jednak wykluczone, że niektóre z tych pasm mogą należeć do pasm zanieczyszczeń. Częstotliwości pasm cząsteczki macierzystej pochodzące z opisywanego doświadczenia CWRD są w granicach ±0,5 cm<sup>-1</sup> równe częstotliwościom zmierzonym dla referencyjnej próbki C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:Kr, zdeponowanej bez CWRD. W koincydencji z jednym z tych pasm (2239,7 cm<sup>-1</sup>) występować może absorpcja C<sub>3</sub>O, jak zaznaczono w Tabeli 49 oraz na Rysunkach 147 i 150. Pasma C<sub>3</sub>O

było wcześniej obserwowane w doświadczeniu  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$ , w którym pojawiło się również zauważalne zanieczyszczenie dwutlenkiem węgla.



**Rys. 150.** Porównanie widm absorpcji IR  $\text{C}_4\text{N}_2:\text{Kr}$ ,  $\text{C}_4\text{N}_2:\text{Kr}/\text{CWRD}$  i  $\text{HC}_3\text{N}:\text{Kr}/\text{CWRD}$ , w okolicach najintensywniejszych pasm  $\text{C}_4\text{N}_2$ ; \* - najbardziej prawdopodobne przypisanie pasm  $\text{C}_4\text{N}_2$  dla doświadczenia  $\text{C}_4\text{N}_2:\text{Kr}/\text{CWRD}$ .

Prawidłowość identyfikacji spektralnych zamieszczonych w Tabeli 49 będzie w planowanych doświadczeniach weryfikowana (tam gdzie to niezbędne) poprzez podstawienia izotopowe, a także poprzez pomiary w zakresie niższych liczb falowych ( $<1800 \text{ cm}^{-1}$ ). Komplementarnych danych dostarczą również pomiary widm Ramana.

## 4. Wnioski końcowe oraz perspektywy przyszłych badań

Niskotemperaturowa izolacja matrycowa sprzężona z absorpcyjną spektroskopią FTIR, a także z absorpcyjną i emisyjną spektroskopią elektronową, okazała się odpowiednią metodą badania dość egzotycznych, a zarazem reaktywnych związków chemicznych, jakimi są cząsteczki z szeroko rozumianej grupy cyjanoacetylenów, łącznie z izomerami, wolnymi rodnikami oraz jonami.

Zaobserwowane przeze mnie fotochemiczne przekształcanie cyjanoacetylenów w dłuższe cząsteczki łańcuchowe ma potencjalne znaczenie dla astrochemii, a ponadto wyznacza pewien kierunek poszukiwań: pojawiła się szansa poznania spektroskopii oscylacyjnej i elektronowej związków nieosiągalnych jak dotąd na drodze klasycznej preparatyki organicznej, np.  $\text{HC}_7\text{N}$ ,  $\text{C}_8\text{N}_2$ . Obecność, w tych samych doświadczeniach, także fragmentów molekularnych  $\text{C}_2$ ,  $\text{CN}$  lub  $\text{CH}$  jest spójna z postulowanymi mechanizmami syntezy większych cząsteczek. Te ostatnie powstają m. in. w czasie odprężania temperaturowego matrycy, poprzez sprzężanie mniejszych fragmentów.

Odkrycie właściwości luminescencyjnych, zwłaszcza fosforescencji, niektórych z badanych związków chemicznych, czyni elektronową spektroskopię emisyjną jedną z podstawowych metod ich badania – bardzo wygodną z uwagi na możliwość detekcji niewielkich stężeń.

Zbadałem właściwości absorpcyjne (w fazie gazowej oraz w matrycach niskotemperaturowych) oraz luminescencję elektronową  $\text{HC}_5\text{N}$  (ta ostatnia pojawia się jedynie w matrycach). Wykonane doświadczenia pozwoliły zidentyfikować wykryte przejścia absorpcyjne jako częściowo wzbronione  $A^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+$  i  $B^1\Delta - X^1\Sigma^+$ . Zaobserwowaną luminescencję należy przypisać przejściu ze stanu trypletowego (tj. fosforescencji)  $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ , na co wskazuje zarówno zmierzony czas życia emisji, jak i zgodność doświadczalnego odstępu singlet-tryplet z przewidywaniami teoretycznymi. Zastosowanie gazów matrycowych o zróżnicowanej polaryzowalności (Ar, Kr, Xe) pozwoliło na rozdzielanie pasm należących do dwóch systemów elektronowych badanej cząsteczki.

Detekcja widm rozproszenia Ramana cyjanodwuacetyleny w matrycach niskotemperaturowych, a w szczególności pasm o przewidywanej niewielkiej aktywności ramanowskiej, świadczy o wysokiej czułości zastosowanego układu pomiarowego. Oznacza to realne perspektywy wykorzystania spektroskopii Ramana do detekcji produktów fotolizy cyjanoacetylenów i/lub rozładowań CWRD. Będzie to atrakcyjne w kontekście poszukiwania produktów charakteryzujących się niskimi intensywnościami przejść absorpcyjnych w IR, zwłaszcza rodnika  $C_3N$ .

Fotoliza  $HC_5N$  ujawniła (poprzez spektroskopię FTIR) nieznaną przedtem cząsteczkę izomeryczną:  $HC_4NC$ ,  $HNC_5N$  oraz  $C_4(H)CN$ , a także anion  $C_5N^-$ . Identyfikacje te zostały potwierdzone w doświadczeniach z prekursorami  $^2HC_5N$ ,  $HC_4^{13}CN$  i  $HC_5^{15}N$ . Zarazem, część produktów fotolizy  $HC_5N$  pozostaje niezidentyfikowana, stanowiąc oczywisty cel dalszych badań.

Przeprowadzone pomiary fosforescencji  $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$   $C_4N_2$  w Ar, Kr i Xe pozwoliły na obserwację widma znacznie bogatszego w szczegóły niż opublikowane przez Smith i wsp. [1993], które ujawniało jedynie główną progresję wibronową. Zaobserwowałem również ciekawe zjawisko różnic we względnych intensywnościach odpowiadających sobie pasm drogach widmach absorpcji elektronowej oraz w widmach wzbudzenia fosforescencji – wskazujące przypuszczalnie na zróżnicowaną efektywność przejść międzysystemowych  $A \rightarrow a$  i  $B \rightarrow a$ . Na tle poczynionych obserwacji, konieczna wydaje się także reinterpretacja widma absorpcji elektronowej dokonana wcześniej przez Millera i Hannana [1958] oraz Fischera i wsp. [2003] (w przypadku tej cząsteczki, podobnie jak dla  $HC_5N$ , występuje nakładanie się pasm systemów  $A-X$  i  $B-X$ ).

Eksperyment z wymrażaniem mieszanki  $C_4N_2:Kr$  metodą CWRD ujawnił znaczną liczbę pasm emisji produktów w widmie luminescencji uzyskanej matrycy. Większość z nich wciąż wymaga identyfikacji. Również w przypadku tego doświadczenia zaobserwowałem powstawanie cząsteczek większych niż prekursor ( $C_5N_2$ ) i mniejszych (m.in.  $C_3N_2$  oraz jego izomery). Bogate widma absorpcji IR pozwoliły również na identyfikację wielu innych produktów. Prace te wymagają dalszych badań, które planuję skierować zwłaszcza na identyfikację cząsteczek wykazujących luminescencję. Uzyskane do tej pory wyniki pozwalają mieć nadzieję, że  $C_4N_2$  (w połączeniu z techniką CWRD) mógłby stanowić wydajne źródło rodnika  $C_3N$ .

Matryce z  $p-H_2$  pozwoliły na efektywną obserwację pasm absorpcji IR dimerów, trimerów, w warunkach niskotemperaturowej izolacji matrycowej – mimo skromnego stosunku sygnału do szumu.

Próby korelacji pasm absorpcji UV/Vis - pojawiających się w wyniku fotolizy ultrafioletem próżniowym (bądź w wyniku rozładowań CWRD) – z pasmami absorpcji IR nie przyniosły jak do tej pory ważniejszych rezultatów. Wynika stąd, że silnym oscylacyjnym przejściom absorpcyjnym towarzyszą, dla większości otrzymywanych produktów słabe przejścia elektronowe – i na odwrót: przejścia elektronowe o dużej sile oscylatora pojawiają się tu dla cząsteczek słabo pochłaniających podczerwień. Ważnym, otwartym problemem pozostaje więc np. poszukiwanie przejść elektronowych dla wykrytych w IR izomerów



cyjanoacetylenów. Dalszych badań wymaga również sprawa zaobserwowanego przeze mnie, trudnego do interpretacji, widma wzbudzenia emisji systemu Swana cząsteczki  $C_2$ .

Przeprowadzone obliczenia kwantowochemiczne po raz kolejny wykazały przydatność metody DFT do przewidywania właściwości spektroskopowych cząsteczek z rodziny cyjanoacetylenów. Wydatnie pomogły one przy identyfikacji pasm absorpcji IR, a także interpretacji struktury wibronowej widm luminescencji.

Większość zaprezentowanych w Rozprawie tematów badawczych zostało uwieńczonych konkludującymi wynikami, które w znacznej części zostały opublikowane. Dotyczy to w szczególności opisu:

- 1) fotochemicznego sprzęgania, w matrycach kriogenicznych, mniejszych łańcuchów cyjanoacetylenowych w większe [Crépin i wsp. 2011, Crépin i wsp. 2008];
- 2) izomeryzacji  $HC_5N$  [Coupeaud i wsp. 2007 oraz Coupeaud i wsp. 2008];
- 3) spektroskopii anionów  $C_3N^-$  i  $C_5N^-$  [Turowski i wsp. 2008 oraz Coupeaud i wsp. 2008];
- 4) elektronowej spektroskopii absorpcyjnej  $HC_5N$  [Turowski i wsp. 2010];
- 5) fosforescencji  $HC_5N$ ,  $C_4N_2$  i  $C_6N_2$  [odpowiednio: Turowski i wsp. 2010, Turowski i wsp. 2012a, Crépin i wsp. 2011];
- 6) rozproszenia Ramana  $HC_5N$  [Turowski i wsp. 2012b].

Inne, zainicjowane w toku tej pracy tematy, zachęcają do dalszych badań; dotyczy to np. analizy luminescencji oraz rozproszenia ramanowskiego produktów rozładowań elektrycznych z udziałem  $HC_3N$ ,  $HC_5N$  i  $C_4N_2$  – skierowanej na wykrycie nowych cząsteczek.

Odsłoniły się również dodatkowe wątki, spoza sfery zainteresowań astrochemii, zwłaszcza problem ewentualnych chemicznych połączeń cyjanodwuacetyleny z atomami gazów szlachetnych. Temat ten – który uznałem za wystarczająco ważny, aby zdobyć środki na jego realizację (projekt *Iuventus Plus 2010* MNiSW) i zająć się odpowiednimi badaniami już w trakcie redagowania tekstu niniejszej Rozprawy – zaowocował odkryciem cząsteczek  $HKrc_5N$  oraz  $HXec_5N$  [Turowski i wsp. 2012c].

Natomiast czysto astrochemicznym wątkiem, z pewnością zasługującym na podjęcie, jest przeniesienie spektroskopii i fotochemii opisanej w Rozprawie do środowiska nieinertnych matryc kriogenicznych, naśladujących lodowe otoczki ziaren pyłu międzygwiazdowego.



## 5. Dodatki

## 5.1. Spis rysunków

Rys. 1. Porównanie szerokości spektralnej międzygwiazdowej linii elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnej rodnika CH z szerokościami pasm rozmytych (DIB). (Dzięki uprzejmości prof. J. Krelowskiego, Centrum Astronomii UMK). .....	14
Rys. 2. Ewolucja lodowych otoczek na ziarnach pyłu międzygwiazdowego, prowadząca do syntezy nowych związków chemicznych. (Adapted with permission from [Modica i Palumbo 2010]. Copyright 2010 EDP Science).....	19
Rys. 3. Okolice centrum Galaktyki. Po lewej – obraz w zakresie bliskiej podczerwieni; po prawej – ten sam obszar w zakresie mikrofalowym. Zazaczyłem mgławicę <i>Sgr B2</i> , w której HC <sub>3</sub> N wykryty został po raz pierwszy. (Reprinted with permission from: 2MASS/UMass/IPAC-Caltech/ NASA/NSF and Naval Research Laboratory).....	20
Rys. 4. Saturn wraz z satelitą Tytanem, którego atmosfera zawiera cyjanoacetyleny. Tytan przedstawiony jest w różnych fazach; atmosferę widać szczególnie dobrze na lewej górnej wstawce. (Reprinted with permission from NASA/JPL-Caltech). .....	20
Rys. 5. Kometa Hale-Bopp, w atmosferze której zaobserwowano HC <sub>3</sub> N. (Reprinted with permission from Osservatorio Astronomico Del Col Drusciè). .....	20
Rys. 6. Galaktyka „Srebrnej Jednodolarówki” NGC 253, w której wykryto znaczące ilości cyjanoacetyleny. (Reprinted with permission from Star Shadows Remote Observatory). .....	20
Rys. 7. Cząsteczka cyjanoacetyleny (HC <sub>3</sub> N) – równowagowe długości wiązań (w angstromach) [Botschwina i wsp. 1993a] oraz cząstkowe ładunki [Platts i wsp. 1998]. .....	21
Rys. 8. Struktura krystaliczna HC <sub>3</sub> N w –25°C – zmodyfikowane rysunki z prac Uyemury i Maedy [1974] oraz Shallcrossa i Carpentera [1958] (Reproduced with permission of the International Union of Crystallography). .....	22
Rys. 9. Po lewej – pierwsze widmo absorpcji elektronowej cyjanoacetyleny, zarejestrowane na płytach fotograficznych (Reprinted from [Job i King 1966a]. Copyright (1966), with permission from Elsevier]; po prawej – widmo absorpcji elektronowej cyjanoacetyleny w zakresie ultrafioletu próżniowego (Reprinted with permission from [Connors i wsp. 1974]. Copyright 1974, American Institute of Physics). .....	23
Rys. 10. Absorpcja elektronowa cyjanoacetyleny w fazie gazowej (linia cienka) oraz w matrycy Ar (linia pogrubiona) [Kołós 2003]. Strzałkami zaznaczono długości fali laserów ekscimerowych ArF i KrF, wykorzystywanych do fotolizy związku.....	24
Rys. 11. Widmo wzbudzenia luminescencji z Rys. 12, które odpowiada widmu absorpcji HC <sub>3</sub> N (Rys. 10). Tlenek azotu stanowi zanieczyszczenie. (Reprinted from [Titarchuk i Halpern 2000] with permission from Elsevier). .....	26
Rys. 12. Widmo luminescencji (faza gazowa, temp. pokojowa) zarejestrowane po wzbudzeniu HC <sub>3</sub> N długością fali 224 nm, przypisane przez Titarchuk i Halperna [2000] rodnikowi C <sub>3</sub> N (Reprinted from [Titarchuk i Halpern 2000] with permission from Elsevier). .....	26
Rys. 13. Fluorescencja rodnika C <sub>3</sub> N uzyskanego podczas fotolizy HC <sub>3</sub> N w fazie gazowej [Hoshina i Endo 2007]. Po lewej – widma (a-c) uzyskane przez wzbudzenie różnych poziomów elektronowo-oscylacyjnych. Po prawej – uproszczony diagram zaobserwowanych przejść. (Reprinted with permission from [Hoshina i Endo 2007]. Copyright 2007, American Institute of Physics).....	26
Rys. 14. Przewidziane teoretycznie przez Silva i wsp. [2009] punkty stacjonarne oraz ścieżki reakcji dla cyjanoacetyleny w stanie podstawowym oraz położenie stanu wzbudzonego B <sup>1</sup> Δ (oznaczonego jako S <sub>2</sub> ) (Adapted with permission from [Silva i wsp. 2009]. Copyright (2009) American Chemical Society). .....	28
Rys. 15. Fosforescencja C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> w matrycy Ar zaobserwowana przez Smith i wsp. 1993. (Reprinted with permission from [Smith i wsp. 1993]. Copyright 1993, American Institute of Physics). .....	30
Rys. 16. Cząsteczki gościa wbudowane w różny sposób w sieć krystaliczną matrycy ( <i>gospodarza</i> ); po prawej – dimer cząsteczek gościa [Fausto i Maçôas 2008]. .....	31
Rys. 17. Schemat pierwszych badań fosforescencji w warunkach niskotemperaturowych (Rys. 17-20 opracowane zostały na podstawie ilustracji z monografii Dunkina [1998]). (Fig. 17-20 adapted with permission from [Dunkin 1998], Copyright 1998, Oxford University Press, Inc.). .....	32
Rys. 18. Przyrząd do pomiarów niskotemperaturowych umożliwiający regulację temperatury próbki.....	33
Rys. 19. Podstawowe rozwiązania konstrukcyjne kriostatów helowych. Strzałki wskazują kierunki przemieszczania się He w dwóch etapach pracy chłodziarki o cyklu zamkniętym. ....	34
Rys. 20. Jedno z pasm absorpcji IR cząsteczki SO <sub>2</sub> (a) w fazie gazowej, temp. pokojowa oraz (b) w matrycy N <sub>2</sub> , temp. 12 K.....	36

