

Instytut Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa



Marcin Gronowski

Teoria i eksperyment w badaniach
spektroskopii wybranych nitryli o
znaczeniu astrochemicznym oraz
cząsteczek pokrewnych

Praca doktorska

wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

A-21-2
A-21-7
A-21-15
H-54

Promotor pracy:

dr hab. Robert Kołos, prof. nadzw.

Zespół Astrochemii Laboratoryjnej

IChF PAN

H. N. K.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.428/11



Warszawa, listopad 2010



B. 428/11

Streszczenie

Opisane w Rozprawie badania teoretyczne i eksperymentalne miały na celu poszerzenie wiedzy o jednych z najważniejszych cząsteczek wykrywanych w ośrodku międzygwiazdowym, otoczkach okołogwiazdowych i atmosferze Tytana: nienasyconych nitrylach w, szczególności cyjanoacetylenach. Skoncentrowano się szczególnie na właściwościach chemicznych i spektroskopowych, istotnych dla badań astronomicznych. Zaproponowano „nowe” cząsteczki o znaczeniu astrochemicznym. Wyselekcjonowano cząsteczki istotne dla radioastronomii oraz potencjalnie odpowiedzialne za rozmyte linie międzygwiazdowe.

Zbadano metodami *ab initio* trwałość termodynamiczną izomerów HC_5N , C_4H_2^+ , OC_3N , C_6H_2^+ . Wyróżniono najtrwalsze z nich i podano parametry geometryczne oraz częstotliwości oscylacyjne w przybliżeniu harmonicznym.

Obliczono z dużą dokładnością równowagowe stałe rotacyjne, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, stałe rotacyjne w podstawowym stanie oscylacyjnym, a także anharmoniczne częstotliwości oscylacyjne OC_2NH , OCNH , O(H)CN , $\text{O(H)C}_2\text{H}$, C_3N^- , C_5N^- oraz najtrwalszych izomerów HC_3N oraz HC_5N . Dla kilku cząsteczek porównano wyniki teoretyczne z wartościami eksperymentalnymi. Oszacowano dokładność stosowanych metod teoretycznych.

Dokonano przeglądu stanów elektronowych C_3N^- , C_5N^- oraz izomerów HC_3N i HC_5N . Przewidziano dla nich równowagowe parametry geometryczne, harmoniczne częstotliwości oscylacyjne oraz energię w stanach elektronowo wzbudzonych. Podano siły oscylatorów przejść ze stanu podstawowego do stanów singletowych oraz radiacyjne czasy życia fosforescencji tryplet-singlet. Spośród badanych cząsteczek wytypowano iminę C_3NH jako związek potencjalnie mogący wykazywać absorpcję elektronową w zakresie odpowiadającym dotychczas niezidentyfikowanym rozmytym liniom międzygwiazdowym.

Wykonane pomiary widm oscylacyjnych produktów fotolizy HC_3N w matrycy argonowej zaowocowały identyfikacją HCNC_2 i potwierdzeniem identyfikacji C_3N^- . Rozpatrzono OC_3N jako jeden z potencjalnych produktów fotolizy cyjanoacetyleny w obecności śladów tlenu.

Przedstawiono również wyniki obliczeń dla HMgNC i HMgCN inicjujące nową tematykę badawczą: spektroskopię metalorganicznych nitryli o znaczeniu astrochemicznym.

Abstract

The theoretical and experimental studies described in the Dissertation were conducted with the aim of broadening the knowledge on unsaturated nitriles, like cyanoacetylenes. These are one of the most important molecules detected in the interstellar medium, in circumstellar shells and in Titan's atmosphere. I have concentrated on chemical and spectroscopic properties, essential for the molecular astrophysics. "New", potentially astrochemical molecules were proposed. Those of importance for radio astronomy and for understanding the nature of diffuse interstellar bands were indicated.

Thermodynamic stability of HC_5N , C_4H_2^+ , OC_3N , C_6H_2^+ was studied by *ab initio* calculations. Geometrical parameters and harmonic frequencies were predicted for the most stable isomers. High precision equilibrium rotational constants, vibration-rotation coupling constants, ground-state rotational constants, and anharmonic frequencies were calculated for OC_2NH , OCNH , O(H)CN , $\text{O(H)C}_2\text{H}$, C_3N^- , C_5N^- , as well as for the most stable isomers of HC_3N and HC_5N . Some results could be compared to accessible experimental values. Precision of applied theoretical methods was estimated.

Excited electronic states of C_3N^- , C_5N^- , and of the isomers of HC_3N and HC_5N were investigated. Equilibrium geometrical parameters, harmonic frequencies, and excitation energies were predicted for the lowest electronic states of these molecules. Oscillator strength (for singlets states) and phosphorescence radiative lifetimes (for triplets states) were calculated. One of the cyanoacetylene isomers, namely C_3NH , is predicted to absorb visible light within the range of so far unidentified diffuse interstellar bands.

Theoretical calculations support the experimental identification of C_3N^- and HCNC_2 . These molecules were generated in electrical discharges (cold-window-radial-discharge technique; CWRD) through cyanoacetylene. The OC_3N radical was tentatively identified in a noble gas matrix by infra-red absorption spectroscopy.

First results of the theoretical investigation on HMgNC and HMgCN molecules were reported. These open up a new research topic: the spectroscopy of astrochemically relevant organometallic nitriles.

Praca doktorska częściowo realizowana w ramach projektów badawczych
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego 3-T09A-077-27 oraz NN 204 152 036.

Pragnę serdecznie podziękować
prof. dr hab. Robertowi Kołosowi
*za pomoc i wsparcie w trakcie prowadzenia badań
oraz cenne uwagi na temat Rozprawy doktorskiej*

Gorące podziękowania dla
mojej Żony – Ewy
za wszystko



Dziękuję:

mgr. Michałowi Turowskiemu

*za udaną współpracę
cenne rozmowy i uwagi*

prof. Joannie Sadlej

*za wprowadzenie w tematykę obliczeń kwantowomechanicznych
oraz liczne cenne sugestie*

prof. Jean-Claude Guillemin

za zaproszenie do udziału w syntezach chemicznych

dr. Stéphane Douin

za wprowadzenie w tematykę CRDS

oraz wszystkim koleżankom i kolegom

z Instytutu Chemii Fizycznej PAN.



Spis treści

1	Charakterystyka ośrodka międzygwiazdowego	23
1.1	Materia międzygwiazdowa	23
1.2	Charakterystyka dotychczas odkrytych cząsteczek międzygwiazdowych	26
1.3	Cyjanoacetyleny (H(CC) _n CN) w przestrzeni międzygwiazdowej i w laboratorium	27
1.4	Trwałość i względne obfitości cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej	31
1.5	Rozmyte linie międzygwiazdowe	32
2	Cele pracy	35
3	Metody teoretyczne	37
3.1	Równanie Schrödingera. Przybliżenie Borna-Oppenheimera.	37
3.2	Standardowe metody chemii kwantowej	39
3.2.1	Wielokonfiguracyjna metoda SCF	41
3.2.2	Metody z rodziny CC	43
3.3	Przewidywanie widm oscylacyjnych i rotacyjnych	46
3.3.1	Opis rotacji i oscylacji cząsteczek	46
3.3.2	Przewidywanie intensywności pasm w spektroskopii IR i Ramana	48
3.4	Efekty relatywistyczne	49
3.4.1	Radiacyjny czas życia fosforescencji	49
3.4.2	Skalarne efekty relatywistyczne	50
3.5	Dokładność i kalibracja metod	51
4	Metody doświadczalne	55
4.1	Technika matryc niskotemperaturowych	55
4.2	Metoda CWRD	57

4.3	Aparatura i procedura eksperymentalna.	59
4.4	Synteza, materiały do badań.	60
5	Wyniki	63
5.1	Dokładność metod teoretycznych.	63
5.1.1	Kalibracja obliczeń stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym	63
5.1.2	Kalibracja obliczeń częstotliwości oscylacyjnych	66
5.1.3	Dokładność obliczeń momentu dipolowego cząsteczek	68
5.1.4	Obliczenia testowe	69
5.1.4.1	HNCO	69
5.1.4.2	O(H)CN i O(H)C ₂ H	73
5.2	Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna oraz trwałość izomerów	75
5.2.1	Cyjanoacetylen (HC ₃ N) i jego izomery	75
5.2.1.1	C ₃ NH	84
5.2.1.2	Spektroskopia oscylacyjna HCNC ₂	85
5.2.1.3	Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna cyjanowinylidenu	88
5.2.2	Cyjanodiacetylen (HC ₅ N) i jego izomery	93
5.2.2.1	Trwałość izomerów HC ₅ N.	93
5.2.2.2	Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna izomerów HC ₅ N	95
5.2.3	Spektroskopia oscylacyjna C ₃ N ⁻ i C ₅ N ⁻	109
5.2.4	Rodnik OC ₃ N i jego izomery	112
5.2.4.1	Trwałość OC ₃ N i jego izomerów	112
5.2.4.2	Spektroskopia oscylacyjna OC ₃ N – obliczenia teoretyczne i analiza widm pochodzących z matrycy argonowej	114
5.2.5	Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna OC ₂ NH	117
5.2.6	Izomery C ₄ H ₂ ⁺ i C ₆ H ₂ ⁺	119
5.3	Przewidywanie spektroskopii elektronowej	123
5.3.1	Poszukiwanie nisko leżących stanów elektronowych	123
5.3.2	Analiza stanów elektronowych HC ₃ N	125
5.3.3	Analiza stanów elektronowych HC ₅ N	135
5.3.4	Analiza stanów elektronowych w anionach C ₃ N ⁻ i C ₅ N ⁻	138

6	Co dalej?	145
6.1	Związki o znaczeniu astrochemicznym zawierające magnez	145
6.1.1	Dlaczego związki metaloorganiczne	145
6.1.2	Obliczenia dla HMgNC i HMgCN	146
6.2	Spektroskopia strat we wnęce, CRDS	150
6.2.1	Podstawy metody CRDS, zestaw eksperymentalny	150
6.2.2	Procedura eksperymentalna	151
6.2.3	Testowe pomiary i wnioski	151
7	Podsumowanie i wnioski	155
A	Obliczenia DFT dla 15 izomerów HC₅N	157
B	Obliczenia CASSCF dla C₃N	167
C	Spis publikacji własnych	169
	Bibliografia	171
	Spis rysunków	181
	Spis tablic	185

Stosowane oznaczenia i konwencje

Staralem się konsekwentnie stosować powszechnie przyjęte oznaczenia. Poniżej przedstawiam wykaz często używanych symboli i oznaczeń, których wyjaśnienie nie znajduje się w tekście Rozprawy.