Rys. 21. Porównanie przybliżonych rozmiarów atomów gazów szlachetnych oraz cząsteczki N <sub>2</sub> , wraz z poglądowym zobrazowaniem wbudowywania atomów i cząsteczek w sieci krystaliczne gazów szlachetnych (na podstawie rysunków z monografii Meyera [1971]).....	37
Rys. 22. Schemat ideowy układów próżniowych wykorzystywanych do przygotowania i wymrażania mieszanin gazowych. ....	42
Rys. 23. Schemat osmiokątnej osłony kriostatu w jednej z możliwych konfiguracji – przystosowanej do fotolizy nadfioletem próżniowym. Depozycja matrycy była przeprowadzana na centralne okienko skrócone o 90° względem narysowanego położenia. W doświadczeniach nie wymagających równoległej detekcji UV/Vis i IR stosowana była zazwyczaj osłona czterokątna. Po prawej – zdjęcie kriostatu w konfiguracji bardzo zbliżonej do przedstawionej na schemacie.....	45
Rys. 24. Widmo transmitancji CsI wg danych <i>Janis Research Company Inc.</i> , USA.....	46
Rys. 25. Widmo transmitancji kwarcu (SiO <sub>2</sub> ) rekomendowanego do spektroskopii w obszarze ultrafioletu (jakość „UV”) oraz w obszarze widzialnym (jakość „Vis”), wg <i>Crystran Ltd.</i> .....	46
Rys. 26. Widmo transmitancji CaF <sub>2</sub> (grubość 3 mm), wg <i>Newport Corporation.</i> ....	47
Rys. 27. Schemat pomiarów widm absorpcji - realizowany przy użyciu spektrometrów Nicolet 170 SX (IR), Shimadzu UV-3100 (UV-Vis), Cary 17 (UV-Vis). ....	48
Rys. 28. Schemat rejestracji widm rozproszenia ramanowskiego próbek kriogenicznych .....	49
Rys. 29. Schemat układu pomiarowego wykorzystywanego w LPPM/CNRS (Francja) do rejestracji widm luminescencji wzbudzonej laserowo lub wzbudzonej rozładowaniem elektrycznym (kolor zielony). ....	49
Rys. 30. Schemat pomiaru widm wzbudzanych rozładowaniem elektrycznym (IChF PAN). ....	50
Rys. 31. Schemat układu pomiarowego spektrofluorymetru Edinburgh Instruments FS900CDT z rozszerzeniem FL900CDT do pomiarów czasów życia luminescencji. ....	51
Rys. 32. Widma emisji lamp mikrofalowych generujących kontinua spektralne (po lewej) oraz emisję wąskopasmową (po prawej), wg <i>Ophos Instruments, Inc.</i> .....	52
Rys. 33. Typowy rozkład promieniowania wysokociśnieniowej lampy Xe o wyładowaniu łukowym wg <i>Edinburgh Instruments.</i> ....	53
Rys. 34. Widmo absorpcji filtra wodnego (5-centymetrowa warstwa cieczy) z okienkami szklanymi. ....	53
Rys. 35. Po lewej – przekrój kriostatu ukazujący schemat jednej z implementacji techniki CWRD; po prawej – matryca HC <sub>3</sub> N:Kr na okienku z syntetycznego szafiru, luminezująca pod wpływem rozładowania elektrycznego w fazie gazowej. ....	54
Rys. 36. Widmo absorpcji IR <i>n</i> -merów HC <sub>3</sub> N (faza gazowa) w zakresie drgań rozciągających C–H [Yang i wsp. 1995]. Przypisanie pasm oznaczonych numerami - patrz Tabela 7. (Reprinted with permission from [Yang i wsp. 1995]. Copyright 1995, American Institute of Physics). ....	58
Rys. 37. Obliczone (MP2/aug-cc-pVTZ) antyrównoległa oraz liniowa struktura dimeru HC <sub>3</sub> N w fazie gazowej. Dimer liniowy jest stabilniejszy energetycznie o ok. 0,5 kcal/mol (patrz tekst). ....	59
Rys. 38. Absorpcja IR matryc HC <sub>3</sub> N: <i>p</i> -H <sub>2</sub> o typowym stężeniu (linia czarna) oraz w dużym rozcieńczeniu (linia niebieska) dla zakresu drgań rozciągających C≡C i C≡N.....	61
Rys. 39. Absorbancja matryc HC <sub>3</sub> N: <i>p</i> -H <sub>2</sub> o typowym stężeniu (linia czarna) oraz w dużym rozcieńczeniu (linia niebieska) dla zakresu drgań rozciągających C–H. ....	61
Rys. 40. Pierwotnie niezidentyfikowana emisja produktu fotolizy HC <sub>3</sub> N w matrycy Ar, wzbudzona promieniowaniem lampy D <sub>2</sub> . ....	65
Rys. 41. Przyrost najsilniejszego pasma luminescencji obserwowanego w trakcie fotolizy HC <sub>3</sub> N w matrycy Kr promieniowaniem 193 nm [Crépin i wsp. 2008]. ....	66
Rys. 42. Intensywna fosforescencja i stowarzyszona z nią fluorescencja – pojawiające się w wyniku fotolizy laserem ArF (193 nm) matryc HC <sub>3</sub> N:Kr – zidentyfikowane później jako pochodzące od C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (słabsze pasma fosforescencji uwydatnione zostały na Rys. 49). ....	67
Rys. 43. Widma fluorescencji i fosforescencji C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> rejestrowane przed i po odprężaniu temperaturowym fotolizowanej (193 nm) matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr. Zastosowane skale intensywności ułatwiają obserwację zachodzących zmian; fluorescencja była w rzeczywistości znacznie słabsza od fosforescencji. ....	68
Rys. 44. Widmo wzbudzenia fosforescencji produktu fotolizy HC <sub>3</sub> N w matrycy kryptonowej, uzyskane z użyciem monochromatyzowanego promieniowania lampy deuterowej [Crépin i wsp. 2008]. ....	68
Rys. 45. Przykład obrazowania intensywności fosforescencji produktów rozładowań CWRD w matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr, jako funkcji dwóch parametrów: długości fali emitowanego promieniowania oraz długości fali wzbudzającej emisję. Słabe	

pasma znajdujące się w pobliżu strzałek należą do wciąż niezidentyfikowanego luminoforu, pozostałe przypisano cząsteczce $C_6N_2$ .....	70
Rys. 46. Widmo absorpcji $C_6N_2$ w Ar (linia niebieska, Kołos 1999) oraz widmo wzbudzenia fosforescencji $C_6N_2$ uzyskane w wyniku fotolizy $HC_3N$ , bądź depozycji z CWRD, w matrycy Kr (linie czarne: ciągła – wzbudzenie laserem przestrajalnym, przerywana – wzbudzenie monochromatyzowanym promieniowaniem lampy $D_2$ ). Względne intensywności pasm widma wzbudzenia fosforescencji mogą się różnić od obserwowanych w widmie absorpcji, głównie ze względu na zmienną intensywność wzbudzającego promieniowania laserowego. ....	71
Rys. 47. Luminescencja $C_6N_2$ z matrycy $HC_3N:Kr$ deponowanych podczas rozładowania CWRD (linia czerwona, niniejsza praca) oraz z matrycy $C_6N_2:Ar$ poddanych fotolizie 193 nm (linia czarna, niepublikowane dane R. Kołosa). Widoczne są niewielkie przesunięcia matrycowe między Ar i Kr. Niezależnie od silnych pasm $C_6N_2$ , na górnym widmie widać pasma (niedyskutowanych tutaj) produktów fotolizy tego związku.....	72
Rys. 48. Wychylenia atomów w trakcie drgań $\nu_4 C_2N_2$ oraz $\nu_8 C_6N_2$ .....	74
Rys. 49. Fragment widma fosforescencji $C_6N_2$ w Kr wraz z przypisaniami spektralnymi. Skala odciętych podaje obniżenie liczby falowej względem pasma 0-0 (położonego przy $20\,895\text{ cm}^{-1}$ ). ....	77
Rys. 50. Jedna z konfiguracji sąsiadujących cząsteczek $HC_3N$ w matrycy Kr, która mogłaby promować fotolityczną syntezę $C_6N_2$ . Rozmiary zobrazowanych atomów odpowiadają, dla polepszenia przejrzystości rysunku, jedynie 20% odpowiednich promieni van der Waalsa; amarantowe punkty zaznaczają wakacje sieci krystalicznej Kr. Krawędź uwidocznionej komórki elementarnej ma długość $5,7\text{ \AA}$ . ....	79
Rys. 51. Alternatywna względem Rys. 50 konfiguracja sąsiadujących cząsteczek $HC_3N$ w matrycy Kr, wraz z hipotetyczną konfiguracją otrzymanej z nich cząsteczki $C_6N_2$ . Oznaczenia jak na Rys. 50. ....	79
Rys. 52. Zmiany intensywności pasm 0-0 fosforescencji $C_6N_2$ (kwadraty) oraz $HC_5N$ (okręgi) w trakcie fotolizy (193 nm) cyjanoacetyleny. Wstawka ilustruje ewolucję fosforescencji $C_6N_2$ w dłuższej skali czasu. Tworzeniu $HC_5N$ poświęcony jest Rozdział 3.2.1.3. (Reproduced from [Crepin i wsp. 2011] by permission of The Royal Society of Chemistry).....	80
Rys. 53. Widmo absorpcji IR cyjanoacetyleny w $p\text{-H}_2$ (na gorze) oraz widmo różnicowe obrazujące zmiany tej absorpcji w obrębie drgania C–H, wywołane fotolizą 193 nm (por. Rozdział 3.1, Rys. 39).....	82
Rys. 54. Mapa wzbudzenie-emisja dla produktów rozładowania CWRD w mieszaninie $HC_3N:Kr$ . Widoczne intensywne pasma $C_4N_2$ oraz $C_6N_2$ . Pomiar wykonany w ramach współpracy z LPPM CNRS. ....	83
Rys. 55. Widma fosforescencji $C_4N_2$ w Kr: linia czarna – czysty związek uzyskany na drodze syntezy organicznej ( $\lambda_{wzb} = 256$ i $266\text{ nm}$ ); linia czerwona – związek powstały w doświadczeniu z rozładowaniem CWRD przez mieszaninę gazową $HC_3N:Kr$ ( $\lambda_{wzb} = 252\text{ nm}$ ); linia niebieska – związek uzyskany na drodze fotolizy matrycy $HC_3N:Kr$ laserem 193 nm ( $\lambda_{wzb} = 270\text{ nm}$ , niepublikowane pomiary Crépin i Kołosa). ....	84
Rys. 56. Widmo wzbudzenia fosforescencji (w zestalonym Kr) cząsteczek $C_4N_2$ wygenerowanych w rozładowaniach CWRD z mieszaniny $HC_3N:Kr$ (czerwona linia) oraz widmo absorpcji (w Kr) czystego związku otrzymanego na drodze syntezy preparatywnej. Liczby wskazują przesunięcia wybranych pasm widma wzbudzenia fosforescencji względem odpowiadających im pasm absorpcji UV czystego związku. ....	85
Rys. 57. Jedno z pasm fosforescencji $HC_5N$ , obserwowane w matrycach $HC_3N:Kr$ deponowanych z CWRD. Widoczne są również bardziej intensywne pasma innych produktów rozładowań: $C_4N_2$ oraz $C_6N_2$ . ....	87
Rys. 58. Fosforescencja $HC_5N$ powstałego podczas depozycji CWRD mieszaniny ( $HC_3^{14}N+HC_3^{15}N$ ):Kr (linia czarna) oraz fosforescencja matrycy Kr zawierającej wyłącznie $HC_5N$ (linia czerwona); gwiazdkami oznaczono pasma innych produktów powstających w wyniku rozładowań CWRD. Długość fali wzbudzenia: ok. 283 nm. ....	88
Rys. 59. Fosforescencja $HC_5N$ powstałego w trakcie rozładowań CWRD w $HC_3N:Kr$ . Linia czarna – mieszanina 1:1 prekursorów $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$ ; linia czerwona – prekursor $HC_3^{14}N$ . Przypisanie pasm dokonano na podstawie analizy luminescencji $HC_5N$ zamieszczonej w Rozdziale 3.3.1.2. ....	88
Rys. 60. Widma wzbudzenia $HC_5N$ w matrycach kryptonowych, linia czarna: czysty $HC_5N$ (naturalny skład izotopowy) w Kr, linie kolorowe: wąskopasmowe wzbudzenie dla czterech najbardziej intensywnych pasm z Rys. 59 (przejścia $2^0_1 2^0_3$ , $2^0_2$ , $3^0_1 5^0_2$ , $2^0_1 5^0_2$ ), odpowiadających izotopologom $HC_5^{14}N$ i $HC_5^{15}N$ – utworzonym w doświadczeniu $HC_3N:Kr/CWRD$ . ....	89
Rys. 61. Emisja z fotolizowanych (193 nm) matrycy $HC_3N:p\text{-H}_2$ wstępnie przypisana do $HC_5N$ (strzałki). Gwiazdki wskazują pasma pochodzące od tła laboratoryjnego; pozostałe obserwowane pasma nie uzyskały dotąd wiarygodnego przypisania.....	90
Rys. 62. Luminescencja zarejestrowana przy wzbudzeniu laserem 220,8 nm matrycy $HC_3N:Kr/CWRD$ , odprężonej temperaturowo w 35 K (produkty $C_2$ , $C_2N_2$ i $C_8N_2$ opisane są w kolejnych podrozdziałach). ....	93
Rys. 63. Luminescencja matrycy $HC_3N:Kr/CWRD$ po odprężeniu temperaturowym w 35 K. ....	95
Rys. 64. Widmo emisji $C_8N_2$ ( $\lambda_{wzb} = 232,9\text{ nm}$ ) w matrycy ( $HC_3^{14}N+HC_3^{15}N$ ):Kr (1:1:500) deponowanej z CWRD. Wskazano pasma progresji wibronowej $C_6N_2$ , które również ulegają w tych warunkach niewielkiemu wzbudzeniu. ....	95

Rys. 65. Widmo selektywnie wzbudzonej luminescencji matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr deponowanej techniką CWRD – przed odprężeniem temperaturowym (linia czarna) oraz po odprężeniu (linia czerwona).....	96
Rys. 66. Mapa wzbudzenie/detekcja dla podwojonego pasma ( $2^0_2/4^0_4$ – patrz tekst) C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (eksperyment HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N:HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N:Kr/CWRD), w dwóch skalach intensywności. Ostre linie we wzbudzeniu, objawiające się tu jako poziome pasma, są artefaktami wynikającymi z rozkładu intensywności promieniowania lasera.....	96
Rys. 67. Jedno z pasm należących do głównej progresji C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> , obserwowanych w fosforescencji matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr deponowanej techniką CWRD. Linia czarna: prekursor HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N; linia czerwona: mieszanina 1:1 prekursorów HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N i HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N.....	97
Rys. 68. Porównanie fragmentów widma fosforescencji przypisanego C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> , odpowiadających zakresom: pomiędzy pierwszym a drugim pasmem głównej progresji wibronowej (czarne, dolne) oraz pomiędzy drugim a trzecim pasmem głównej progresji wibronowej (czerwone, górne). Linia przerywaną wyróżniono jedno z pasm głównej progresji C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (widoczny jest tu tryplet odpowiadający izotopologom <sup>14</sup> N- <sup>14</sup> N, <sup>14</sup> N- <sup>15</sup> N oraz <sup>15</sup> N- <sup>15</sup> N).....	97
Rys. 69. Położenie pasma 0-0 fosforescencji <i>a-X</i> w funkcji liczby elektronów walencyjnych (lub liczby atomów węgla) dla szeregów homologicznych HC <sub><i>n</i></sub> N (okręgi) oraz C <sub><i>n</i></sub> N <sub>2</sub> (kwadraty). Punkt <i>n</i> = 3 odpowiada anionowi C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> , izoelektronowemu z niefosforyzującą cząsteczką HC <sub>3</sub> N.....	100
Rys. 70. Ewolucja czasowa luminescencji C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> wzbudzonej fotolizującym promieniowaniem 193 nm w matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics). ..	103
Rys. 71. Ewolucja czasowa luminescencji C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> (linia czarna) oraz, dla porównania, C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (linia czerwona), obserwowanych w maksimach najbardziej intensywnych pasm obu produktów, podczas fotolizy HC <sub>3</sub> N (laser 193 nm, impulsy ok. 10 mJ/cm <sup>2</sup> , częstość repetycji 10 Hz) w zestalonym Kr. Liniami przerywanymi zaznaczono dopasowane krzywe kinetyczne. Omówienie kinetyki narastania fosforescencji C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> zamieszczono w Rozdziale 3.1.1.1. ....	104
Rys. 72. Luminescencja anionu C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> w matrycach Ar i Kr. Pasma C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> oznaczono gwiazdką. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics). ....	104
Rys. 73. Schematycznie przedstawione przejścia absorpcji IR anionu C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> oraz jego fosforescencji UV/Vis. ....	105
Rys. 74. Widmo fosforescencji C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> zarejestrowane podczas fotolizy matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr laserem 193 nm (LPPM CNRS, Francja) oraz w trakcie wymrażania mieszaniny HC <sub>3</sub> N:Kr z rozładowaniem CWRD (ICHF PAN). Dokładne pozycje zinterpretowanych pasm znajdują się w Tabeli 21. * - linia kalibracyjna Hg, trójkąty – pasma innych cząsteczek: C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (395 nm) i HC <sub>5</sub> N (426 nm). (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2008]. Copyright 2008, American Institute of Physics). ....	107
Rys. 75. Mapa wzbudzenia fosforescencji C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> . Panele różnią się skalą intensywności; po lewej stronie uwidocznione są pasma silne, po prawej widać pasma słabe. ....	110
Rys. 76. Widmo wzbudzenia fosforescencji C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> w matrycy Kr. Widoczne w widmie wąskie „linie” są artefaktami wynikającymi z niestabilnej pracy przestrajalnego lasera wzbudzającego. ....	110
Rys. 77. Pasma absorpcji $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ rodnika CN w matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr deponowanej z rozładowaniem CWRD. ....	112
Rys. 78. Pasma przypisane fluorescencji CN $B^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ (obserwowanej dla drugiego rzędu siatki monochromatora) przed (linia czarna) i po (linia czerwona) odprężeniu temperaturowym; wzbudzenie przy 388 nm. ....	112
Rys. 79. Zanik pasma, wstępnie przypisanego do fluorescencji CN, wraz z podnoszeniem temperatury matrycy (po lewej) oraz jego powtórne pojawienie się podczas obniżania temperatury (po prawej). Wzbudzenie dł. fali 388 nm. W okolicach 790 nm widoczne ślady pasma innej cząsteczki (patrz przypis dolny). ....	113
Rys. 80. Fosforescencja C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> zarejestrowana przez Changa i Lee [1987] podczas podnoszenia temperatury matrycy argonowej zawierającej spulapkowane produkty rozładowania mikrofalowego przez mieszaninę N <sub>2</sub> /CO/Ar. (Reprinted from [Chang i Lee 1987], Copyright 1987, with permission from Elsevier). ....	114
Rys. 81. Luminescencja C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> pojawiająca się w trakcie temperaturowego odprężania matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych CWRD. ....	115
Rys. 82. Fosforescencja C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> w matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych CWRD: przed odprężeniem temperaturowym (linia czarna) oraz po odprężeniu (linia czerwona). ....	115
Rys. 83. Widma wzbudzenia pasm fosforescencji C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> promieniowaniem laserowym 324,4 nm (linia niebieska) oraz 350,7 nm (linia czarna). Linia czerwona odzwierciedla zmienną intensywność promieniowania wzbudzającego; * - pasmo anionu C <sub>3</sub> N <sup>-</sup> .....	116
Rys. 84. Widmo absorpcji gazowego C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> zarejestrowane przez Halperna i Huanga [1997]. (Reprinted from [Halpern i Huang 1997], Copyright 1997, with permission from Elsevier). ....	116
Rys. 85. Fosforescencja C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> powstałego w wyniku fotolizy (193 nm) HC <sub>3</sub> N w zestalonym parawodorze. Oznaczone pasma należą do progresji modu rozciągającego C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (patrz Tabela 17). ....	117
Rys. 86. Mapa wzbudzenie-fluorescencja – widoczne pasma pochodzą od rodnika CH wytworzonego z HC <sub>3</sub> N metodą CWRD, matryca Kr, T = 10 K. ....	118

Rys. 87. Po lewej widmo fluorescencji w zestalonym Kr ( $\lambda_{wzb}=388$ nm) dla rodników CH otrzymanych z CH <sub>4</sub> na drodze rozładowań elektrycznych [Burroughs i Heaven 2000]; (a) widmo po depozycji, (b) widmo po dodatkowej fotolizie promieniowaniem 193 nm. Po prawej widma fluorescencji CH otrzymane metodą CWRD z HC <sub>3</sub> N w matrycy Kr: $\lambda_{wzb}=388$ nm (linia czarna) oraz $\lambda_{wzb}=393,5$ nm (linia czerwona). (Adapted with permission from [Burroughs i Heaven 2000]. Copyright (2000), American Chemical Society).	119
Rys. 88. Widma wzbudzenia fluorescencji B-X (0,0) rodnika CH: po lewej - otrzymanego z CH <sub>4</sub> , izolowanego w Kr przez Burroughs i Heavena [2000]; po prawej - powstałego z HC <sub>3</sub> N:Kr metodą CWRD. Linia kropkowana – krzywa intensywności lasera wzbudzającego. [Adapted with permission from [Burroughs i Heaven 2000]. Copyright (2000), American Chemical Society].	119
Rys. 89. Porównanie fluorescencji $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ C <sub>2</sub> obserwowanej w matrycy Kr przy wzbudzeniu 250 nm (dolne widmo) oraz widma poświaty towarzyszącej depozycji HC <sub>3</sub> N:Kr metodą CWRD (linia czerwona, u góry; strzałkami zaznaczono pasma C <sub>2</sub> ).	120
Rys. 90. Mapa wzbudzenie-emisja dla matrycy Kr:HC <sub>3</sub> N zdeponowanej metodą CWRD. Ten sam zakres spektralny zobrazowano w dwóch skalach intensywności dla ujawnienia większej liczby szczegółów. Widoczne dwa wąskie pasma fluorescencji C <sub>2</sub> oraz szerokie pasma innej, prawdopodobnie cząsteczki C <sub>2</sub> H.	121
Rys. 91. Porównanie widma absorpcji matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej techniką CWRD oraz widma wzbudzenia fluorescencji C <sub>2</sub> . * – słabe pasmo C <sub>2</sub> występujące w bezpośrednim sąsiedztwie silniejszego pasma innego indywiduum (por. Rys. 90, ok. 471 nm); ** – pasmo absorpcji nienależące do C <sub>2</sub> .	121
Rys. 92. Linia czarna zaznaczono widmo absorpcji matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr po depozycji z CWRD. Liniami kolorowymi zaznaczono przyrosty absorpcji w wyniku naświetlania promieniowaniem ciągłym (niebieska) $\lambda > 320$ nm oraz odprężenia temperaturowego matrycy (czerwona).	122
Rys. 93. Diagram przedstawiający przejścia absorpcyjne i emisyjne C <sub>2</sub> (w fazie gazowej) (na podstawie rysunku Tanabashi i wsp. [2007]). Kolorem czerwonym zaznaczono rozważane przejścia.	123
Rys. 94. Fosforescencja $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ cząsteczki C <sub>3</sub> w stałym Ne wzbudzona promieniowaniem 410,25 nm (maksimum absorpcji pasma A(0,0,0)-X) obserwowana przez Čermák i wsp. [1998]. (Reprinted with permission from [Čermák i wsp. 1998]. Copyright 1998, American Institute of Physics).	124
Rys. 95. Widmo emisji (kolor czarny) przypisane cząsteczce C <sub>3</sub> , zarejestrowane w matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr/CWRD przy wzbudzeniu długością fali 407,0 nm. Kolorem czerwonym oznaczono widmo zmierzone (w tych samych warunkach wzbudzenia) po termicznym odprężeniu matrycy.	125
Rys. 96. Schemat układu do pomiarów korelacji absorpcji UV-Vis z absorpcją IR. Kriostat przedstawiono w konfiguracji do eksperymentów typu CWRD.	126
Rys. 97. Absorbancja matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowysyblania (linia niebieska) i odprężania temperaturowego w 40 K (linia czerwona). Dolne widmo absorbancji ma ograniczony zakres spektralny, ze względu na brak odpowiedniego widma referencyjnego w obszarze 215-222,4 nm.	127
Rys. 98. Absorbancja matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowysyblania (linia niebieska) i odprężania temperaturowego w 40 K (linia czerwona); strzałki pionowe oznaczają domniemane pasma C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> – por. Rys. 46.	127
Rys. 99. Absorbancja matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr zdeponowanej z CWRD (linia czarna) oraz widma różnicowe przedstawiające zmianę absorbancji tej próbki w wyniku kolejno następujących: fotowysyblania (linia niebieska) i odprężania temperaturowego w 40 K (linia czerwona).	128
Fig. 100. Absorbancja IR matrycy HC <sub>3</sub> N:Kr/CWRD po depozycji (linia czarna), efekt fotowysyblania (widmo różnicowe, linia niebieska) i efekt odprężania temperaturowego (widmo różnicowe, linia czerwona).	129
Rys. 101. Widma gazowych próbek HC <sub>5</sub> N oraz DC <sub>5</sub> N, zmierzone przez Bénilana i wsp. [2007] w zakresie 350-3500 cm <sup>-1</sup> z rozdzielczością 0,5 cm <sup>-1</sup> , T = 295 K. (Reprinted from [Bénilan i wsp. 2007], Copyright 2007, with permission from Elsevier).	131
Rys. 102. Widma absorpcji IR HC <sub>5</sub> N w matrycy Ar (10 K): (a) naturalny skład izotopowy; (b) próbka wzbogacona w deuter (ok. 15% molowych <sup>2</sup> H). (Reprinted with permission from [Coupeaud i wsp. 2007]. Copyright 2007, American Institute of Physics).	131
Rys. 103. Fragment widma absorpcji IR HC <sub>5</sub> N w Ar, Kr i Xe. W widmie w Xe wyraźnie widoczne pasma agregatów HC <sub>5</sub> N; * - prawdopodobnie pasma mikrootoczeń; ** - pasmo niezidentyfikowane.	133
Rys. 104. Fragment widma absorpcji IR izotopologów HC <sub>5</sub> N w matrycy Ar.	134
Rys. 105. Oscylacyjne widmo Ramana HC <sub>5</sub> N – wzbudzenie laserem HeNe (632 nm) oraz (fragment widma powyżej 3216 cm <sup>-1</sup> ) laserem Ar <sup>+</sup> (514 nm).	136
Rys. 106. Widma absorpcji HC <sub>5</sub> N w zakresie średniego UV dla fazy gazowej oraz matrycy argonowej. Najintensywniejsze pasma należą do przejść $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Powiększone fragmenty pozwalają zaobserwować różnice	