We wzorach matematycznych:

a – operator anihilacji

a^\dagger – operator kreacji

$\delta(x)$ – delta Diraca.

$|HF\rangle$ – funkcja falowa uzyskana w metodzie Hartree-Focka

$|vac\rangle$ – stan próżni fizycznej

W sumowaniach lub iloczynach (o ile nie oznaczono inaczej) poszczególne wskaźniki odpowiadają:

$i\alpha, j\alpha$ – wszystkie elektrony o spinie α

$i\beta, j\beta$ – wszystkie elektrony o spinie β

γ – wszystkie jądra atomowe

A, B, C, D – wszystkie nieobsadzone spinorbitale

I, J, K, L – wszystkie obsadzone spinorbitale

i, j – wszystkie elektrony

P, Q, R, S – wszystkie dostępne spinorbitale

p, q, r, s – wszystkie dostępne orbitale

W nagłówkach tabel (o ile nie zaznaczono inaczej)

$\Delta\nu$ – przesunięcie izotopowe w cm^{-1}

ΔI_{IR} – efekt izotopowy dla absolutnej intensywności IR w procentach

ΔS – efekt izotopowy dla aktywności ramanowskiej w procentach

ν – częstotliwości drgań w cm^{-1}

anh. – wynik obliczeń anharmonicznych



exp. – wartości pochodzące z pomiarów eksperymentalnych

gaz – wartości eksperymentalne zmierzone w fazie gazowej

harm. – wynik obliczeń harmoniczných

I_{IR} – absolutna intensywność IR w km/mol

Ne,Ar,Kr – wartości eksperymentalne zmierzone odpowiednio w matrycy neonowej, argonowej, kryptonowej

S – aktywność ramanowska w $\text{Å}^4/\text{a.m.u}$

scal. – wartości częstotliwości harmoniczných skalowane przez czynnik 0.96

Oznaczenia zakresów promieniowania elektromagnetycznego:

IR – podczerwień

MV – mikrofałe

UV – ultrafiolet

UV-VIS – światło widzialne i ultrafiolet

Jednostki:

mbar – 10 Pa

pc – parsek, około $3.086 \cdot 10^{16}$ m

Nazwy metod obliczeniowych:

B3LYP – jeden z funkcjonałów DFT, nazwa pochodzi od nazwisk Becke, Lee, Young, Parr

BCCSD – metoda sprzężonych klasterów bazująca na orbitalach Bruecknera ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi. Równoważne CCSD

BCCSD(T) – metoda sprzężonych klasterów bazująca na orbitalach Bruecknera ze wzbudzeniami pojedynczymi, podwójnymi i uwzględnionymi w sposób perturbacyjny wzbudzeniami trypletowymi. Wyniki numeryczne zazwyczaj bardzo zbliżone do CCSD(T).

CASSCF(a,b1 b2 b3 ...) – metoda pola samouzgodnionego z zupełną przestrzenią aktywną (ang. *Complete active space self-consistent field* (a – liczba elektronów w przestrzeni aktywnej, b1, b2, b3 – liczba orbitali w przestrzeni aktywnej o odpowiedniej symetrii. Dla cząsteczek płaskich b1, b2 odpowiadają A', A'' a dla cząsteczek liniowych obliczenia są wykonywane w ramach symetrii C_{2v} i b1, b2, b3, b4 odpowiadają A1, B1, B2, A2).

CC – metoda sprzężonych klasterów (ang. *coupled cluster*)

CCS – metoda sprzężonych klasterów ze wzbudzeniami pojedynczymi. Równoważne

metodzie HF

CCSD – metoda sprzężonych klasterów ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi

CCSD(T) – metoda sprzężonych klasterów ze wzbudzeniami pojedynczymi, podwójnymi i uwzględnionymi w sposób perturbacyjny wzbudzeniami trypletowymi

CI – metoda oddziaływania konfiguracji (ang. *configuration interaction*)

CIS – metoda oddziaływania konfiguracji ze wzbudzeniami pojedynczymi

HF – metoda Hartree–Focka

MRCI+Q – wieloreferencyjna metoda oddziaływania konfiguracji z uwzględnioną korektą Davidsona

SCF – metoda pola samouzgodnionego (ang. *self-consistent field*)

Ogólne oznaczenia stanów elektronowych:

S_0 – podstawowy stan singletowy

S_1 – pierwszy wzbudzony stan singletowy

T_1 – najniżej leżący stan trypletowy

Inne skróty:

ISM – ośrodek międzygwiazdowy (ang. *Interstellar medium*)

ZPE – energia drgań zerowych

Od Autora

Przedstawiona rozprawa doktorska powstała w Zespole Astrochemii Laboratoryjnej IChF PAN i jest wynikiem pięciu lat moich badań nad cząsteczkami istotnymi dla chemii atmosfer planet, komet i ośrodka międzygwiazdowego. Astrochemia, nauka interdyscyplinarna, znajdująca się na pograniczu chemii, fizyki i astronomii, wymaga stosowania różnorodnych metod badawczych. W pracy tej koncentruję się jedynie na niewielkim fragmencie zagadnień. Mam świadomość, że moja rozprawa nie omawia pełnego stanu wiedzy na temat tytułowego zagadnienia.

Przedstawione wyniki są w większości opublikowane lub są przygotowywane do druku. Uporządkowanie tych wyników w niniejszej rozprawie będzie, jak sądzę, pomocne w dalszych badaniach astrochemicznych, obliczeniowych lub spektroskopowych. Cytowania prac własnych wyróżniłem kolorem zielonym.

Rozprawę tę przygotowałem w języku polskim. Nie jest on jednak językiem powszechnie używanym w terminologii chemicznej i fizycznej. Konsekwentnie stosowałem język polski, choć niektóre pojęcia i nazwy nie zostały dotychczas jednoznacznie przetłumaczone, a w języku mówionym używa się określeń zaczerpniętych z języka angielskiego. Aby ułatwić lekturę, podaję niekiedy również odpowiedniki angielskie.

Ważną część Rozprawy stanowią wyniki przedstawiane w tabelach. Często zdarza się sytuacja, że odwołanie do tabeli znacznie wyprzedza jej pozycję w tekście. Może to stwarzać wrażenie braku uporządkowania, jednak rozmieszczenie tabel zostało dokładnie przemyślane. Przykładowo, tabele z częstotliwościami oscylacyjnymi i intensywnościami przejść w podczerwieni dla cyjanoacetyleny zostały umieszczone w rozdziale w którym opisuję ten związek i jego właściwości spektralne (choć odwołuję się do tych tabel już wcześniej). Na stronie 185 podałem spis wszystkich tabel, aby ułatwić lekturę tekstu.

Rozdział 1

Charakterystyka ośrodka międzygwiazdowego

1.1 Materia międzygwiazdowa

Jednym z najbardziej spektakularnych obiektów międzygwiazdowych jest mgławica Worek Węgla, widoczna gołym okiem. Występuje ona na południowej części nieba, nie była więc obserwowana przez europejskich astronomów. Przynajmniej najwcześniej odkrytym obiektem międzygwiazdowym półkuli północnej była Wielka Mgławica w Orionie. Tworzące ją gwiazdy można obserwować bez wykorzystania przyrządów optycznych, ale do obserwacji promieniowania odbitego od otaczającego je pyłu międzygwiazdowego niezbędny jest teleskop. Obiekt ten był ujęty w katalogu mgławic Charlesa Messiera pod numerem 42. W czasie odkrywania pierwszych mgławic nie znano ich pochodzenia. Najczęściej traktowano je jako obiekty utrudniające odkrywanie komet. Dopiero na początku dwudziestego wieku wraz ze sformułowaniem teorii fal elektromagnetycznych i upadkiem teorii eteru pojawiła się koncepcja ośrodka międzygwiazdowego. Hartmann [1] odkrył pierwsze linie absorpcyjne pochodzące z ośrodka międzygwiazdowego. Z kolei Barnard [2] stworzył pierwszy katalog ciemnych obłoków molekularnych.

Najpopularniejsza obecnie definicja materii międzygwiazdowej to:

Definicja 1.1 *Materia międzygwiazdowa – gaz i pył stanowiące część galaktyki i wypełniające przestrzeń pomiędzy gwiazdami.*

Pierwiastkiem najczęściej występującym w przestrzeni międzygwiazdowej jest wodór (Tab. 1.1). Kolejny, co do obfitości, pierwiastek to hel (dla którego brakuje wiarygodnego oszacowania ilości w przestrzeni międzygwiazdowej). Innym gazem

szlachetnym popularnym w przestrzeni międzygwiazdowej jest neon. Często spotykane pierwiastki to tlen, węgiel, azot, siarka i magnez. Należy się spodziewać, że większość związków chemicznych, występujących w przestrzeni międzygwiazdowej jest zbudowana właśnie z tych pierwiastków. Z tych samych pierwiastków jest zbudowana większość znanych na Ziemi biomolekuł. Podane w Tab. 1.1 obfitości pierwiastków były szacowane na podstawie dotychczasowych obserwacji ośrodka międzygwiazdowego występującego w naszej Galaktyce.