- między fazą gazową (obecność pasm „gorących”) i środowiskiem matrycowym (wzmocnienie przejść  $A^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$  – patrz tekst). (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).  
.....138
- Rys. 107. Widmo absorpcji gazowego  $\text{HC}_5\text{N}$  w zakresie dalekiego (na niebiesko; Fray i wsp. [2010]) i średniego (na czerwono; Coupeaud i wsp. [2007]) UV; dane w zakresie 200-300 nm uzyskane w toku niniejszej pracy (rysunek zaczerpnięty z Fray i wsp. [2010]). (Copyright 2010, American Geophysical Union).  
.....139
- Rys. 108. Widma wzbudzenia fosforescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  w Ar, Kr i Xe – obserwowanej odpowiednio przy 424,7 nm, 425,9 nm oraz 430,3 nm. Skala intensywności znormalizowana w każdym z widm do najsilniejszego pasma. Pasma najbardziej intensywne należą do systemu  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  (por. Rys. 106). Liniami czerwonymi zaznaczono powiększone fragmenty widm, uwytłumiające słabe przejścia  $A^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ . (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).  
.....140
- Rys. 109. Drgania normalne  $\text{HC}_5\text{N}$  przewidziane metodą DFT (odpowiadające im częstotliwości zamieszczono w Tabeli 27). Pogrubione, kreskowane oraz kropkowane strzałki odpowiadają wektorom wychylenia odpowiednio dla stanów:  $X$ ,  $A$  oraz  $B$ . Dla lepszej czytelności nie ukazano wektorów drgań rozciągających dla stanu  $A$ , które, w granicach dokładności rysunku, są identyczne jak dla  $B$ . Numeracja odpowiada malejącym częstotliwościom drgań w stanie podstawowym. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).  
.....144
- Rys. 110. Powiększone (w skali intensywności) fragmenty widm wzbudzenia fosforescencji  $\text{HC}_5\text{N}$  z Rys. 108. Oś pozioma, górna i dolna, prezentują odpowiednio liczby falowe mierzone względem obserwowanego pasma  $0^0_0 A \leftarrow X$  i hipotetycznego położenia  $0^0_0 B \leftarrow X$ . Widma zarejestrowane w Ar i w Kr są wzajemnie przesunięte w ten sposób, aby nakładały się ustalone dla nich położenia  $0^0_0 B \leftarrow X$  (linia przerywana) – widoczne jest wówczas niewielkie przesunięcie (czerwona linia przerywana) pasm  $0^0_0 A \leftarrow X$  wykrytych w Ar i Kr. Wszystkie pasma wyróżnione gwiazdkami (\*) należą do  $A \leftarrow X$ ; dla dolnego widma wskazano dwie progresje wibronowe tego systemu. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).  
.....145
- Rys. 111. Widma fosforescencji  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  cyjanodwuacetyleny w Ar, Kr i Xe, wzbudzonej w maksimum absorpcji pasma  $8^1_0$  systemu  $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Oś górna wskazuje liczbę falową mierzoną względem przejścia  $0-0$ , czyli niewzbudzonego oscylacyjnie (widma rozmieszczono w ten sposób, aby ich pasma  $0-0$  się pokrywały). Powiększone fragmenty (kolor czerwony) ilustrują istotne różnice pomiędzy matrycami Ar i Kr. (Reprinted with permission from [Turowski i wsp. 2010]. Copyright 2010, American Institute of Physics).  
.....148
- Rys. 112. Najtrwalsze, wg obliczeń CCSD(T)/cc-pVTZ Gronowskiego i Kołosa [2006], izomery strukturalne cyjanodwuacetyleny. Liczby umieszczone obok cyfr 1-7 (wyróżniających poszczególne cząsteczki) podają energię (kcal/mol) względem izomeru 1, skorygowaną o energię drgań zerowych. (Reprinted from [Gronowski i Kołosa 2006], Copyright 2006, with permission from Elsevier).  
.....153
- Rys. 113. Fragment widma absorpcji IR  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  przed (linia czarna) i po (linia czerwona) 3h fotolizy lampą emitującą promieniowanie 130-160 nm. Nieskompensowane linie powietrza oznaczono gwiazdkami. Numeracja produktów fotolizy zgodna Rys. 112.  
.....154
- Rys. 114. Widma absorpcji IR fotolizowanych matryc argonowych domieszkowanych  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$  lub  $\text{HC}_5^{15}\text{N}$ . Naświetlanie lampą Kr(130-160) w trakcie depozycji matrycy. Numeracja produktów fotolizy zgodna Rys. 112.  
.....155
- Rys. 115. Geometria stanu przejściowego (punktu siodłowego) pomiędzy minimami energii potencjalnej  $\text{HC}_5\text{N}$  i  $\text{HC}_4\text{NC}$  uzyskana za pomocą MP4(SDQ)/cc-pVTZ. Długości wiązań w angstromach, strzałki obrazują wektory przesunięcia dla modu urojonego. (Reprinted with permission from (Coupeaud i wsp. 2007). Copyright 2007, American Institute of Physics).  
.....158
- Rys. 116. Odprężanie matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  poddanej wcześniej naświetlaniu dalekim UV (lampa Kr 120 nm, działająca w trakcie depozycji mieszanki gazowej): widmo po depozycji z fotolizą (kolor czarny) oraz widmo różnicowe (kolor czerwony) obrazujące efekt podniesienia temperatury matrycy do 30 K (ok. 10 min) i ponownego ochłodzenia do 15 K.  
.....159
- Rys. 117. Widma absorpcji elektronowej mieszaniny cyjanoacetylenów w heptanie, rozdzielanej metodą HPLC, uzyskane przez Cataldo [2006] – od lewej kolejno widma przypisywane  $\text{HC}_7\text{N}$ ,  $\text{HC}_9\text{N}$ ,  $\text{HC}_{11}\text{N}$ ,  $\text{HC}_{13}\text{N}$ . (Reprinted with permission from [Cataldo 2006]. Copyright 2006, Cambridge University Press).  
.....165
- Rys. 118. Tworzenie  $\text{HC}_5\text{N}$  w matrycach  $\text{HC}_3\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Kr}$  (2:1:1000) poddanych fotolizie laserem 193 nm. Detekcja luminescencji w zakresie czasowym 10 $\mu\text{s}$ -80ms po impulsie laserowym.  
.....166
- Rys. 119. Widma luminescencji (detekcja w zakresie czasowym 10  $\mu\text{s}$  – 80 ms po wzbudzającym impulsie laserowym 193 nm) uzyskane w wyniku fotolizy 193 nm i odprężenia temperaturowego dla matryc  $\text{HC}_5\text{N}:\text{Ar}$  (u góry, linia niebieska) oraz  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$  (u dołu; linii czerwonej odpowiada widmo zarejestrowane z ok. 2-krotnie szerszymi szczelinami monochromatora niż linii czarnej);  $\text{N}$  – pasmo niezidentyfikowane (patrz Rozdz. 3.3.3.6., Rys. 125 i 126), \* – pasma  $\text{HC}_5\text{N}$ , które nie były obserwowane przy pomocy spektrofluorometru (por. Tabela 31).  
.....167
- Rys. 120. Widmo absorpcji IR matrycy  $\text{HC}_5\text{N}:\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$  (1:1:500) po fotolizie 193 nm i odprężeniu temperaturowym. Słaba absorpcja oznaczona jako „ $\text{HC}_7\text{N}$ ” odpowiada przypuszczalnie modowi  $\nu_3$  tej cząsteczki. Zaznaczono ponadto

pasma izolowanych cząsteczek HC <sub>5</sub> N i C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (M), a także, w oparciu o ustalenia Couturier-Tamburelli i wsp. [2009], pasma kompleksów homomolekularnych HC <sub>5</sub> N i C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (C) oraz kompleksów mieszanych HC <sub>5</sub> N:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (C*). .....	168
Rys. 121. Widmo absorpcji IR matrycy HC <sub>5</sub> N:Ar CWRD. Numeracja izomerów HC <sub>5</sub> N zgodna Rys. 112.....	171
Rys. 122. Fosforescencja $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ cząsteczki C <sub>3</sub> otrzymanej w zestalonym Ar metodą CWRD z prekursora HC <sub>5</sub> N (por. Rys. 124b); pozostałe pasma widoczne na reprodukowanym fragmencie widma pozostają niezidentyfikowane....	172
Rys. 123. Elektronowe widma C <sub>3</sub> zarejestrowane przez Weltnera i McLeoda [1964] w matrycy neonowej: a) absorpcja, b) fosforescencja $a^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (niższe energie) oraz fluorescencja $A^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (wyższe energie). (Reprinted with permission from [Weltner i McLeod 1964]. Copyright 1964, American Institute of Physics). .....	172
Rys. 124. Widmo absorpcji matrycy HC <sub>5</sub> N:Ar zdeponowanej w trakcie rozładowań elektrycznych (CWRD). Pasma nieoznaczone pozostają niezidentyfikowane. Uskok w okolicach 360 nm jest artefaktem aparaturowym związanym ze zmianą źródła promieniowania spektrofotometru. Słabe pasmo „?” zostało również znalezione w widmie wzbudzenia luminescencji (Rys. 125a). .....	173
Rys. 125. Dwuwymiarowe widmo typu „emisja-wzbudzenie” dla matrycy HC <sub>5</sub> N:Ar zdeponowanej techniką CWRD... 174	
Rys. 126. Luminescencja z odstępem wibronowym 2155 cm <sup>-1</sup> wstępnie przypisana do CNC <sub>5</sub> N, obserwowana w matrycy HC <sub>5</sub> N:Ar zdeponowanej z rozładowaniami elektrycznymi CWRD. Dwie krzywe odpowiadają widmom rejestrowanym dla różnych długości fal promieniowania wzbudzającego .....	176
Rys. 127. Widmo luminescencji matrycy HC <sub>5</sub> N:Ar bez fotolizy (zarejestrowane przy pomocy spektrofluorymetru), zestawione z widmem próbki poddanej fotolizie laserowej 193 nm oraz odprężeniu temperaturowemu. N – pasma wstępnie przypisane CNC <sub>5</sub> N, pojawiające się po odprężeniu temperaturowym (obserwowane również w innych doświadczeniach; patrz Rys. 118 i Rys. 126), * – pasmo niezidentyfikowane. Pozostałe pasma zostały przypisane cząsteczce macierzystej. ....	176
Rys. 128. Widma absorpcji elektronowej C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> . Po lewej [Connors i wsp. 1974]: system $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ w fazie gazowej. Po prawej [Miller i Hannan 1958]: widma w izo-oktanie (a) oraz w fazie gazowej (b); widoczny system $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ w okolicach 2800 Å oraz znacznie bardziej intensywny $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$ , rozpoczynający się w okolicach 2680 Å. (Reprinted with permission from [Connors i wsp. 1974]. Copyright 1974, American Institute of Physics and from (Miller i Hannan 1958), Copyright 1958, with permission from Elsevier]. .....	180
Rys. 129. Widmo absorpcji elektronowej gazowego C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> [Kołos i wsp. 1991], widoczny system $B^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$ oraz (rozpoczynające się w okolicach 190 nm) w pełni dozwolone przejścia systemu $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ . (Reprinted from [Kołos i wsp. 1991], Copyright 1991, with permission from Elsevier). .....	181
Rys. 130. Widmo absorpcji elektronowej systemu $A^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ wraz z przypisaniem zaproponowanym przez Fischera i wsp. [2003]; x – pasmo o niepewnym pochodzeniu, przesunięte o +340 cm <sup>-1</sup> względem spodziewanej pozycji przejścia 0-0. (Reprinted with permission from [Fischer i wsp. 2003]. Copyright (2003) American Chemical Society). .....	181
Rys. 131. Fosforescencja C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> w matrycy Kr wzbudzona monochromatyzowanym promieniowaniem lampy Xe. Dla uwydatnienia słabych pasm, linią niebieską zaprezentowano to samo widmo w rozciągniętej skali intensywności (×10). Umieszczono również przypisania spektralne wybranych pasm (pełne dane zawarte są w Tabeli 44). Wzbudzenie realizowane było dla kolejnych fragmentów widma (od lewej) przy $\lambda_{wzb} = 256, 266, 238,6$ oraz 267 nm. ....	183
Rys. 132. Fosforescencja C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> w stałym Ar, Kr i Xe (15 K). .....	184
Rys. 133. Fosforescencja C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> w Ar, Kr i Xe w 15 K; skala odciętych podaje obniżenie liczby falowej względem przejścia 0-0 systemu B-X, położonego odpowiednio przy 25 659 cm <sup>-1</sup> w Ar, 25 315 cm <sup>-1</sup> w Kr i 25 207 cm <sup>-1</sup> w Xe. ...	187
Rys. 134. Widmo wzbudzenia fosforescencji (linia niebieska) oraz widmo absorpcji (linia czarna) C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :Kr. ....	188
Rys. 135. Widma wzbudzenia fosforescencji C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> w Ar, Kr i Xe w 15 K. Zaznaczone fragmenty widm pojawiają się na Rys. 136; strzałkami zaznaczono przejście 6 <sup>1</sup> <sub>0</sub> B-X, do którego odnosi się skala na Rys. 136. ....	189
Rys. 136. Zmodyfikowane widma wzbudzenia fosforescencji z Rys. 135. Dla każdego z widm początek skali odpowiada najintensywniejszemu przejściu systemu A-X, czyli 6 <sup>1</sup> <sub>0</sub> . Linia tła została skorygowana dla uwidocznienia rzeczywistego maksimum pasma A-X 1 <sup>1</sup> <sub>0</sub> 7 <sup>1</sup> <sub>0</sub> . .....	190
Rys. 137. Widma wzbudzenia fosforescencji C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :Kr w obrębie słabych pasm A-X; linia czarna – wzbudzenie monochromatyzowanym promieniowaniem lampy Xe, linia czerwona – wzbudzenie laserem przestrajalnym. ....	192
Rys. 138. Dwuwymiarowe widmo typu „emisja-wzbudzenie” dla matrycy C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :Kr zdeponowanej z rozładowaniem CWRD – uzyskane przy pomocy spektrofluorymetru, w warunkach stacjonarnych. ....	193
Rys. 139. Widma emisyjne C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> zarejestrowane przy pomocy spektrofluorymetru, w warunkach stacjonarnych, dla matrycy C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :Kr zdeponowanej techniką CWRD. ....	194
Rys. 140. Widma wzbudzenia dwóch pasm fluorescencji C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> z Rys. 139. ....	195