Tablica 1.1. Względne obfitości (w stosunku do wodoru) pierwiastków najczęściej występujących w przestrzeni międzygwiazdowej.

pierwiastek	Słońce	Przestrzeń międzygwiazdowa
	[3, 4, 5, 6]	[7]
H	1	1
He	0.1	—
Ne	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
O	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
C	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
N	$9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
S	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Mg	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Materia międzygwiazdowa w Drodze Mlecznej nie jest jednorodna. Występują obszary o różnej gęstości, składzie chemicznym, temperaturze. Zasadniczo w Galaktyce można wyróżnić kilka głównych składowych materii międzygwiazdowej [8, 9].

Rozmyte obłoki (ang *diffuse clouds*) zajmują kilka procent przestrzeni międzygwiazdowej. Typowe rozmiary takich obłoków to 100 – 300 pc. Gęstości obiektów tego typu są rzędu $10^1 - 10^2$ atomów/cm³, a panujące w nich temperatury wynoszą 50 – 100 K. Większość tych obłoków jest dobrze penetrowanych przez promieniowanie kosmiczne lub UV. Z tego powodu, skład chemiczny takich obiektów zależy od intensywności promieniowania otaczających gwiazd. W obłokach tych występują głównie obojętne atomy oraz proste molekuly. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę, do badania ich struktury przestrzennej i gęstości można wykorzystać emisję fal radiowych o długości 21 cm pochodzącą od atomów wodoru¹. Innymi wykorzystywanymi metodami badawczymi są spektroskopia UV-VIS i IR.

¹Spin protonu i elektronu mogą być ułożone w atomie wodoru równoległe lub antyrównoległe. Przejście pomiędzy tymi stanami odpowiada emisji fali o długości 21 cm

Obłoki molekularne zajmują zaledwie 1% przestrzeni międzygwiazdowej i mają rozmiary rzędu 70 pc. Stanowiły one zdecydowaną większość w katalogu Barnarda [2]. Obłoki te są relatywnie gęste ($10^2 - 10^6$ atomów/cm³) i chłodne (10 – 20 K). W takich warunkach większość atomów występuje w postaci molekuł. Ze względu na dość dużą gęstość obłoki te silnie absorbują światło w zakresie widzialnym. Są jednak częściowo przezroczyste dla promieniowania w zakresie fal radiowych. Z tego powodu, radioastronomia oraz spektroskopia w dalekiej podczerwieni są najczęściej wykorzystywanymi metodami badania obłoków molekularnych. Gęste obłoki molekularne są zazwyczaj otoczone przez rejony fotodysocjacji (ang. *photodissociation regions*, PDR), które mogą być penetrowane przez światło pobliskich gwiazd. W tych obszarach występują jony (C⁺) oraz niezwiązane atomy wodoru i tlenu. W kierunku centrum obłoku rośnie obfitość wodoru molekularnego, CO i węgla atomowego. Równocześnie spada ilość docierającego ultrafioletu i promieniowania kosmicznego. Często jako oddzielną kategorię traktuje się „półprzezroczyste” obłoki (ang. *translucent interstellar clouds*). Bywają one też zaliczane do rozmytych obłoków, ze względu na podobne metody badawcze. Obiekty takie mają gęstość rzędu $10^2 - 10^3$ atomów/cm³. Z tego względu mogą być w całości penetrowane przez światło UV podobnie, jak rozmyte obłoki międzygwiazdowe. Gęstość taka jest jednak wystarczająca, aby zachodziły reakcje chemiczne. Mała gęstość optyczna takich obłoków oznacza również niską intensywność rejestrowanych pasm. Utrudnia to detekcję „nowych” molekuł. Największą molekułą dotychczas zidentyfikowaną w półprzezroczystych obłokach jest kation C₄H₂⁺ [10]. Jego identyfikacja opierała się na widmach z zakresu widzialnego. Poszukiwano również większych kationów jak C₆H₂⁺ [10]. Spektroskopia elektronowa i w bliskiej podczerwieni są najczęściej wykorzystywanymi metodami badań półprzezroczystych obłoków międzygwiazdowych.

Ciepłe neutralne obłoki (ang. *warm neutral medium*) zajmują 10 – 20% przestrzeni międzygwiazdowej (typowe rozmiary to 300 – 400 pc). Niskiej gęstości ($10^{-1} - 10^{-2}$ atomów/cm³) towarzyszy wysoka temperatura: 6000 – 10 000 K. Najpopularniejszą metodą obrazowania takich obszarów jest obserwacja emisji promieniowania 21 cm. Wodór występuje tam głównie w postaci atomowej. Ze względu na niską gęstość i wysoką temperaturę, około 10% wodoru występuje w postaci zjonizowanej.

Ciepłe zjonizowane obłoki (ang. *warm ionized medium*) zajmują 20 – 50% przestrzeni międzygwiazdowej, ich rozmiary dochodzą do 1000 pc a temperatury sięgają 8000 K. Gęstości są zbliżone do występujących w ciepłych neutralnych obłokach. Praktycznie wszystkie atomy w takich obłokach występują w formie zjonizowanej. Do kategorii tej dodaje się często rejony H II, czyli obszary zjonizowanego wodoru, otaczające młode gorące gwiazdy.

Gorące zjonizowane obłoki mają gęstości rzędu $10^{-2} - 10^{-3}$ atomów/cm³ i temperatury dochodzące do 10^6 K. Mogą zajmować 30 – 70% przestrzeni międzygwiazdowej. Wszystkie atomy są w nich zjonizowane, a atomy metali i węgla mogą być zjonizowane wielokrotnie.

1.2 Charakterystyka dotychczas odkrytych cząsteczek międzygwiazdowych

Większość z ponad 170 cząsteczek² dotychczas odkrytych w przestrzeni międzygwiazdowej została zaobserwowana poprzez spektroskopię rotacyjną. Spektroskopia w zakresie fal radiowych to obecnie najbardziej efektywna metoda odkrywania takich molekuł. Ma ona jednak ograniczenia: może być łatwo stosowana tylko dla molekuł mających niezerowy elektryczny moment dipolowy³. Z tego powodu, na liście dotychczas odkrytych cząsteczek nie pojawiły się homojądrowe molekuły jak O₂, N₂.

Lista cząsteczek międzygwiazdowych, które zostały zaobserwowane poprzez spektroskopię elektronową jest krótka. Są to: CH, CN, CH⁺, C₂, C₃, H₂, CO, HCl, NH, OH, OH⁺ i C₄H₂⁺. Cząsteczka C₂, nie posiadająca widma rotacyjnego i oscylacyjnego, mogła zostać zaobserwowana tylko poprzez spektroskopię w zakresie UV-VIS. Ilustruje to fakt, że choć spektroskopia elektronowa nie jest efektywną metodą znajdowania nowych cząsteczek, to niejednokrotnie dostarcza bardzo cennych informacji.

²Aktualną, ale nie w pełni kompletną listę dotychczas odkrytych międzygwiazdowych molekuł można znaleźć na stronie <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

³Dokładniej elektryczny moment dipolowy nie może być równy zeru w stanie elektronowym i oscylacyjnym, w który aktualnie znajduje się cząsteczka. Zazwyczaj w ośrodku międzygwiazdowym cząsteczki znajdują się w podstawowym stanie oscylacyjnym i elektronowym. Ponadto czasami można obserwować słabe przejścia kwadrupolowe.

1.3 Cyjanoacetyleny ($H(CC)_nCN$) w przestrzeni międzygwiazdowej i w laboratorium

Obserwowane pasma są związane z przejściami absorpcyjnymi z wzbudzonych poziomów rotacyjnych podstawowego stanu elektronowego. Pozwala to oszacować temperaturę rotacyjną badanej molekuly. Zwykle temperatury rotacyjne wyznaczone na podstawie widm cząsteczek niepolarnych (np. H_2 , C_2) są znacznie wyższe, niż dla cząsteczek polarnych (np. CN), jako że te ostatnie mogą relatywnie szybko utracić nadmiar energii w wyniku emisji promieniowania w zakresie mikrofalowym lub podczerwieni i znajdują się one głównie w kilku najniższych stanach rotacyjnych. Powoduje to, że przy tej samej gęstości kolumnowej i sile oscylatora dla przejścia elektronowego łatwiej jest zaobserwować w przestrzeni międzygwiazdowej cząsteczkę polarną.

Większość z odkrytych cząsteczek nie jest trwała w ziemskich laboratoriach. Są to często rodniki (OH , C_5H , $MgCN$, $MgNC$) lub nienasycone związki węgla, azotu i tlenu (HC_3N , HC_5N , $HC(O)CN$, HNC_3). Molekuly te mogą być zaskakująco trwałe w warunkach międzygwiazdowych.

Wśród odkrytych cząsteczek są również proste związki organiczne jak etanol, acetonitryl, kwas octowy, eter metylo-etylowy oraz nieorganiczne sole, jak $NaCl$, KCl . Pomimo intensywnych poszukiwań nie udało się dotychczas odkryć aminokwasów.

Coraz większą grupę związków odkrytych w przestrzeni międzygwiazdowej stanowią aniony. Ich obecność była zaskoczeniem ze względu na nieduże energie jonizacji, choć wcześniej niektóre modele astrochemiczne wskazywały na obecność ujemnie naładowanych cząsteczek. Lista zaobserwowanych anionów obejmuje (w nawiasach podaje rok detekcji w przestrzeni międzygwiazdowej): CN^- (2010) [11], C_3N^- (2008) [12], C_5N^- (2008) [13], C_4H^- (2007) [14], C_6H^- (2006, pierwszy odkryty anion w przestrzeni międzygwiazdowej) [15], C_8H^- (2007) [16]. Aniony można obecnie uznać za jeden z najaktualniejszych tematów astrochemii. W grupie tej dominują liniowe pochodne cyjanoacetylenów lub poliacetylenów. Poza anionem CN^- są obdarzone dość dużą wartością momentu dipolowego, co ułatwiło detekcje. Z kolei spora obfitość anionu CN^- w porównaniu z obojętnym rodnikiem CN ($N[CN^-]/N[CN] \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$) umożliwiła jego detekcję mimo małej polarności.