Rys. 141. Widmo absorpcji elektronowej [Smith i wsp. 1994b] dla mieszaniny $C_4N_2:Ar$ wymrażanej po wyładowaniu elektrycznym w dyszy dawkującej mieszkankę gazową. (Reprinted from [Smith i wsp. 1994b], Copyright 1994, with permission from Elsevier).....	195
Rys. 142. Widmo absorpcji elektronowej sporządzone po depozycji $C_4N_2:Kr$ z CWRD. ....	197
Rys. 143. Widmo absorpcji elektronowej matrycy $Ar$ zawierającej dicyjanodiazometan, $NC(CN_2)CN$ , fotolizowany promieniowaniem $255\pm 10$ nm [Dunkin i McCluskey 1994]. Pasma progresji $A$ i $B$ autorzy przypisali dicyjanokarbenowi $C_3N_2$ . (Reprinted from [Dunkin i McCluskey 1994], Copyright 1994, with permission from Elsevier).....	197
Rys. 144. Widmo absorpcji elektronowej matrycy $Ar$ zawierającej $C_3N_2$ oraz jego izomer $CNC_2N$ , powstające z $NC(CN_2)CN$ pod wpływem fotolizy 254 nm. (Reprinted with permission from [Maier i wsp. 2003], Copyright 2003, John Wiley & Sons, Inc.).....	198
Rys. 145. Fragment widma luminescencji wzbudzanego rozładowaniem elektrycznym, zarejestrowanego w trakcie trwania depozycji mieszaniny $C_4N_2:Kr$ techniką CWRD. ....	199
Rys. 146. Fosforescencja $C_2N_2$ widoczna w trakcie rozmrażania matrycy $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Skala temperatur ma charakter przybliżony. ....	199
Rys. 147. Widmo absorpcji IR matrycy $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Zakres $2100-2400\text{ cm}^{-1}$ .....	200
Rys. 148. Widmo absorpcji IR matrycy $C_4N_2:Kr/CWRD$ . Zakres $1800-2200\text{ cm}^{-1}$ .....	201
Rys. 149. Dwuwymiarowe widmo typu „emisja–wzbudzenie” dla matrycy $C_4N_2:Kr/CWRD$ (fragment Rys. 138). Zaznaczone odstępów wibronowe (w $\text{cm}^{-1}$ ) wzajemnie skorelowanych pasm mogą odpowiadać częstościom drgań zarówno rodnika $C_3N$ jaki i cząsteczki $CNCN$ . ....	202
Rys. 150. Porównanie widm absorpcji IR $C_4N_2:Kr$ , $C_4N_2:Kr/CWRD$ i $HC_3N:Kr/CWRD$ , w okolicach najintensywniejszych pasm $C_4N_2$ ; * - najbardziej prawdopodobne przypisanie pasm $C_4N_2$ dla doświadczenia $C_4N_2:Kr/CWRD$ .....	204

## 5.2. Spis tabel

Tabela 1. Dziesięć najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków (% masowy) [Kuchowicz 1979].....	16
Tabela 2. Cząsteczki zidentyfikowane w ośrodku międzygwiazdowym, kometach oraz atmosferach planet (poza Ziemią) lub ich satelitów, uszeregowane wg rosnącej liczby atomów. Znak „?” oznacza identyfikację niepewną [dane zaczerpnięto z <a href="http://www.astrochymist.org">www.astrochymist.org</a> ]. Kolorem czerwonym wyróżniono cząsteczki pojawiające się w rozdziałach eksperymentalnych Rozprawy.....	18
Tabela 3. Spektroskopia oscylacyjna HC <sub>3</sub> N w fazie gazowej, krystalicznej oraz w zestalonym Ar, Kr i Xe – w porównaniu z danymi teoretycznymi. Zamieszczono liczby falowe pasm absorpcji IR ( $\nu$ ), ich intensywności, a także teoretycznie przewidziane aktywności ramanowskie poszczególnych modów oscylacyjnych.....	22
Tabela 4. Podstawowe parametry fluorescencji $B^2\Pi_1-X^2\Sigma^+$ rodnika C <sub>3</sub> N w fazie gazowej [Hoshina i Endo 2007].....	26
Tabela 5. Stałe szybkości oraz względne wydajność dwóch podstawowych reakcji fotodysocjacji HC <sub>3</sub> N przy różnych długościach fali [Silva i wsp. 2009].....	27
Tabela 6. Spektroskopia oscylacyjna izomerów cyanoacetyleny oraz pokrewnych jonów: pomiary w matrycach niskotemperaturowych oraz przewidywania teoretyczne.....	29
Tabela 7. Przypisanie pasm z Rys. 36 [Yang i wsp. 1995].....	58
Tabela 8. Energie dimerów względem rozdzielonych cząsteczek, obliczone metodą MP2 (kcal/mol).....	60
Tabela 9. Porównanie wyników obliczeń kwantowochemicznych(MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla pojedynczej cząsteczki HC <sub>3</sub> N. Obliczone częstotliwości skalowane są czynnikiem 0,96.....	60
Tabela 10. Porównanie wyników obliczeń kwantowochemicznych (MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla liniowego dimeru HC <sub>3</sub> N typu „głowa-do-ogona”. Obliczone częstotliwości skalowane czynnikiem 0,96. Przez $\Delta\nu$ oznaczono zmianę liczby falowej drgania wywołaną dimeryzacją.....	62
Tabela 11. Porównanie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych (MP2) z wynikami eksperymentalnymi dla antyrównoległego dimeru HC <sub>3</sub> N. Obliczone częstotliwości skalowane przez czynniki 0,96. Przez $\Delta\nu$ oznaczono zmianę liczby falowej drgania wywołaną dimeryzacją.....	63
Tabela 12. Wyniki pomiarów fluorescencji $^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^+$ w matrycy Kr dla C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> oraz jego izotopomeru <sup>15</sup> N. Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się od modu poprzedzającego, oznaczonego pogrubioną czcionką w celu uwydatnienia głównej progresji związanej z modem $\nu_2$ stanu podstawowego.....	73
Tabela 13. Zestawienie literaturowych danych dotyczących modów podstawowych C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> – w gazie oraz w matrycy Ar – z wartościami uzyskanymi w wyniku badań luminescencji związku wytworzonego fotochemicznie w matrycy Kr.....	74
Tabela 14. Wyniki pomiarów fosforescencji $a^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ w matrycy Kr dla C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> oraz jego izotopomeru <sup>15</sup> N. Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się od modu poprzedzającego oznaczonego pogrubioną czcionką.....	75
Tabela 15. Porównanie eksperymentalnych częstotliwości drgań normalnych C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> z wartościami obliczonymi metodami CCSD(T)/cc-pVTZ oraz DFT (B3PW91/aug-cc-pVTZ, wartości w nawiasach). Podano również intensywności absorpcji IR, aktywności ramanowskie oraz zmiany tych parametrów pod wpływem podstawienia izotopowego.....	76
Tabela 16. Niskotemperaturowa fosforescencja HC <sub>5</sub> N otrzymanego fotochemicznie (w Kr i <i>p</i> -H <sub>2</sub> ) oraz czystego związku w Kr uzyskanego poprzez preparatywną syntezę organiczną.....	90
Tabela 17. Pasma fosforescencji HC <sub>7</sub> N powstałego w matrycy z HC <sub>3</sub> N:Kr/CWRD. Długość fali wzbudzenia 220,8 nm. Odstęp wibronowy ( $\Delta\nu$ ) odnosi się do częstotliwości poprzedzającego pasma.....	94
Tabela 18. Liczby falowe oraz długości fal pasm fosforescencji (wzbudzenie laserowe 232,95 nm) przypisanej dwunitrylowi C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> , tworzonemu w matrycy Kr z prekursora HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N lub z mieszaniny HC <sub>3</sub> <sup>14</sup> N + HC <sub>3</sub> <sup>15</sup> N. Oprócz pierwszego, wszystkie wymienione przejścia pochodzą najprawdopodobniej ze zrelaksowanego oscylacyjnie najniższego trypletowego poziomu elektronowego.....	98
Tabela 19. Spektroskopia oscylacyjna C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> . Przewidywania teoretyczne (B3PW91/aug-cc-pVTZ) częstotliwości drgań, intensywności pasm absorpcji IR oraz aktywności ramanowskie. Podano również dane eksperymentalne wynikające z pomiarów Grössera i Frischa [1993] oraz z analizy fosforescencji.....	101
Tabela 20. Porównanie częstotliwości oscylacyjnych C <sub>3</sub> <sup>14</sup> N <sup>-</sup> otrzymanych w pomiarach absorpcji IR, fosforescencji UV/Vis oraz na drodze przewidywań teoretycznych. Przesunięcia izotopowe <sup>14</sup> N– <sup>15</sup> N podane w nawiasach.....	105
Tabela 22. Fosforescencja C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ( $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) obserwowana w trakcie (*) odprężania temperaturowego matryc powstałych z depozycji mieszanki CS <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /Ar(1/110/270) poddanej rozładowaniom mikrofalowym, (**) odprężania temperaturowego matryc HC <sub>3</sub> N:Kr deponowanych z CWRD oraz (***) fotolizy matryc HC <sub>3</sub> N: <i>p</i> -H <sub>2</sub> laserem 193 nm (wzbudzenie tym samym promieniowaniem). Szacunkowa dokładność pomiarów długości fali pasm obserwowanych w Kr i w <i>p</i> -H <sub>2</sub> wynosi $\pm 0.3$ nm.....	117

Tabela 23. Długości fal pasm absorpcji $C_2N_2$ w Kr zaobserwowanych w widmie wzbudzenia fosforescencji – dokładność szacowana na $\pm 0,3$ nm. ....	118
Tabela 24. Spektroskopia oscylacyjna $HC_5N$ .....	132
Tabela 25. Częstotliwości oscylacyjne $HC_5N$ ( $cm^{-1}$ ) w matrycach Ar, Kr i Xe.....	133
Tabela 26. Spektroskopia IR izotopomerów $HC_5N$ . Porównanie harmonicznych (skalowanych czynnikiem 0,96) częstotliwości oscylacyjnych B3LYP/aug-cc-pVTZ (Gronowski 2010) z wartościami eksperymentalnymi dla izotopomerów $HC_5N$ .....	135
Tabela 27. Przewidziane teoretyczne (B3PW91/cc-pVTZ [Gronowski 2011]) podstawowe mody oscylacyjne $HC_5N$ w stanach $X^1\Sigma^+$ , $A^1\Sigma^-$ i $B^1\Delta$ . Wartości liczb falowych skalowane czynnikiem 0,96.....	141
Tabela 28. Pasma absorpcji $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ gazowego $HC_5N$ . ....	142
Tabela 29. Pasma absorpcji $A^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ i $B^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ $HC_5N$ w matrycach Ar i Kr. ....	146
Tabela 30. Porównanie energii najniższych stanów elektronowych oszacowanych na drodze obliczeń DFT (skorygowane na energię punktu zerowego) z wartościami uzyskanymi w wyniku analizy widm. ....	148
Tabela 31. Przypisanie spektralne pasm fosforescencji systemu $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ $HC_5N$ w matrycach Ar i Kr.....	150
Tabela 32. Pasma absorpcji IR izocyjanoacetyleny ( $HC_4NC$ ) – porównanie danych eksperymentalnych (matryce Ar) z przewidywaniami teoretycznymi. ....	156
Tabela 33. Eksperymentalne częstotliwości i przesunięcia izotopowe przejść IR izotopomerów $HC_4^{15}NC$ , $HC_4N^{13}C$ oraz $DC_4NC$ w porównaniu z przewidywaniami DFT <sup>a)</sup> .....	156
Tabela 34. Pasma absorpcji IR iminy $HNC_5$ – porównanie danych eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych Gronowskiego i Kołosa [2007]. ....	160
Tabela 35. Porównanie danych eksperymentalnych dla trzech izotopomerów $HNC_5$ z przewidywaniami DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) uzyskanymi przez Gronowskiego [2011] dla związków znakowanych $^{13}C$ i $^{15}N$ oraz przez Gronowskiego i Kołosa [2007] dla związku deuterowanego. ....	160
Tabela 36. Porównanie danych eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Gronowskiego i Kołosa [2007], dla dwóch najbardziej intensywnych przejść absorpcji IR $C_4(H)CN$ . ....	161
Tabela 37. Porównanie danych eksperymentalnych dla izotopomerów $C_4(H)C^{15}N$ i $C_4(H)^{13}CN$ oraz $C_4(D)CN$ z przewidywaniami DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Gronowskiego [2011] dla związków znakowanych $^{13}C$ i $^{15}N$ oraz Gronowskiego i Kołosa [2007] dla związku deuterowanego. ....	162
Tabela 38. Pasma absorpcji IR anionu $C_5N^-$ – porównanie danych eksperymentalnych z wynikami przewidywań teoretycznych [Coupeaud i wsp. 2008]. ....	163
Tabela 39. Porównanie danych eksperymentalnych dla izotopomerów $C_4C^{15}N^-$ i $C_4^{13}CN^-$ z obliczeniami B3LYP/aug-cc-pVTZ. ....	164
Tabela 40. Porównanie przewidywań teoretycznych dla $HC_7N(g)$ z wynikami eksperymentów matrycowych. ....	169
Tabela 41. Pasma fosforescencji $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ $HC_7N$ wykryte w zestalonym argonie po fotolizie kompleksów $HC_5N:C_2H_2$ oraz (w nawiasach) w zestalonym kryptonie po rozładowaniach elektrycznych (CWRD) przez mieszaninę $HC_3N/Kr$ . ....	170
Tabela 42. Liczby falowe ( $cm^{-1}$ ) oraz odstępów wibronowe najsilniejszych zaobserwowanych pasm luminescencji nieznaney molekuly (wstępnie przypisane $CNC_5N$ ) – wygenerowanej w trakcie depozycji $HC_5N:Ar$ techniką CWRD oraz w matrycy $HC_5N:Ar$ poddanej fotolizie 193 nm i odprężaniu temperaturowemu. ....	177
Tabela 43. Spektroskopia oscylacyjna $C_4N_2$ w stanie podstawowym – zamieszczone wyniki teoretyczne oraz wartości zmierzone dla matrycy Kr zostały uzyskane w toku niniejszej pracy. ....	179
Tabela 44. Porównanie pasm fosforescencji $C_4N_2$ ( $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ; z niewzbudzonego oscylacyjnego stanu wyższego) obserwowanych w stałym Ar, Kr i Xe (15 K). ....	184
Tabela 45. Liczby falowe, długości fali oraz liczby falowe względne (do poprzedzających pozycji zaznaczonych pogrubioną czcionką) wybranych pasm absorpcji $C_4N_2$ w Kr. ....	190
Tabela 46. Uzyskane wartości liczb falowych modów oscylacyjnych w pierwszym ( $A^1\Sigma_u^-$ ) i drugim ( $B^1\Delta_u$ ) stanie wzbudzonym $C_4N_2$ w Kr. W nawiasach podano odstępów wibronowe odpowiadające kolejnym nadtonom $v_1$ . ....	191
Tabela 47. Pasma fluorescencji $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ $C_5N_2$ w Ar [Smith i wsp. 1994b] i w Kr [niniejsza praca]; $\Delta\nu$ oznacza zmniejszenie liczby falowej względem poprzedzającego pasma. ....	196
Tabela 48. Pasma absorpcji $A^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ cząsteczki $C_5N_2$ w Kr, wykryte poprzez widma wzbudzenia fluorescencji, porównane z danymi Smith i wsp. [1994b] dla matrycy Ar; $\Delta\nu$ oznacza przyrost liczby falowej względem poprzedzającego pasma. ....	196
Tabela 49. Identyfikacja pasm absorpcji IR zaobserwowanych w matrycy $C_4N_2:Kr/CWRD$ . ....	203