1.3 Cyjanoacetyleny ($H(CC)_nCN$) w przestrzeni międzygwiazdowej i w laboratorium

Najmniejszym przedstawicielem tej grupy cząsteczek jest cyjanoacetylen, odkryty w przestrzeni międzygwiazdowej w roku 1971 [17]. Znaleziono też kolejne

elementy szeregu homologicznego: HC_5N [18], HC_7N [19], HC_9N [20], HC_{11}N [21]. Obecnie HC_{11}N jest największym związkiem jednoznacznie wykrytym w przestrzeni międzygwiazdowej ⁴

Zgodnie z intuicją chemiczną cyjanoacetyleny są liniowe. Wiązania potrójne są w tych związkach sprzężone, co zapewnia im dużą trwałość fotochemiczną. Cechą charakterystyczną cyjanoacetylenów jest duża wartość momentu dipolowego, rosnąca wraz z rozmiarem łańcucha. Związki te mogą więc być z łatwością obserwowane metodami radioastronomii. Można przypuszczać, że w przestrzeni międzygwiazdowej występują również symetryczne cyjanoacetyleny z szeregu $\text{NC}(\text{CC})_n\text{CN}$, posiadają one jednak zerowy moment dipolowy. Z cyjanoacetylenów, w wyniku reakcji z wodą, mogą powstawać aminokwasy, czemu przypisywane jest znaczenie biologiczne. W przestrzeni międzygwiazdowej zostało zidentyfikowanych wiele cząsteczek spokrewnionych z cyjanoacetylenami jak $\text{HC}(\text{O})\text{CN}$, C_5N , C_5N^- , HCCN , H_2CCN , HC_3NH^+ .

Tablica 1.2. Względne obfitości elementów dwóch szeregów homologicznych w obłoku TMC-1 [23]. Jako jednostkę przyjęto obfitość wodoru.

n	1	2	3	4
$\text{H}(\text{CC})_n\text{CN}$	$7.94 \cdot 10^{-9}$	$5.62 \cdot 10^{-9}$	$1.58 \cdot 10^{-9}$	$0.50 \cdot 10^{-9}$
$(\text{CC})_{n+1}\text{H}$	$3.36 \cdot 10^{-8}$	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	

Tablica 1.3. Porównanie gęstości kolumnowych (cm^{-2}) różnych molekuł w IRC+10216 [24, 12, 13].

n	1	2	3	4
$\text{H}(\text{CC})_n\text{CN}$	$1.7 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{14}$	$2.7 \cdot 10^{13}$
$(\text{CC})_n\text{CN}$	$3.1 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{12}$		
$(\text{CC})_n\text{CN}^-$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$3.4 \cdot 10^{12}$		

W Tab. 1.2 przedstawiłem względne obfitości cyjanoacetylenów. Jak widać, HC_9N jest o jeden rząd wielkości mniej niż HC_3N . Różnice te nie są duże, jeśli porównamy je ze zmianami obfitości molekuł o podobnej wielkości z szeregu $(\text{CC})_{n+1}\text{H}$. Porównanie gęstości kolumnowych w otoczce gwiazdy węglowej IRC+10216 pokazuje,

⁴W momencie kończenia pisania tej pracy pojawiła się informacja o odkryciu C_{60} i C_{70} w młodej mgławicy planetarnej [22]. Jeśli zostanie ona potwierdzona, wówczas fulereny będą największymi molekułami odkrytymi poza Ziemią.

1.3 Cyjanoacetyleny ($H(CC)_nCN$) w przestrzeni międzygwiazdowej i w laboratorium

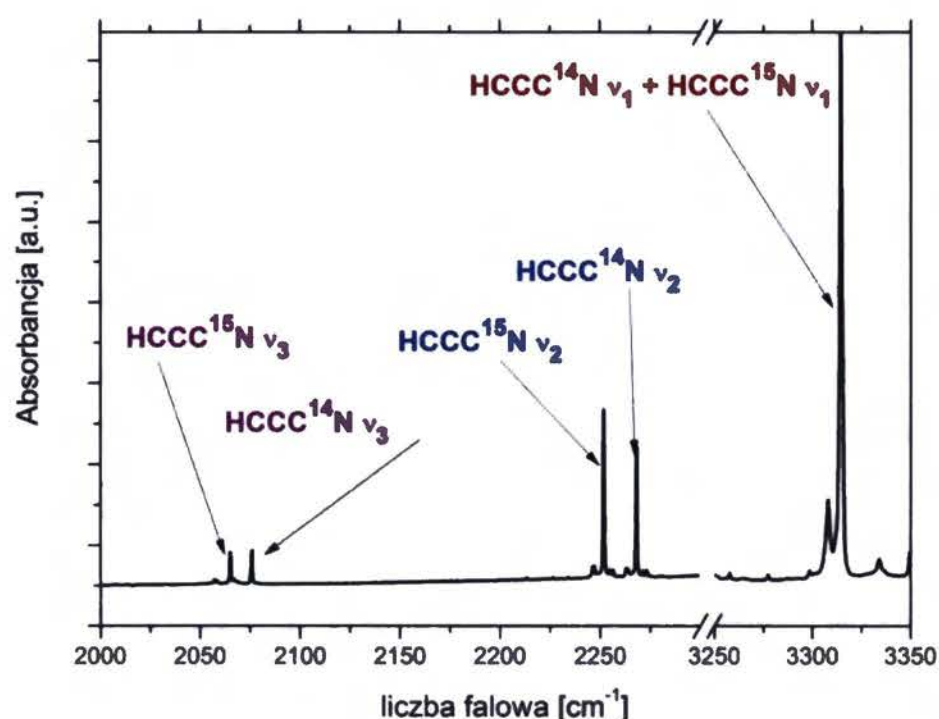
że również tutaj zmiany w stężeniach cyjanoacetylenów są niewielkie. Proste pochodne cyjanoacetylenów – rodnik i anion – występują zdecydowanie rzadziej. Dla zaobserwowanych w przestrzeni międzygwiazdowej szeregów homologicznych, stężenie molekuł maleje wraz ze wzrostem rozmiarów. Ciekawy wyjątek stanowią aniony C_3N^- i C_5N^- , których obfitości pozostają na tym samym poziomie (w granicach niepewności pomiarowej). Wśród molekuł o podobnych rozmiarach, cyjanoacetyleny są jednymi z najczęściej występujących cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej [24].

Tablica 1.4. Najtrwalsze izomery HC_3N . Porównanie energii (kcal/mol) przewidywanych różnymi metodami teoretycznymi.

izomer	ΔE		
	CCSD(T)+B3LYP /aug-cc-pVTZ [25]	CCSD(T)/cc-pVTZ //B3LYP/DZP [26]	CCSD(T) /DZP [27]
HC_3N	0	0	0
HC_2NC	26.6	27.2	—
$C_2(H)CN$	48.6	—	47.2
C_3NH	50.9	52.5	—
$HCNC_2$	77.6	79.8	—

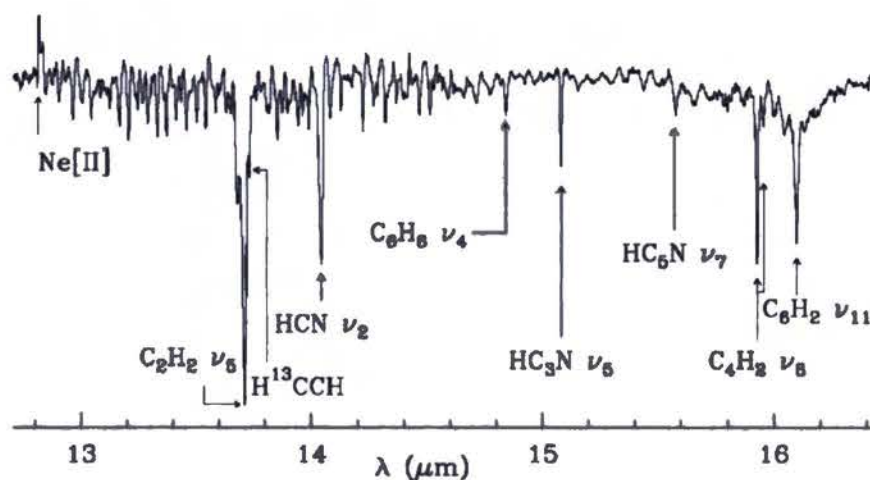
Cyjanoacetylen posiada kilka izomerów, które były wielokrotnie badane metodami teoretycznymi [28, 29, 25]. Na podstawie obliczeń wskazano cztery najtrwalsze izomery (poza HC_3N): HC_2NC , $C_2(H)CN$, C_3NH i $HCNC_2$ (Tab. 1.4). Związki HC_3N , HC_2NC i C_3NH zostały zaobserwowane w przestrzeni międzygwiazdowej [30, 17, 31, 32] poprzez spektroskopię rotacyjną. Dotychczas nie udało się zaobserwować w kosmosie $C_2(H)CN$ i $HCNC_2$. Cyjanowinylidenu ($C_2(H)CN$) nie wykryto najprawdopodobniej ze względu na małą wartość elektrycznego momentu dipolowego. Z kolei $HCNC_2$, mający duży moment dipolowy [25], nie został znaleziony zapewne z powodu niskiej obfitości w przestrzeni międzygwiazdowej.