### 5.3. Spis skrótów

**6-311++G\*\*** – symboliczny zapis potrójnie rozszczerzonej bazy funkcyjnej rozszerzonej o funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne;

**aug-cc-pVXZ** – symboliczny zapis bazy funkcyjnej typu *correlation consistent* (tj. optymalizowanej do obliczeń uwzględniających korelację elektronową) i zawierającej funkcje polaryzacyjne; X = D, T, Q, 5, ... oznacza odpowiednio podwójny, potrójny itd. stopień rozszczerzenia bazy; przedrostek „aug” oznacza jej rozszerzenie o funkcje dyfuzyjne;

**B3LYP** – funkcjonal hybrydowy stosowany w obliczeniach kwantowochemicznych DFT;

**B3PW91** – funkcjonal hybrydowy stosowany w obliczeniach kwantowochemicznych DFT;

**BSSE** – ang. *Basis Set Superposition Error*, błąd superpozycji bazy funkcyjnej, istotny przy obliczaniu energii oddziaływań międzycząsteczkowych;

**CCD** – ang. *charge-coupled device*, półprzewodnikowy detektor typu macierzowego powszechnie stosowany do obrazowania i spektroskopii;

**CCSD(T)** – metoda *ab initio* chemii kwantowej typu *coupled cluster* (sprzężonych klastrów) uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze, podwójne oraz (perturbacyjnie) potrójne;

**CEPA-1** – ang. *Coupled Electron Pair Approximation*, metoda *ab initio* chemii kwantowej uwzględniająca korelację elektronową;

**CWRD** – ang. *Cold Window Radial Discharge*, metoda generowania i izolacji nietrwałych indywiduów chemicznych w następstwie rozładowań elektrycznych prowadzonych w bezpośrednim sąsiedztwie zimnego podłoża;

**DFT** – ang. *Density Functional Theory*, metoda obliczeniowa chemii kwantowej oparta na teorii funkcjonału gęstości;

**DIB** – ang. *Diffuse Interstellar Band*, rozmyta linia międzygwiazdowa; określenie cech spektralnych w widmach absorpcyjnych ośrodka międzygwiazdowego, charakteryzujących się szerokościami większymi niż linie atomowe;

**IMPT** – ang. *Intermolecular Perturbation Theory*, metoda chemii kwantowej stosująca rachunek zaburzeń do przewidywania oddziaływań międzycząsteczkowych;

**IR** – podczerwony zakres widma promieniowania elektromagnetycznego;

**LIF** – ang. *Laser Induced Fluorescence*, fluorescencja wzbudzana laserowo.

**MP2, MP4** – perturbacyjne metody obliczeniowe Møllera-Plesseta, odpowiednio rzędu drugiego i czwartego;

**Rg** – gaz szlachetny;

**UV** – ultrafioletowy zakres widma promieniowania elektromagnetycznego;

**Vis** – widzialny zakres widma promieniowania elektromagnetycznego;

**ZPE** – ang. *Zero Point Energy*, energia odpowiadająca w danym stanie elektronowym najniższemu poziomowi wzbudzenia oscylacyjnego.





## **6. Bibliografia**

Cytowania artykułów, których jestem współautorem zaznaczyłem kolorem czerwonym.

- Agreiter i wsp. 1995 – J. Agreiter, A.M. Smith, V.E. Bondybey, *Chem.Phys.Lett.* 241 (1995) 317.
- Alexander i wsp. 1976 – A.J. Alexander, H.W. Kroto, D. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* 62 (1976) 175.
- Andrews 1979 – L. Andrews, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 30 (1979) 79.
- Andrews i Moskovits 1989 – L. Andrews i M. Moskovits, Ed. *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, 1989, Elsevier.
- Barnes i wsp. 1981 – A. Barnes, W. J. Orville-Thomas, R. Gausfrhs, A. Muller, Ed., *Matrix Isolation Spectroscopy*, Springer, 1981.
- Bartel i wsp. 1998 – C. Bartel, P. Botschwina, H. Bürger, A. Guarnieri, Ä. Heyl, A. Huckauf, D. Lentz, T. Merzliak, E.B. Mkadmi, *Angew.Chemie Int.Ed.* 37 (1998) 2879.
- Barts i Halpern 1989 – S.A.Barts, J.B.Halpern, *Chem.Phys.Lett.* 161 (1989) 207.
- Batham i Derosa 2008 – 2008 American Physical Society, March Meeting, March 10-14, 2008.
- Becke 1996 – A.D.Becke, *J.Chem.Phys.* 104 (1996) 1040.
- Bell i wsp. 1997 – M.B.Bell, P.A.Feldman, M.J.Travers, M.C.McCarthy, C.A.Gottlieb, i P.Thaddeus, *ApJ* 483 (1997) L61.
- Bénilan i wsp. 1995 – Y.Bénilan, P.Bruston, F.Raulin, R.Courtin, J.-C.Guillemin, *Planet.Space Sci.* 43 (1995) 83.
- Bénilan i wsp. 2007 – Y.Bénilan, A.Jolly, Y.Trolez, F.Raulin, J-C.Guillemin, *J.Mol.Spec.* 245 (2007) 109.
- Bockelée-Morvan i wsp. 2000 – Bockelée-Morvan, D.; Lis, D. C.; Wink, J. E.; Despois, D.; Crovisier, J.; Bachiller, R.; Benford, D. J.; Biver, N.; Colom, P.; Davies, J. K.; Gérard, E.; Germain, B.; Houde, M.; Mehringer, D.; Moreno, R.; Paubert, G.; Phillips, T. G.; Rauer, H., *A&A*, 353 (2000) 1101.
- Buhl i wsp. 1970 – D. Buhl i L. E. Synder, *Nature* 228 (1970) 267.
- Bondybey i Pimentel 1972 – V.E. Bondybey i G.C. Pimentel, *J.Chem.Phys.* 56 (1972) 3832.
- Bondybey 1976 – V.E. Bondybey, *J.Chem.Phys.* 65 (1976) 2296.
- Bondybey 1977 – V.E. Bondybey, *J.Chem. Phys.* 66 (1977) 995.
- Borget 2000 – F.Borget, *rozprawa doktorska*, Universite de Provance (Aix-Marseille I), Francja 2000.
- Botschwina i wsp. 1993a – P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, *Molec. Phys.* 78 (1993) 191.
- Botschwina i wsp. 1993b – P.Botschwina, M.Horn, J.Flugge, S.Seeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 2219.
- Botschwina 1996 – P. Botschwina, *Chem.Phys.Lett.* 259 (1996) 627.
- Botschwina i wsp. 1997a – P. Botschwina, A. Heyl, M. Oswald, T. Hirano, *Spectrochim. Acta A* 53 (1997) 1079.
- Botschwina i wsp. 1997b – P. Botschwina, M. Horn, K. Markey, R. Oswald, *Mol. Phys.* 92 (1997) 381.
- Botschwina i wsp. 1998 – P. Botschwina, A. Heyl, W. Chen, M.C. McCarthy, J.-U. Grabow, M.J. Travers, P. Thaddeus, *J.Chem.Phys.* 109, 3108 (1998).

- Botschwina 2003 – P. Botschwina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3337.
- Botschwina i Oswald 2008 – P. Botschwina i R. Oswald, *J.Chem.Phys.* 129, 044305 (2008).
- Boyé i wsp. 2002 – S. Boyé, A. Campos, S. Douin, C. Fellows, D. Gauyacq, N. Shafizadeh, Ph. Halvick, M. Boggio-Pasqua, *J.Chem.Phys.* 116 (2002) 8843.
- Bradforth 1993 – S.E. Bradforth, E.H. Kim, D.W. Arnold, D.M. Neumark, *J.Chem.Phys.* 98 (1993) 800.
- Brown i wsp. 1985 – R.D. Brown, D.E. Pullin, E.H.N. Rice, M. Rodler, *JACS* 107 (1985) 7877.
- Bruston i wsp. 1989 – P. Bruston, H. Poncet, F. Raulin, C. Cossart-Magos, R. Courtin, *Icarus* 78 (1989) 38.
- Brünken i wsp. 2007 – S. Brünken, H. Gupta, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *ApJ* 664 (2007) L43.
- Bürger i wsp. 1992 – H. Bürger, S. Sommer, D. Lentz, D. Preugschat, *J. Mol. Spec.* 156 (1992) 360.
- Burroughs i Heaven 2000 – A. Burroughs, M.C. Heaven; *J. Phys. Chem. A*; 104 (2000) 3842.
- Cami i wsp. 2010 – J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek, *Science* 329 (2010) 1192.
- Cunningham i wsp. 2007 – M.R. Cunningham, P.A. Jones, P.D. Godfrey, D.M. Cragg, I. Bains, M.G. Burton, P. Calisse, N.H.M. Crighton, S.J. Curran, T.M. Davis, J.T. Dempsey, B. Fulton, M.G. Hidas, T. Hill, L. Kedziora-Chudczer, V. Minier, M.B. Pracy, C. Purcell, J. Shobbrook1, T. Travouillon, *MNRAS* 376 (2007) 1201.
- Cataldo 2004 – F. Cataldo, *Polyhedron* 23 (2004) 1889.
- Cataldo 2006 – F. Cataldo, *Int. J. Astrobiol.* 5 (2006) 37.
- Ceponkus i wsp. 2010 – J. Ceponkus, W. Chin, M. Chevalier, M. Broquier, A. Limongi, C. Crépin; *J.Chem.Phys.* 133 (2010) 094502.
- Čermák i wsp. 1998 – I. Čermák, M. Förderer, I. Čermáková, S. Kalhofer, H. Stopka-Ebeler, G. Monninger, W. Krätschmer, *J.Chem.Phys.* 108 (1998) 10129.
- Cernicharo i wsp. 2007 – J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, K. Kawaguchi, M. McCarthy, P. Thaddeus, *Astron. Astrophys.* 467 (2007) L37.
- Chang i Lee 1987 – J-W. Chang i Y-P. Lee, *J. Mol. Str.* 157 (1987) 155.
- Clarke i Ferris 1995 – D.W. Clarke i J. P. Ferris, *Icarus* 115 (1995) 119.
- Clairemidi i wsp. 2008 – J. Clairemidi, G. Moreels, O. Mousis, and P. Bréchignac, *A&A* 492 (2008) 245.
- Connors i wsp. 1974 – R.E. Connors, J.L. Roebber, K. Weiss, *J.Chem.Phys.* 60 (1974) 5011.
- Coupeaud i wsp. 2006 – A. Coupeaud, R.Kołos, I.Couturier-Tamburelli, J.P.Aycard, N.Piétri, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2371.
- Coupeaud i wsp. 2007 – A. Coupeaud, M.Turowski, M.Gronowski, N.Piétri, I.Couturier-Tamburelli, R.Kołos, J.-P.Aycard: „Spectroscopy of cyanodiacetylene in solid argon and the photochemical generation of isocyanodiacetylene”, *J.Chem.Phys.* 126, 164301 (2007).
- Coupeaud i wsp. 2008 – A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard: „C<sub>5</sub>N<sup>-</sup> anion and new carbenic isomers of cyanodiacetylene: A matrix isolation IR study”, *J.Chem.Phys.* 128 (2008) 154303.
- Couturier-Tamburelli i wsp. 2009 – I. Couturier-Tamburelli, B. Sessouma, A. Coupeaud, J.-P. Aycard, N. Piétri, *Chem. Phys.* 358 (2009) 13–20.

- Crépin i wsp. 2008 – C. Crépin, L. Monéron, S. Douin, S. Boyé-Péronne, R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski, J. Sepioł, Y. Bénilan, M.-C. Gazeau: „*Tentative Identification of C<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Radical Luminescence in Solid Krypton*”, *Polish J. Chem.*, 82, 741–749 (2008).
- Crépin i wsp. 2011 – C. Crépin, M. Turowski, J. Ceponkus, S. Douin, S. Boyé-Péronne, M. Gronowski, R. Kołos: „*UV-induced growth of cyanopolylyne chains in cryogenic solids*”, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 13 (2011) 16780.
- Degli Esposti i wsp. 2005 – C.Degli Esposti, L.Bizzocchi, P.Botschwina, K.M.T.Yamada, G.Winnewisser, S.Thorwirth, P.Förster, *J.Mol.Spectrosc.* 230 (2005) 185.
- DeLeon i Muentner 1985 – DeLeon, R.L., Muentner, J.S., *J.Chem.Phys.* 82 (1985) 1702.
- Dickson 1972 – Dickinson, D. F., *Astrophysical Letters*, 12 (1972) 235.
- Dishoeck i Blake 1998 – Dishoeck E. F., Blake G. A., *Annu.Rev.Astron.Astrophys.*36 (1998) 317–368.
- Duley i Williams 1984 – W.W. Duley i D.A. Williams, *Interstellar Chemistry*, Academic Press Inc. (London) Ltd, 1984.
- Dunkin 1998 – I.R. Dunkin red., *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, 1998.
- Dunkin i McCluskey 1994 – I. R. Dunkin i A. McCluskey, *Spectrochim. Acta A* 50 (1994) 209.
- Dunning 1989 – T. H. Dunning Jr., *J.Chem.Phys.* 90 (1989) 1007.
- Elsila i wsp. 2009 – J.E. Elsila, D.P. Glavin, J.P. Dworkin, *Meteorit.Planet.Sci.* 44 (2009) 1323.
- Erwin i Lineberger 1991 – K.M. Erwin, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1167.
- Fausto i Maçôas 2008 – R. Fausto i E. Maçôas (2008), [www.scitopics.com/ Matrix\\_Isolation.html](http://www.scitopics.com/Matrix_Isolation.html).
- Ferris i wsp. 1968 – J. P. Ferris, R. A. Sanchez i L. E.Orgel, *J. Mol. Biol.* 33 (1968) 693.
- Ferris i wsp. 1974 – J. P. Ferris, O.S. Zamek, A.M. Altbuch i H. Freiman, *J. Mol. Evol.* 3 (1974) 301.
- Fiedler i wsp. 2005 – S.L. Fiedler, K.J. Vaskonen, J.M. Eloranta, H.M. Kunttu, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4512.
- Fischer i Ross 2003 – G. Fischer, I.G. Ross, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10631.
- Fischer i wsp. 2003 – G. Fischer, G.D. Johnson, D.A. Ramsay, I.G. Ross, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10637.
- Fray i wsp. 2010 – N.Fray, Y.Bénilan, M.C.Gazeau, A.Jolly, M.Schwell, E.Arzuomanian, T.Ferradaz, Et.Es.Sebbar, J.C.Guillemain; *J. Geophys. Res.* 115 (2010) E06010.
- Frisch i wsp. 2004 – Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.

W.; Gonzalez, C.; and Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- Gardner i Winnewisser 1975 – F. F. Gardner, G. Winnewisser, *ApJ Lett.* 197 (1975) L73.
- Goldberg i Schwarz 1994 – N. Goldberg i H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3080.
- Govindarajana i wsp. 2010 – M. Govindarajana, K. Ganasanb, S. Periandyc, S. Mohand, *Spec.Acta A*, 76 (2010) 12.
- Grim i d’Hendecourt 1986 – R.J.A. Grim, L.B. d’Hendecourt, *A&A* 167 (1986) 161.
- Gronowski i Kołos 2006 – M. Gronowski i R. Kołos, *Chem.Phys.Lett.* 428, 245 (2006).
- Gronowski i Kołos 2007 – M. Gronowski i R. Kołos, *J. Mol. Struct.* 834, 102 (2007).
- Gronowski 2010 – M. Gronowski, *informacja prywatna*, 2010.
- Gronowski 2011 – M. Gronowski, *rozprawa doktorska*, Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2011.
- Grösser i Frisch 1993 – T. Grösser i A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 (1993) 1340.
- Grutter i wsp. 1999 – M. Grutter, M. Wyss, J. P. Maier, *J.Chem.Phys.* 110 (1999) 1492.
- Guennoun i wsp 2003 – Z. Guennoun, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, J.P. Aycard, *Chem.Phys.Lett.* 368 (2003) 574.
- Haas i wsp. 1994 – S. Haas, G. Winnewisser, K.M.T. Yamada, *Can. J. Phys.* 72 (1994) 1165–1178.
- Haink i Jungen 1979 – H.-J. Haink, M. Jungen, *Chem.Phys.Lett.* 61 (1979) 319.
- Hallam 1973 – H.E. Hallam, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species Infrared and Raman Studies of Matrix-isolated Molecules Radicals and Ions*, London, New York, J. Wiley (1973).
- Halpern i wsp. 1988 – J.B. Halpern, G.E. Miller, H. Okabe, W. Nottingham, *J.Photochem. Photobiol. A Chem.* 42 (1988) 63.
- Halpern i wsp. 1990 – J.B. Halpern, L. Petway, R. Lu, W.M. Jackson, V.R. McCrary, W. Nottingham; *J.Phys.Chem.* 94 (1990) 1869.
- Halpern i Huang 1997 – J.B.Halpern i Y.Huang, *Chem. Phys.* 222 (1997) 71.
- Head-Gordon i wsp. 1988 – M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem.Phys.Lett.* 153 (1988) 503.
- Hemmi i Cool 1996 – N. Hemmi i T.A. Cool; *J.Chem.Phys.* 105 (1996) 7964.
- Herzberg 1966 – G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure III. Polyatomic molecules*, Van Nostrand Comp., Inc. Princeton, New Jersey 1966.
- Hobbs i wsp. 2009 – L. M. Hobbs, D. G. York, J. A. Thorburn, T. P. Snow, M. Bishof, S. D. Friedman, B. J. McCall, T. Oka, B. Rachford, P. Sonnentrucker, D. E. Welty, „*Studies of the Diffuse Interstellar Bands. III. HD 183143*”, *Ap.J.*, 705 (2009) 32.
- Hobbs i wsp. 2008 –L. M. Hobbs, D. G. York, T. P. Snow, T. Oka, J. A. Thorburn, M. Bishof, S. D. Friedman, B. J. McCall, B. Rachford, P. Sonnentrucker, D. E. Welty, „*A Catalog of Diffuse Interstellar Bands in the Spectrum of HD 204827*”, *Ap.J.* 680 (2008) 1256.
- Hoshina i Endo 2007 – Hoshina i Endo 2007 – K.Hoshina i Y.Endo, *J.Chem.Phys.* 127 (2007) 184304.
- Huber i Herzberg 1979 – K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- Irvine i wsp. 1982 – M.J. Irvine, J.G. Mathieson, A.D.E. Pullin, *Aust.J.Chem.* 35 (1982) 1971.
- Jacobson i wsp. 1999 – M.P. Jacobson, R.J. Silbey, R.W. Field, *J.Chem.Phys.* 110 (1999) 845.

- Jacox i Thompson 2007 – M.E. Jacox, W.E. Thompson, *J.Chem.Phys.* 126 (2007) 054308.
- Job i King 1963 – V. A. Job i G. W. King, *Can. J.Chem.* 41 (1963) 3132.
- Job i King 1966a – V. A. Job i G. W. King, *J.Mol.Spec.* 19 (1966) 155.
- Job i King 1966b – V. A. Job i G. W. King, *J.Mol.Spec.* 19 (1966) 178.
- Johnson i Albrecht 1965 – P.M.Johnson i A.C.Albrecht; *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 1845.
- Jolly i wsp. 2007 – A.Jolly, Y.Bénilan, A.Fayt, *J.Mol.Spec.* 242 (2007) 46.
- Jones i wsp. 2007 – P. A. Jones, M. R. Cunningham, P. D. Godfrey, D. M. Cragg, *MNRAS* 374 (2007) 579.
- Karpfen 1998 – A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 9286.
- Karpfen 1999 – A.Karpfen, *Monatshefte für Chemie* 130 (1999) 1017.
- Kawaguchi i wsp. 1992a – K. Kawaguchi, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, *ApJ* 386 (1992) L51.
- Kawaguchi i wsp. 1992b – K. Kawaguchi, S. Takano, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, K. Miyazawa, N. Kaifu, K. Yamashita, S. Yamamoto, S. Saito, Y. Ohshima, Y. Endo, *ApJ* 396 (1992) L49.
- Kendall i wsp. 1992 – R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J.Chem.Phys.* 96 (1992) 6796.
- Khanna i wsp. 1987 – R.K. Khanna, M.A. Perera-Jarmer, M.J. Ospina; *Spectrochim. Acta A* 43 (1987) 421.
- Khlifi i wsp. 1990 – M. Khlifi, F. Raulin, E. Arie, G. Graner, *J. Mol. Spectrosc.* 143 (1990) 209.
- Khlifi i wsp. 1997 – M. Khlifi, P. Paillous, P. Bruston, J. C. Guillemin, Y. Bénilan, A. Daoudi i F. Raulin, *Spectrochim. Acta A* 53 (1997) 707.
- Khriachtchev i wsp. 2003a – L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Lundell, H. Tanskanen, T. Kiviniemi, N. Runeberg, M. Räsänen, *JACS* 125 (2003) 1454.
- Khriachtchev i wsp. 2003b – L. Khriachtchev, H. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *JACS* 125 (2003) 4696.
- Khriachtchev i wsp. 2003c – Khriachtchev L, Tanskanen H, Cohen A, Gerber RB, Lundell J, Pettersson M, Kiljunen H, Räsänen M., *JACS* 2003 (125) 6876.
- Khriachtchev i wsp. 2005 – L. Khriachtchev, A. Lignell, J. Juselius, M. Räsänen, E. Savchenko, *J.Chem.Phys.* 122 (2005) 14510.
- Khriachtchev i wsp. 2006 – L. Khriachtchev, A. Lignell, H. Tanskanen, J. Lundell, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11876.
- Khriachtchev i wsp. 2010 – L. Khriachtchev, A. Domanskaya, J. Lundell, A. Akimov, M. Räsänen, E. Misochko, *J.Phys.Chem.A* 114 (2010) 4181.
- Kirby i wsp. 1980 – C. Kirby, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* 83 (1980) 261.
- Kołos i wsp. 1991 – R.Kołos, Z.Zieliński, Z.R.Grabowski and T.Mizerski; *Chem.Phys.Lett.* 180 (1991) 73.
- Kołos 1995 – R. Kołos, *Chem.Phys.Lett.* (1995) 289.
- Kołos i Waluk 1997 – R. Kołos i J. Waluk, *J. Mol. Struct.* 408/409 (1997) 473.
- Kołos 1999 – R. Kołos, *Chem.Phys.Lett.* 299 (1999) 247–251.
- Kołos i Grabowski 2000 – R. Kołos i Z.R. Grabowski; *Astrophs.Space Sci.* 271 (2000) 65.
- Kołos i Sobolewski 2001 – R.Kołos i A.L.Sobolewski, *Chem.Phys.Lett.* 344 (2001) 625.
- Kołos 2002 – R. Kołos, *J.Chem.Phys* 117 (2002) 2063
- Kołos 2002 – R. Kołos, *J.Chem.Phys.* 117 (2002) 2063.

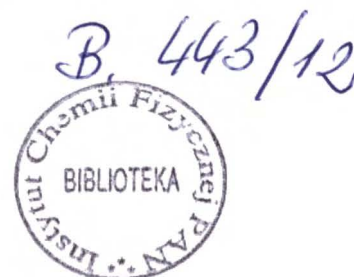
- Kołos 2003 – R. Kołos, *Carbon-nitrogen Chain Molecules in the Laboratory and in Interstellar Medium*; Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2003.
- Kołos i Dobrowolski 2003 – R.Kołos i J.Cz. Dobrowolski, *Chem.Phys.Lett.* 369 (2003) 75.
- Kołos i wsp. 2005 – „*Search for matrix-isolated cyanoacetylene-related ions*”, komunikat konferencyjny, *Matrix 2005*, Madera, Portugalia.
- Kołos i wsp. 2008 – R. Kołos, M. Gronowski, P. Botschwina, *J.Chem.Phys.* 128 (2008) 154305.
- Kołos i wsp. 2009 – R. Kołos, M. Gronowski, J.Cz. Dobrowolski, *ApJ.* 701(2009) 488.
- Krełowski i wsp. 2010 – J. Krełowski, Y. Beletsky, G.A. Galazutdinov, R. Kołos, M. Gronowski, G. LoCurto, *ApJ Lett.* 714 (2010) L64.
- Kroto i wsp. 1978 – H. W. Kroto, C. Kirby, D.R.M. Walton, L.W. Avery, N.W. Broten, J.M. McLeod, T. Oka, *ApJ* 219 (1978) L133.
- Kruger i wsp. 1992 – M. Kruger, H. Dreizler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem.* 103 (1992) 1674.
- Kuan i wsp. 2003 – Y.-J. Kuan, S. B. Charnley, H.-C. Huang, W.-L. Tseng, Z. Kisiel, *ApJ* 593 (2003) 848.
- Kuchowicz 1979 – *Kosmochemia*, PWN, 1979.
- Kunde i wsp. 1981 – V.G. Kunde, A.C. Aikin, R.A. Hanel, , D.E. Jennings, W.C. Maguire, , R.E. Samuelson, *Nature* 292 (1981) 686.
- Leroi i wsp. 1964 – G.E. Leroi, G.E. Ewing, G.C. Pimentel, *J.Chem.Phys.* 40 (1964) 2298.
- Lee i wsp. 1988 – C.Lee, W.Yang, R.G.Parr, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- Lefebvre-Brion i Field 2004 – H.Lefebvre-Brion i R.W.Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier Inc. 2004.
- Lewis i wsp. 1940 – G.N. Lewis, T.T. Magel, D. Lipkin, *JACS* 62 (1940) 2973.
- Lewis i Lipkin 1942 –G.N. Lewis i D. Lipkin, *JACS* 64 (1942) 2801.
- Lynch i wsp. 2007 – W.B. Lynch, H.A. Bechtel, A.H. Steeves, J.J. Curley, R.W. Field, *J.Chem.Phys.* 126 (2007) 244307.
- Maier i wsp. 1992 – G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* 104 (1992) 1287.
- Maier i wsp. 1996 – G. Maier, M. Naumann, H.P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1800.
- Maier i wsp. 1997 – G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. De Marco, *Angew. Chem.* 109 (1997) 1795.
- Maier i wsp. 2003 – G. Maier, H.P. Reisenauer, R. Ruppel, *Eur. J. Org. Chem.* 2003 (2003) 2695.
- Manassen i Wallach 1965 – J. Manassen, J. Wallach, *JACS* 87 (1965) 2671.
- Mauersberger i wsp. 1990 – R. Mauersberger, C. Henkel, L. J. Sage, *A&A* 236 (1990) 63.
- Meyer 1971 – B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier Publishing Company, Inc. New York 1971.
- McCarthy i wsp. 2000 – M.C. McCarthy, E.S. Levine, A.J. Apponi, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* 203 (2000) 75.
- McCarthy i wsp. 2006 – M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, H. Gupta, P. Thaddeus, *ApJ* 652 (2006) L141.
- McGee i wsp. 1977 – R.X. McGee, L.M. Newton, M. Balister, *Royal Astronomical Society, Monthly Notices* 180 (1977) 585.