Cyjanoacetylen był wielokrotnie badany laboratoryjnie [28]. Doskonale znane są jego widma rotacyjne [33, 34], oscylacyjne [35] i elektronowe [36] zmierzone w fazie gazowej. Wszystkie cyjanoacetyleny posiadają co najmniej dwa intensywne pasma w widmie w podczerwieni (widmo IR pochodzące z moich pomiarów w matrycy argonowej zaprezentowałem na Rys. 1.1). Pierwsze z nich związane jest z drganiem rozciągającym H-C (ν_1), natomiast drugie z drganiem rozciągającym potrójnego



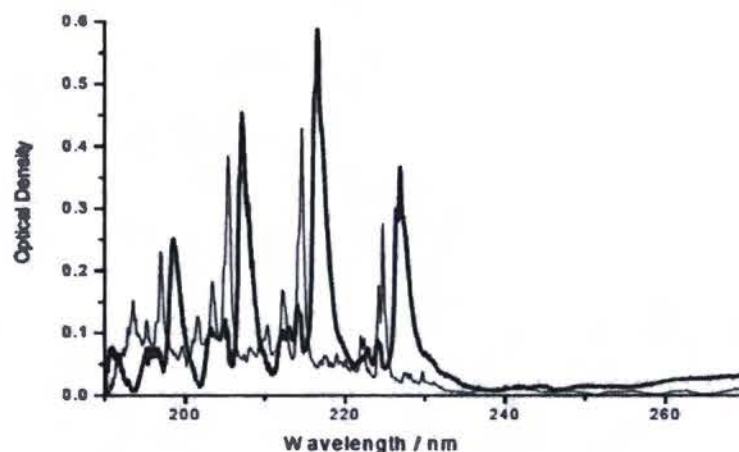
Rysunek 1.1. Widmo IR równomolowej mieszaniny dwóch izotopomerów cyjanoacetyleny w matrycy argonowej.

wiązania $C\equiv N$ (ν_2). W zakresie podczerwieni cyjanoacetylen, podobnie jak poliacyetyleny i cyjanopoliacyetyleny, był obserwowany w ośrodku międzygwiazdowym i na Tytanie. Przykładowe widmo pochodzące z obserwacji mgławicy planetarnej przedstawiono na Rys. 1.2.



Rysunek 1.2. Widmo mgławicy planetarnej CRL 618 w zakresie średniej podczerwieni. Widać między innymi pasma związane z drganiem zginającym CCH cyjanoacetyleny. Przedruk z [37].

Główne cechy spektralne w absorpcyjnym widmie UV-VIS (Rys. 1.3) cyjanoacetyleny związane są z przejściem $B^1\Delta - X^1\Sigma^+$ i pojawiają się w zakresie 240 – 200 nm, gdzie widmo jest zdominowane przez intensywną progresję o odstępach wibronowym odpowiadającym drganiu rozciągającemu $C\equiv N$.



Rysunek 1.3. Widmo elektronowe cyjanoacetyleny w fazie gazowej (cienka linia) i w matrycy argonowej (gruba linia). Przedruk z [28].

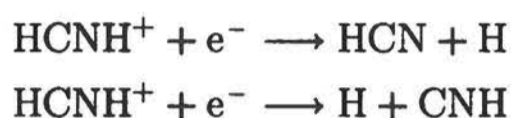
Cyjanoacetylen był wielokrotnie poddawany badaniom fotofizycznym w fazie gazowej [38, 39]. Główne produkty fotolizy to C_2H , CN , C_3N i C_2 [39]. Wielokrotnie były również badane produkty fotolizy cyjanoacetyleny w matrycach niskotemperaturowych [28, 40, 41]; zidentyfikowano między innymi: HC_2NC , C_3NH , $HCNC_2$, HC_3N^+ . Jako główną metodę detekcji stosowano spektroskopię w podczerwieni. Wśród produktów fotolizy HC_3N przeważają cząsteczki o znaczeniu astrochemicznym. Wiele z nich zostało zaobserwowanych w przestrzeni międzygwiazdowej. Jednak fotoliza cyjanoacetyleny może zostać określona jako „droga na skróty”, gdyż procesy zachodzące w trakcie eksperymentu są inne niż te spodziewane w przestrzeni międzygwiazdowej.

1.4 Trwałość i względne obfitości cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej

W warunkach międzygwiazdowych, przy bardzo niskich gęstościach i dużej intensywności promieniowania kosmicznego oraz UV, dłużej przetrwać mogą tylko cząsteczki o dużej stabilności fotochemicznej. Z tego powodu, cząsteczki zawierające silne wielokrotne wiązania, podobne jak w cyjanoacetylenach, są dobrymi kandydatami na obiekty astrochemiczne. Potwierdza to fakt, że wśród cząsteczek dotychczas odkrytych w przestrzeni dominują układy nienasycone. Można się spodziewać, że cząsteczki o dużych wartościach energii dysocjacji żyją dłużej w przestrzeni międzygwiazdowej. Właśnie najtrwalsze z izomerów cyjanoacetyleny zostały tam odkryte.

Jednak w ośrodku międzygwiazdowym nie panuje równowaga termodynamiczna. Cząsteczki mające wspólnego prekursora, powstające w tym samym procesie, mogą

mieć podobne obfitości, mimo całkiem odmiennej trwałości termodynamicznej. Doskonałym przykładem jest prawie identyczna obfitość HCN i HNC. Różnica energii pomiędzy HNC i HCN wynosi 14.8 ± 2.0 [42]. Zgodnie z rozkładem Boltzmana stosunek obfitości $N[\text{HNC}]/N[\text{HCN}]$ powinien wynosić (przy temperaturze rzędu 100 K) około 10^{-33} . Jednak, jak potwierdziły obserwacje, stosunek ten jest bliski 1 [43, 44], co jest tłumaczone bardzo podobną drogą syntezy [45]:



W podobny sposób można również próbować tłumaczyć obserwacje izomerów cyjanoacetyleny w przestrzeni międzygwiazdowej [46]. Kation HC_3NH^+ zderza się z elektronem. W wyniku tego powstaje rodnik HC_3NH . Ma on duży nadmiar energii, rzędu 150 kcal/mol. Taka energia jest wystarczająca, aby nastąpiło oderwanie jednego z wodorów. W wyniku tego procesu powstaje HC_3N albo C_3NH . Jednak energia posiadana przez rodnik jest też wystarczająca do izomeryzacji i utworzenia np. HC_2NCH , który też może stracić jeden z dwóch wodorów, co prowadzi do powstania HC_2NC lub HCNC_2 . Sugerowałoby to, że obfitości izomerów HC_3N muszą być podobne. Stosunek $N[\text{HC}_2\text{NC}]/N[\text{C}_3\text{NH}] \approx 8$ [32, 30, 47]. Wartość ta jest daleka od stosunku wynikającego z rozkładu Boltzmana (po uwzględnieniu danych z Tab. 1.4). Ponieważ HC_2NC jest stabilniejszy fotochemicznie (co jest konsekwencją niższej energii) od C_3NH , to mimo bardziej skomplikowanej ścieżki reakcji występuje nieznacznie częściej w przestrzeni międzygwiazdowej. Obfitość HC_3N jest zdecydowanie większa niż HC_2NC i C_3NH , jako że do jego powstania prowadzą głównie reakcje acetyleny z cyjanowodorem.

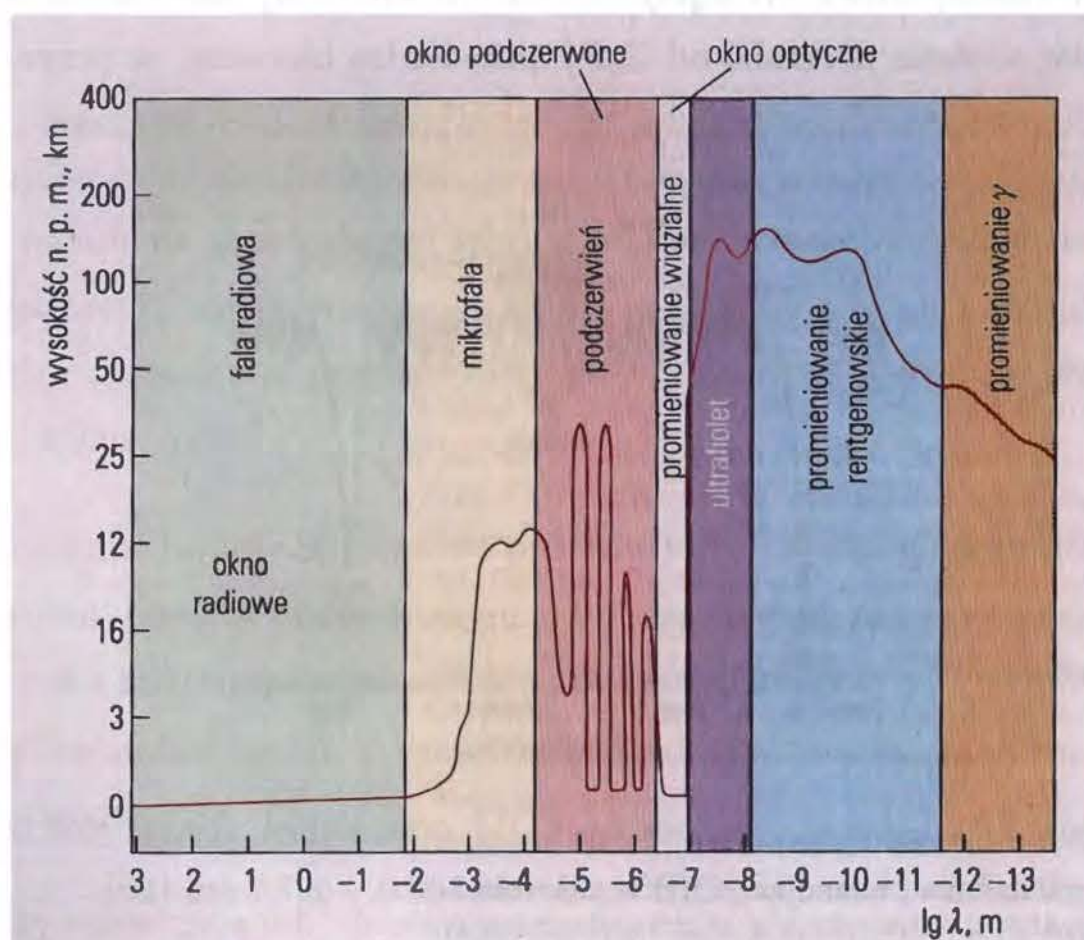
Aby skutecznie przewidywać znaczenie potencjalnych składników ośrodka międzygwiazdowego trzeba znać zarówno ich trwałość fotochemiczną i termodynamiczną a także potencjalne ścieżki ich syntezy w ISM.

1.5 Rozmyte linie międzygwiazdowe

Pierwszej identyfikacji indywidualów występujących w materii międzygwiazdowej dokonał Hartmann w roku 1904 [1]. Obserwował on gwiazdę podwójną δ Ori. Linie widmowe pochodzące od każdego ze składników gwiazdy podwójnej zmieniały swoje położenie ze względu na efekt Dopplera. Jednak zaobserwowane wówczas linie wapnia nie zmieniały swojej pozycji wraz z ruchem gwiazd krążących po orbicie wokół

wspólnego środka masy. W związku z tym musiały pochodzić od obiektu znajdującego się między gwiazdą, a obserwatorem. Kolejne, podobne obserwacje doprowadziły do odkrycia innych wąskich linii atomowych z ośrodka międzygwiazdowego.

W latach dwudziestych ubiegłego stulecia Heger zaobserwował pierwsze szerokie linie [48]. Miały one szerokość rzędu 1 nm, czyli około dziesięć razy większą niż obserwowane wcześniej linie pochodzące z ośrodka międzygwiazdowego lub atmosfer gwiazd. Ze względu na tę szerokość i nieregularny profil nazwano je rozmytymi liniami międzygwiazdowymi (ang. *diffuse interstellar band*, DIB).

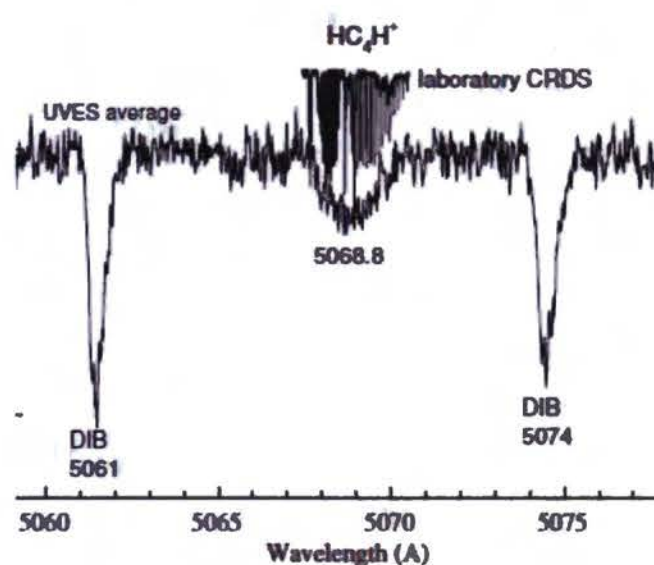


Rysunek 1.4. Krzywa odzwierciedlająca wysokość do jakiej dociera promieniowanie elektromagnetyczne w funkcji logarytmu dziesiętnego długości fali. Przerdruk z [49].

Wraz z rozwojem teleskopów i technik obserwacyjnych odkrywano kolejne, coraz słabsze rozmyte linie międzygwiazdowe. Obecnie jako DIB określa się wszystkie (również wąskie) niezidentyfikowane linie pochodzące z ośrodka międzygwiazdowego w zakresie od bliskiej podczerwieni do bliskiego ultrafioletu. W zakresie tym wykryto ponad 400 linii pochodzących z ośrodka międzygwiazdowego [50]. Większość tego obszaru spektralnego jest dostępna dla ziemskich teleskopów (Rys. 1.4). Najwięcej danych astronomicznych pochodzi z zakresu widzialnego, najłatwiej dostępnego w obserwacjach naziemnych i najdłużej badanego. Mówiąc o DIB ograniczamy się

najczęściej do długości fali ok. 400 – 700 nm. Obszar „okna optycznego” stanowi zaledwie małą część docierającego do ziemi promieniowania elektromagnetycznego i nie tylko on jest wykorzystywany w badaniach astrochemicznych. Większość dotychczasowej wiedzy na temat molekuł w ośrodku międzygwiazdowym uzyskano dzięki obserwacjom w zakresie radiowym. Niezidentyfikowane linie, zwane UIR, obserwuje się również w zakresie podczerwonym.

Pochodzenie prawie wszystkich rozmytych linii międzygwiazdowych nie zostało dotychczas wyjaśnione. Jednym wyjątkiem jest przypisanie w 2010 roku nowo odkrytej linii rozmytej kationowi $C_4H_2^+$ [10]. Odkrycie $C_4H_2^+$ oraz wskazanie pasma, które prawdopodobnie pochodzi od $C_6H_2^+$ potwierdza hipotezę, że przynajmniej za niektóre linie rozmyte odpowiedzialne są nienasycone łańcuch węglowe.



Rysunek 1.5. Laboratoryjne widmo $C_4H_2^+$ oraz widmo absorpcyjne materii międzygwiazdowej ukazujące DIB w zakresie 506.0 – 507.7 nm [10]

Rozdział 2

Cele pracy

Dominująca część Rozprawy stanowią rozważania teoretyczne. Położono w nich szczególny nacisk na przewidzenie właściwości spektroskopowych wybranych cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym, które mogą być istotne z punktu widzenia detekcji tych cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej. Jako cele prowadzonych badań postawiłem sobie:

1. Opracowanie taniej obliczeniowo procedury realistycznego przewidywania stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym i zastosowanie tej procedury dla kilku cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym. Powinno to ułatwić identyfikację cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej poprzez spektroskopię rotacyjną.
2. Wskazywanie „nowych” prostych cząsteczek o potencjalnym znaczeniu astrochemicznym. Ocena trwałości termodynamicznej tych molekuł oraz teoretyczna analiza możliwości ich syntezy w przestrzeni międzygwiazdowej.
3. Dokonanie przeglądu singletowych elektronowych stanów wzbudzonych wybranych cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym w celu wskazania cząsteczek potencjalnie odpowiedzialnych za rozmyte linie międzygwiazdowe.
4. Analiza radiacyjnych czasów życia stanów trypletowych, istotnych dla badań fosforescencji, w celu wskazania łatwych do wykrycia tą metodą poprzez produktów fotlizey HC_3N
5. Poszerzenie wiedzy na temat parametrów geometrycznych, częstotliwości oscylacyjnych i energii stanów wzbudzonych prostych nienasyconych związków wodoru, węgla i azotu.

6. Udział w interpretacji widm mierzonych w Zespole Astrochemii Laboratoryjnej IChF PAN poprzez wykonywanie obliczeń częstotliwości oscylacyjnych oraz intensywności przejść w podczerwieni dla potencjalnych produktów fotolizy cyjanoacetyleny i cyjanodiacetyleny. Samodzielne przygotowanie i wykonanie niektórych eksperymentów.

Rozdział 3

Metody teoretyczne

3.1 Równanie Schrödingera.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera.

Równanie Schrödingera jest podstawowym równaniem mechaniki kwantowej. W trakcie wszystkich obliczeń kwantowomechanicznych dążymy do możliwie najdokładniejszego rozwiązania tego równania lub jego przybliżeń. Należy zaznaczyć, że równanie Schrödingera nie uwzględnia efektów relatywistycznych. W tej pracy skupiono się na atomach, dla których wpływ efektów relatywistycznych na strukturę, energię stanów wzbudzonych i podstawowych oraz na spektroskopię oscylacyjną lub rotacyjną jest niewielki. Niemniej w Rozdz. 6.1.2 przedstawiono układ, dla którego wpływ skalarnych efektów relatywistycznych jest znaczący. Obliczyłem też czasy życia fosforescencji (Rozdz. 5.3), których istnienie jest konsekwencją efektów relatywistycznych. Pomimo tego, że równanie Schrödingera nie uwzględnia wszystkich efektów, niemożliwe jest jego ścisłe rozwiązanie dla molekuł i atomów wieloelektronowych. Wprowadzanych jest wiele przybliżeń.

Aby uściślić dalsze rozważania załóżmy, że mamy do czynienia z cząsteczką, która zawiera N elektronów i n jąder atomowych. Współrzędne kartezjańskie elektronów będą opisywane przez wektor r_i , gdzie $i = 1, 2, 3, \dots, N$, a współrzędne kartezjańskie jąder przez wektor R_γ , gdzie $\gamma = 1, 2, 3, \dots, n$. Masy poszczególnych jąder wynoszą M_γ . Dla wygody, w dalszych wzorach będą stosowane jednostki atomowe, w których $m_e = e = \hbar = 1$. Całkowita funkcja falowa $\Psi^{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ zależy od położenia jąder i elektronów, a opisuje ją równanie Schrödingera w postaci:

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E})\Psi^{tot}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = 0 \quad (3.1)$$

Jak widzimy, równanie (3.1) jest równaniem własnym energii, w którym do wyznaczenia są wartości własne \mathcal{E} i funkcje własne $\Psi^{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Z kolei hamiltonian \mathcal{H} można zapisać w postaci:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_A+n_B} \frac{1}{M_\gamma} \nabla_\gamma^2 + \hat{H}^{el} \quad (3.2)$$

gdzie \hat{H}^{el} to hamiltonian elektronowy.