- McGlynn i wsp. 1969 – S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state*, Prentice-Hall, 1969.
- McLean i Chandler 1980 – A.D. McLean i G.S. Chandler, *J.Chem.Phys.* 72 (1980) 5639.
- McSwiney Jr. i Merritt 1970 – H.D. McSwiney Jr. i J.A.Merritt, *J.Chem.Phys* 52 (1970) 5184.
- Miao i wsp. 1994 – Miao, Y.; Snyder, L. E.; Kuan, Y.-J.; Lovas, F. J., American Astronomical Society, 184th AAS Meeting, #30.09; *Bulletin of the American Astronomical Society* 26 (1994) 906.
- Miller i Hannan 1953 – F.A. Miller, R.B. Hannan Jr., *J.Chem.Phys.* 21 (1953) 110.
- Miller i wsp. 1955 – F.A. Miller, R.B. Hannan Jr., L.R. Cousins, *J.Chem.Phys.* 23 (1955) 2127.
- Miller i Hannan 1958 – F.A. Miller i R.B. Hannan Jr., *Spectrochim. Acta* 12 (1958) 321.
- Miller i Lemmon 1967 – F.A. Miller i D.H. Lemmon, *Spectrochim. Acta A* 23 (1967) 1415.
- Milligan i Jacox 1967 – D.E. Milligan i M.E. Jacox, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 278.
- Minaev 2004 – B. Minaev, *Spectrochim. Acta A* 60 (2004) 3213.
- Modica i Palumbo 2010 – P. Modica i M.E. Palumbo, *A&A* 519 (2010) A22.
- Møller i Plesset 1934 – C. Møller i M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 0618.
- Moskovits i Ozin 1976 – M. Moskovits i G. Ozin, Ed., *Cryochemistry*, John Wiley and Sons, 1976.
- Moureu i Bongrand 1920 – C. Moureu, J.C. Bongrand, *Ann. Chim. (Paris)* 14 (1920) 47.
- Nauta i wsp. 1999 – K. Nauta, D. T. Moore i R. E. Miller, *Faraday Discuss.* 113 (1999) 261.
- Nieman i wsp. 2005 – H.B. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, G.R. Carignan, J.E. Demick, R.L. Frost, D. Gautier, J.A. Haberman, D.N. Harpold, D.M. Hunten, G. Israel, J. I. Lunine, W.T. Kasprzak, T.C. Owen, M. Paulkovich, F. Raulin, E. Raaen, S.H. Way, *Nature* 438 (2005) 779-784.
- Okabe i Dibeler 1973 – H. Okabe i V. H. Dibeler, *J.Chem.Phys.* 59 (1973) 2430.
- Parr i Yang 1989 – R.G. Parr i W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989.
- Pascoli i Lavendy 1999 – G. Pascoli i H. Lavendy, *Chem.Phys.Lett.* 312 (1999) 333.
- Perdew i wsp. 1996 – J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys.Rev.B* 54 (1996) 16533.
- Pettersson i wsp. 1999 – M. Pettersson, L. Khriachtchev, S. Jolkkonen, M. Räsänen, *J.Phys.Chem. A* 103 (1999) 9154.
- Piétri 2007 – N. Piétri, *informacja prywatna*, 2007.
- Platts i wsp. 1998 – J.A. Platts, S.T. Howard, I.A. Fallis, *Chem.Phys.Lett.* 285 (1998) 198.
- Plíva 1972 – J. Plíva, *J.Mol.Spectrosc.* 44 (1972) 165.
- Raghavachari i wsp. 1980 – K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* 72 (1980) 650.
- Robertson i Miller 1995a – M.P. Robertson, i S.L. Miller, *Nature* 375 (1995) 772.
- Robertson i Miller 1995b – M.P. Robertson, i S.L. Miller, *Nature* 377 (1995) 257.
- Sadlej i Roos 1991 – J. Sadlej i B.O. Roos, *Chem.Phys.Lett.* 180 (1991) 81.
- Sanchez i wsp. 1966 – R.A. Sanchez, J.P. Ferris, L.E. Orgel, *Science* 154 (1966) 784.
- Sato i wsp. 2003 – T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino, G. Bucher, *Angew.Chem.Int.Ed.* 42 (2003) 5206.
- Seki i wsp. 1996 – K. Seki, M. He, R. Liu, H. Okabe, *J.Phys.Chem.* 100 (1996) 5349.



- Schreiner i wsp. 2009 – P.R. Schreiner, H.P. Reisenauer, E. Matyus, A.G. Csaszar, A. Siddiqi, A.C. Simmonett, W.D. Allen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 11 (2009) 10385.
- Silva i wsp. 2009 – R. Silva, W.K. Gichuhi, V.V. Kislov, A. Landera, A.M. Mebel, A.G. Suits, *J.Phys.Chem.A* 113 (2009) 11182.
- Shen i wsp. 1990 – L.N. Shen, T.J. Doyle, W.R.M. Graham, *J.Chem.Phys.* 93 (1990) 1597.
- Shallcross i Carpenter 1958 – F. V. Shallcross i G. B. Carpenter, *Acta Cryst.* 11 (1958) 490.
- Shriever i wsp. – R. Schriver, M. Chergui, N. Schwentner, *J. Phys.Chem.* 95 (1991) 6124.
- Smith i wsp. 1993 – A. Smith, G. Schallmoser, A. Thoma, V. Bondybey, *J.Chem.Phys.* 98 (1993) 1776.
- Smith i wsp. 1994a – A.M. Smith, V.E. Bondybey, M. Horn, P. Botschwina, *J.Chem.Phys.* 100 (1994) 765.
- Smith i wsp. 1994b – A.M. Smith, C. Engel, A. Thoma, G. Schallmoser, B.E. Wurfel, V.E. Bondybey, *Chem.Phys.* 184 (1994) 233.
- Smith i wsp. 1995 – A.M. Smith, J. Agreiter, V.E. Bondybey, *Chem.Phys.Lett.* 244 (1995) 379.
- Smith-Gicklhorn i wsp. 2001 – A.M. Smith-Gicklhorn, M. Lorenz, R. Kolos, V.E. Bondybey, *J.Chem.Phys.* 115 (2001) 7534.
- Smith-Gicklhorn i wsp. 2002 – A.M. Smith-Gicklhorn, M. Lorenz, M. Frankowski, R. Kołos, V.E. Bondybey, *Chem.Phys.Lett.* 351 (2002) 85.
- Smith-Gicklhorn i wsp. 2002b – A.M. Smith-Gicklhorn, M. Frankowski, V.E. Bondybey, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 4 (2002) 1425.
- Stroh i wsp. 1989 – F. Stroh, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, H.P. Reisenauer, G. Maier, S. E. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem.Phys.Lett.* 160 (1989) 105.
- Snyder i wsp. 1969 – L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, P. Palmer, *Phys.Rev.Lett.* 22 (1969) 679.
- Snyder i wsp. 2005 – L.E. Snyder, F.J. Lovas, J.M. Hollis, D.N. Friedel, P.R. Jewell, A. Remijan, V.V. Ilyushin, E.A. Alekseev, S.F. Dyubko, *ApJ* 619 (2005) 914.
- Szczepański i Vala 1993 – J. Szczepanski, M. Vala, *J.Chem.Phys.* 99 (1993) 7371.
- Tanabashi i wsp. 2007 – A. Tanabashi, T. Hirao, T. Amano, P.F. Bernath, *Ap.J. Supplement Series*, 169 (2007) 472.
- Titarchuk i Halpern 2000 – T. Titarchuk i J.B. Halpern, *Chem.Phys.Lett.* 323(2000) 305.
- Tittle i wsp. 1999 – J. Tittle, D. Merkoziay, R. Liu, *Chem.Phys.Lett.* 305 (1999) 451.
- Thaddeus i wsp. 2008 – P. Thaddeus, C.A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brünken, M.C. McCarthy, M. Agúndez, M. Guélin, J. Cernicharo, *ApJ* 677 (2008) L1132.
- Thoma i wsp. 1992 – A. Thoma, B.E. Wurfel, R. Schlachta, G.M. Lask, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7231.
- Thompson i wsp. 1971 – K.R. Thompson, R.L. DeKock, W. Weltner Jr., *JACS* 93 (1971) 4688.
- Trolez i Guillemin 2005 – Y. Trolez, J.-C. Guillemin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7224.
- Turner 1971 – B.E. Turner, *ApJ* 163 (1971) L35.
- Turowski i wsp. 2008 – M. Turowski, M. Gronowski, S. Boyé-Péronne, S. Douin, L. Monéron, C. Crépin, R. Kolos: „*The C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> anion: First detection of its electronic luminescencje in rare gas solids*”, *J.Chem.Phys.* 128 (2008) 164304.

- Turowski i wsp. 2010 – M. Turowski, C. Crépin, M. Gronowski, J.-C. Guillemin, A. Coupeaud, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, R. Kołos: „*Electronic absorption and phosphorescence of cyanodiacetylene*”, *J.Chem.Phys.* 133 (2010) 074310.
- Turowski i wsp. 2012a – M. Turowski, C. Crépin, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, R. Kołos: „*Low temperature phosphorescence of dicyanoacetylene in rare gas solids*”, *Low Temp.Phys.* 38 (2012) 912.
- Turowski i wsp. 2012b – M. Turowski, C. Crépin, S. Douin, M. Gronowski, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, A. Wasiak, R. Kołos: „*Low temperature Raman spectra of cyanobutadiyne (HC<sub>3</sub>N)*”, *Vib. Spectrosc.* (2012, w druku); DOI nr: 10.1016/j.vibspec.2012.05.005.
- Turowski i wsp. 2012c – M. Turowski, M. Gronowski, J.-C. Guillemin, R. Kołos: „*Generation of H–Kr–C<sub>3</sub>N and H–Xe–C<sub>3</sub>N molecules*”, *J. Mol. Struct.* (2012, w druku); DOI nr: 10.1016/j.molstruc.2012.04.088.
- Turrell i wsp. 1957 – G.C. Turrell, W.D. Jones, A. Maki, *J.Chem.Phys.* 26 (1957) 1544.
- Uyemura i Maeda 1974 – M. Uyemura, S. Maeda; *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47 (1974)2930.
- Uyemura i wsp.1982 – M. Uyemura, S. Deguchi, Y. Nakada, T. Onaka, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55 (1982) 384.
- Vázquez-Mayagoitia i wsp. 2006 – A. Vázquez-Mayagoitia, R. Vargas, J.A. Nichols, P. Fuentealba, J. Garza, *Chem.Phys.Lett.* 419 (2006) 207.
- Vuitton i wsp.2003 – V. Vuitton, C. Gée, F. Raulin, Y. Bénilan, C. Crépin, M.-C. Gazeau, *Planet.Space Sci.* 51, 847 (2003).
- Waite i wsp. 2007 – J.H. Waite Jr., D.T. Young, T.E. Cravens, A.J. Coates, F.J. Crary, B. Magee, J. Westlake, *Science* 316 (2007) 870-875.
- Waluk 2011 – J. Waluk, *informacja prywatna*, IChF PAN 2011.
- Wang i wsp. 1995 – C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *Chem.Phys.Lett.* 237, 463 (1995).
- Weltner i McLeod 1964 – W. Weltner, Jr. i D. McLeod, *J.Chem.Phys.* 40 (1964) 1305.
- Wilson 2011 – E.K.Wilson, *Science & Engenering News 2011* – strona internetowa: [pubs.acs.org/cen/](http://pubs.acs.org/cen/)
- Whittle i wsp. 1954 – E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel, *J.Chem.Phys.* 22 (1954) 1943.
- Wight i wsp. 1976 – C.A. Wight, B.S. Ault, L. Andrews, *J.Chem.Phys.* 65 (1976) 1244.
- Winther i Schönhoff 1997 – F. Winther, M. Schönhoff, *J.Mol.Spectrosc.* 186 (1997) 54.
- Wu i Lee 2005 – Y.-J. Wu, i Y.-P. Lee, *J.Chem.Phys.* 123 (2005) 174301.
- Yamada i Winnewisser 1981 – K. Yamada, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* 36a (1981) 1052.
- Yamada i Winnewisser 1985 – K. Yamada, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* 40a (1985) 476.
- Yang i wsp. 1995 – X.Yang, E.R.Th.Kerstel, G.Scoles, R.J.Bemish, R.E.Miller, *J.Chem.Phys* 103 (1995) 8828.
- Yen i wsp. 2010 – T.A. Yen, , E. Garand, A.T. Shreve, D.M. Neumark, *J.Phys.Chem. A* 114 (2010) 3215.
- Zhan i Iwata 1996 – C. G. Zhan, S. Iwata, *J.Chem.Phys.* 104, 9058 (1996).



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.443/12**



90000000185304