Ścisłą całkowitą funkcję falową można przedstawić w postaci rozwinięcia Borna-Huanga [51]:

$$\Psi^{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \Psi_k^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

Funkcja falowa $\chi_k(\mathbf{R})$ opisuje ruch jąder, a $\Psi_k^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ to rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera:

$$\hat{H}^{el} \Psi_k^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k^{el}(\mathbf{R}) \Psi_k^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

Przybliżenie adiabatyczne oznacza uwzględnienie tylko jednego, dominującego członu rozwinięcia Borna-Huanga. W przybliżeniu Borna-Oppenheimera zanedbany jest ponadto mały składnik zwany diagonalną (adiabatyczną) poprawką. Jest on odpowiedzialny za sprzężenie ruchu jąder i elektronów. Zwykle mamy prawo go zaniebnać, jako że masa każdego jądra atomowego jest dużo większa od masy elektronu.

W przybliżeniu Borna-Oppenheimera energia elektronowa E_k^{el} staje się potencjałem dla ruchu jąder w cząsteczce znajdującej się w stanie elektronowym k . Powoduje to znaczące uproszczenie obliczeń, a równocześnie pozwala na stosowanie pojęć takich jak równowagowe odległości międzyatomowe. Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie zawsze jest spełnione. Przybliżenie adiabatyczne (a w konsekwencji i przybliżenie Borna-Oppenheimera) jest niepoprawne, gdy dwa różne stany elektronowe mają zbliżoną energię. Przykładem takich sytuacji są: przecięcie stożkowe (ang. *conical intersection*) oraz wzbronione skrzyżowanie (ang. *avoided crossing*). Ponieważ w pracy były wykonywane obliczenia dla niestandardowych molekuł oraz dla stanów wzbudzonych, zawsze sprawdzałem, czy nie jest to jeden z tych przypadków szczególnych. W prezentowanej pracy przedstawiłem obliczenia tylko dla cząsteczek spełniających przybliżenie Borna-Oppenheimera. Z tego powodu pominięto prezentowanie wyników dla rodnika C_3N .

W celu opisanie spektroskopii i struktury cząsteczki najpierw rozwiązujemy równanie Schrödingera dla elektronów (3.4). Zależność energii elektronowej od położenia jąder ma duży wpływ na uzyskiwane rozwiązania równania Schrödingera dla jąder. W związku z tym, krytyczne znaczenie ma wybór metody obliczeniowej. Może to

być jedna z metod *ab initio*, takich jak rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta, metoda sprzężonych klasterów (ang. *coupled-cluster*, CC) lub wielokonfiguracyjna metoda pola samouzgodnionego (ang. *multi-configurational self-consistent field*, MCSCF). Cechą wspólną wszystkich metod *ab initio* jest dążenie do możliwie najdokładniejszego rozwiązania równania Schrödingera w oparciu o ścisły hamiltonian elektronowy i przybliżoną postać funkcji falowej. Zupełnie inaczej jest w metodach DFT (ang. *density functional theory*, DFT), gdzie stosujemy przybliżoną funkcję falową oraz przybliżony hamiltonian.

Podczas rozwiązywania równania Schrödingera dla jąder, z energią elektronową jako potencjałem, możemy rozdzielić rotację i oscylację układu, a potencjał dla ruchu jąder przedstawić w postaci przybliżenia harmonicznego. Taka metoda daje proste i eleganckie wzory opisujące główne parametry ważne w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Są one jednak użyteczne tylko przy jakościowym tłumaczeniu widm doświadczalnych. W celu ilościowego opisu parametrów spektroskopowych, należy uwzględnić sprzężenie rotacji z oscylacjami, a także fakt, że potencjał nie jest harmoniczny. Efekty anharmoniczne, uwzględniano w tej pracy poprzez zastosowanie rachunku zaburzeń (ang. *vibrational second-order perturbation theory*, VPT2).

3.2 Standardowe metody chemii kwantowej

W teorii struktury elektronowej molekuł koncentrujemy się na jak najdokładniejszym rozwiązaniu elektronowego równania Schrödingera (3.4). Hamiltonian możemy zapisać w postaci:

$$\hat{H}^{el} = \sum_{PQ} h_{PQ} a_P^\dagger a_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q \quad (3.5)$$

gdzie

$$h_{PQ} = \int \phi_P^*(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\gamma} \frac{Z_{\gamma}}{r_{\gamma}} \right) \phi_Q(x) dx \quad (3.6)$$

$$g_{PQRS} = \int \int \frac{\phi_P^*(x_1) \phi_R^*(x_2) \phi_Q(x_1) \phi_S(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (3.7)$$

Sumowanie, zgodnie z przyjętą konwencją, odbywa się po wszystkich spinorbitalach. Aby rozwiązać (3.4) z hamiltonianem (3.5) można stosować wiele metod. Najstarszą z nich jest metoda Hartree-Focka.

Metoda Hartree-Focka bazuje na minimalizacji energii elektronowej z funkcją falową w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera [52] lub ogólniej pojedynczej funkcji konfiguracyjnej (ang. *configuration state function*, CSF) [53].

Funkcję falową (dla układu zamkniętopowłokowego) w metodzie Hartree-Focka można zapisać jako:

$$|CSF\rangle = \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \quad (3.8)$$

Dla trypletowego stanu elektronowego o dwóch niesparowanych elektronach mamy (indeksy ν i ω oznaczają te elektrony):

$$|CSF\rangle^{1,1} = a_{\nu\alpha}^\dagger a_{\omega\alpha}^\dagger \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \quad (3.9)$$

$$|CSF\rangle^{1,1} = a_{\nu\beta}^\dagger a_{\omega\beta}^\dagger \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \quad (3.10)$$

$$|CSF\rangle^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{\nu\alpha}^\dagger a_{\omega\beta}^\dagger + a_{\nu\beta}^\dagger a_{\omega\alpha}^\dagger \right) \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \quad (3.11)$$

Dla singletowego stanu elektronowego z dwoma niesparowanymi elektronami:

$$|CSF\rangle^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{\nu\alpha}^\dagger a_{\omega\beta}^\dagger - a_{\nu\beta}^\dagger a_{\omega\alpha}^\dagger \right) \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \quad (3.12)$$

W praktyce nie jest znana dokładna postać orbitali. W związku z tym zakłada się dla nich pewną postać początkową. Pozwoli to na uzyskanie funkcji referencyjnej w postaci pojedynczej funkcji konfiguracyjnej. Będziemy ją oznaczać $|0\rangle$. W metodzie Hartree-Focka energia jest minimalizowana wariacyjnie ze względu na wybrane orbitale. Funkcję falową można zapisać w postaci:

$$|\kappa\rangle = \exp(-\hat{\kappa})|0\rangle \quad (3.13)$$

Operator $\exp(-\hat{\kappa})$ jest operatorem transformacji unitarnej spinorbitali. Energia w metodzie Hartree-Focka jest opisana jako:

$$E_{HF} = \min_{\kappa} \langle \kappa | \hat{H}^{el} | \kappa \rangle \quad (3.14)$$

Optymalizacja energii i funkcji falowej w metodzie Hartree-Focka może być wykonana przy użyciu dowolnej standardowej techniki analizy numerycznej. Można też skorzystać z alternatywnego schematu, opartego o równanie Focka, z którego bezpośrednio wynika interpretacja fizyczna rozwiązań uzyskiwanych w metodzie Hartree-Focka. Rozwiązując równanie Focka otrzymujemy macierz Focka w postaci diagonalnej oraz wektory własne, zwany spinorbitalami kanonicznymi. Ponieważ sam operator Focka zależy od zastosowanych orbitali, procedurę rozwiązywania powtarza

się z uzyskanymi tak orbitalami. Metoda ta znana jest w literaturze jako metoda pola samouzgodnionego (ang. *self-consistent field*, SCF).

W obliczeniach dla dużych układów metoda Hartree-Focka została obecnie wyparta przez metody z rodziny DFT. Z kolei dla małych układów stanowi ona jedynie punkt wyjściowy dla dokładniejszych obliczeń. Przytoczone wzory są również podstawą przypisania przejść elektronowych w molekułach z wykorzystaniem orbitali molekularnych. Metoda Hartree-Focka zwana jest czasami metodą pola średniego, ponieważ oddziaływanie pomiędzy elektronem, a pozostałymi elektronami zostaje w niej zastąpione przez średni potencjał pochodzący od wszystkich elektronów. W naturalny więc sposób metoda Hartree-Focka nie może uwzględniać korelacji pomiędzy różnymi elektronami, a także związanej z nią energii zwanej energią korelacji. Wyjątkiem jest tutaj korelacja Fermiego, związana z zakazem Pauliego, uwzględniona w metodzie HF. Wynika to z faktu, że zakładana funkcja falowa jest antysymetryczna względem permutacji elektronów. Pozostały człon energii korelacji można podzielić na część statyczną i dynamiczną. Pierwsza z nich jest związana z tym, że funkcja falowa nie może być przedstawiona w postaci jednej konfiguracji elektronicznej. W celu uwzględnienia korelacji statycznej stosujemy metody wieloreferencyjne, jak wielokonfiguracyjna metoda SCF (ang. *multi-configurational self-consistent field*, MCSCF). W przypadku korelacji dynamicznej stosowane są metody z rodziny CC lub MBPT (wielociałowy rachunek zaburzeń, ang. *many body perturbation theory*).

Jednym z zagadnień, na które trzeba zwrócić uwagę, jest spójność rozmiarowa (zwana też konsystencją rozmiarową) metod obliczeniowych. Mówimy, że metoda jest konsystentna rozmiarowo, gdy obliczona energia układu złożonego z dwóch nieskończenie odległych atomów lub molekuł jest równa sumie energii tychże indywidualów obliczonych tą samą metodą. Najczęściej w pobliżu minimum problem konsystencji rozmiarowej nie ma krytycznego znaczenia, ale już w trakcie obliczania efektów energetycznych reakcji jest bardzo ważny.

3.2.1 Wielokonfiguracyjna metoda SCF

Jak sugeruje nazwa, metoda MCSCF jest uogólnieniem SCF. Jako funkcję falową zakładamy sumę pojedynczych funkcji konfiguracyjnych:

$$|\kappa, \mathbf{C}\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_i C_i |i\rangle \quad (3.15)$$

gdzie operator $\exp(-\hat{\kappa})$ jest identyczny do tego stosowanego w metodzie Hartree-Focka, a C_i to współczynniki rozwinięcia. Konsekwentnie, energia układu może być

zapisana w postaci:

$$E_{MCSCF} = \min_{\kappa, \mathbf{C}} \frac{\langle \kappa, \mathbf{C} | \hat{H}^{el} | \kappa, \mathbf{C} \rangle}{\langle \kappa, \mathbf{C} | \kappa, \mathbf{C} \rangle} \quad (3.16)$$

Należy zauważyć, że minimalizacja odbywa się ze względu na κ i \mathbf{C} . W związku z tym, metoda MCSCF może być traktowana nie tylko jako uogólnienie metody SCF, ale również jako uogólnienie metody CI. Model MCSCF jest bardzo użyteczny w badaniach układów bliskich degeneracji, w których korelacja statyczna ma znaczenie. W związku z tym model ten dobrze sprawdza się przy opisie zrywania wiązań. W naturalny sposób metoda MCSCF nadaje się też do opisu stanów wzbudzonych. Jest oczywiste, że daje ona dokładniejszy opis układu niż metoda HF. Równocześnie, jeśli liczba uwzględnionych wyznaczników w metach MCSCF i CI jest taka sama, to MCSCF da dokładniejsze wyniki, ale metoda CI jest dużo mniej kosztowna numerycznie. Nietrywialnym zagadnieniem jest wybór uwzględnianych konfiguracji. W metodzie CI najczęściej ograniczamy się do określonych wzbudzeń (np.: jedno i dwukrotnych co prowadzi do metody CISD). Taki wybór, choć wydaje się być naturalnym, stwarza wiele problemów, w szczególności prowadzi do modelu niesystematycznego rozmiarowo.

W metodzie MCSCF najczęściej stosuje się schemat zwany CASSCF (ang. *complete active space SCF*). Wówczas wszystkie orbitale molekularne dzielimy na 3 grupy. Pierwsza z nich zawiera orbitale nieaktywne, czyli takie, które są podwójnie obsadzone we wszystkich uwzględnionych konfiguracjach. Praktycznie zawsze orbitale odpowiadające powłokom wewnętrznym wchodzi w skład orbitali nieaktywnych. Do orbitali nieaktywnych zalicza się też część orbitali walencyjnych o najniższej energii. W trakcie obliczeń orbitale te podlegają wariacjom, przez co mają wkład w obniżenie obliczonej energii układu. Drugą grupę stanowią orbitale aktywne. W ramach tej grupy tworzy się wszystkie możliwe konfiguracje, a więc orbitale mogą być częściowo odsadzone, całkowicie obsadzone lub nieobsadzone. Najczęściej są to (nieuwzględnione jako nieaktywne) orbitale walencyjne oraz odpowiadające im orbitale antywiązące. Oczywiście orbitale te podlegają również wariacjom. Pozostałe orbitale (zwane czasami wirtualnymi) nie wchodzi już do procedury wariacyjnej i najczęściej pozostają takie same jak uzyskane w metodzie Hartree-Focka. Taka procedura wyboru orbitali ma wiele zalet. Prowadzi ona do modelu konsystentnego rozmiarowo. Przy odpowiednim wyborze orbitali aktywnych wyniki uzyskiwane metodą CASSCF są lepsze od wyników uzyskiwanych metodą CIS (metoda oddziaływania konfiguracji ze wzbudzeniami pojedynczymi).

3.2.2 Metody z rodziny CC

Najdokładniejszymi ze stosowanych w tej pracy procedur obliczeniowych są te należące do rodziny metod sprzężonych klasterów. Dla nich funkcja falowa zakładana jest w postaci

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T})|HF\rangle = \exp\left(\sum_{A,I} t_I^A a_A^\dagger a_I + \sum_{A>B,I>J} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J + \dots\right)|HF\rangle \quad (3.17)$$

gdzie t_I^A , t_{IJ}^{AB} oznaczają amplitudy wzbudzeń odpowiednio jedno- i dwu- krotnych w metodzie sprzężonych klasterów. Niehermitowski operator klasterowy \hat{T} zazwyczaj dzielony jest na składowe. Dla przykładu, operatory wzbudzeń jednokrotnych można zapisać w postaci:

$$\hat{T}_1 = \sum_{A,I} t_I^A a_A^\dagger a_I \quad (3.18)$$

natomiast operator wzbudzeń dwukrotnych można zapisać w postaci:

$$\hat{T}_2 = \sum_{A>B,I>J} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J \quad (3.19)$$

Energie w metodach CC obliczamy na podstawie równania:

$$E = \langle HF | \exp(-\hat{T}) \hat{H}^{el} \exp(\hat{T}) | HF \rangle \quad (3.20)$$

W oczywisty sposób operator \hat{T} oraz energia zależą od wartości t_I^A , t_{IJ}^{AB} . Aby obliczyć amplitudy, funkcja falowa CC jest rzutowana na stany $\langle \mu |$, któremu odpowiada operator wzbudzenia τ_μ zgodnie z równaniem

$$\langle \mu | = \langle HF | \tau_\mu^\dagger \quad (3.21)$$

Prowadzi to do równania na amplitudę

$$\langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{H}^{el} \exp(\hat{T}) | HF \rangle = 0 \quad (3.22)$$

Dla każdej z nieznanych amplitud koniecznej jest napisanie odpowiedniego równania. Rozwiązanie tego układu równań pozwoli obliczyć amplitudy, a w konsekwencji również energię badanego stanu.

W ścisłej funkcji falowej uwzględnione są wszystkie możliwe wzbudzenia i jest ona równoważna funkcji falowej w metodzie pełnego oddziaływania konfiguracji (ang. *full configuration interaction*, FCI). W praktyce obliczeniowej bardzo rzadko istnieje możliwość wykonania pełnych obliczeń CC. Z tego powodu ograniczamy się tylko do kilku początkowych członów. W zależności od tego, jakie wybierzemy człony,

uzyskujemy różne metody. W metodzie CCSD uwzględniamy operatory wzbudzeń jedno- i dwukrotnych. Z kolei w CCSD(T) uwzględniamy ponadto perturbacyjnie operator wzbudzeń trzykrotnych. Należy zauważyć, że choć w metodzie CCSD ograniczamy się do operatora wzbudzeń dwukrotnych, to w funkcji falowej pojawiają się człony od wyższych wzbudzeń. Metody z rodziny CC należą do bardzo kosztownych. Koszt metody CCSD(T), stosowanej często w tej pracy, rośnie jak N^7 (gdzie N to liczba orbitali molekularnych), natomiast metody CCSD jak N^6 . Można poczynić jednak dalsze przybliżenia. W tym celu wygodnie jest skorzystać z perturbacyjnej analizy metod CCS, CCSD, CCSDT [53]. Prowadzi ona do wniosku, że najbardziej kosztowne człony, w wyrażeniach na energie, pochodzą od najwyższych wzbudzeń uwzględnianych w funkcji falowej (należy zwrócić uwagę na fakt, że uwzględnienie operatorów jedno i dwukrotnych w równaniu CC prowadzi do uwzględnienia niektórych wzbudzeń trój i czterokrotnych). Oczywiście wyższe wzbudzenia mają coraz mniejsze znaczenie, w związku z czym możemy zaniedbać niektóre człony pochodzące z rozwinięcia operatora klasterowego \hat{T} w równaniach na amplitudy (3.22). W ten sposób uzyskujemy metody CC2, CC3. Formalnie CC2 należy lokalizować między MP1 a CCSD. Kosztowność metody CC2 jest w praktyce zbliżona do kosztowności MP2. Obliczenia MP2 i CC2 dają zazwyczaj zbliżone energie i parametry geometryczne. W układach, dla których funkcja falowa jest zdominowana przez jeden wyznacznik Slatera, można uznać, że jakość obliczeń MP2 i CC2 jest taka sama i nieznacznie gorsza od CCSD. W przypadku układów, dla których znaczenie ma więcej niż jeden wyznacznik Slatera metoda CC2 działa nieznacznie lepiej niż MP2. Z kolei metodę CC3 można uznać za pośrednią między CCSD(T) i CCSDT. Metoda CC3, choć poprawna do czwartego rzędu rachunku zaburzeń, daje lepsze energie i parametry geometryczne niż MP4. W rzeczywistości, metody CC2 i CC3 nie są stosowane do obliczania struktury i energii cząsteczek w stanie podstawowym. Główne ich zastosowanie to obliczanie energii wzbudzeń i właściwości molekularnych, w szczególności tych zależnych od czasu, z którymi nie radzą sobie metody z rodziny MP, a których obliczanie metodami CCSD lub CCSD(T) byłoby zbyt kosztowne.

Metody CC umożliwiają również obliczanie energii stanów wzbudzonych. Można w tym celu jako funkcję referencyjną wykorzystać funkcję falową dla odpowiedniego stanu wzbudzonego. Procedura ta jest zwykle kosztowana i trudna w realizacji numerycznej. Stosowane obecnie metody obliczeniowe opierają się na EOM-CC (ang. *equation-of-motion coupled cluster methods*). Funkcja falowa dla stanu wzbudzonego

c jest opisywana wzorem:

$$|c\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} \tau_{\mu} |CC\rangle = \exp(\hat{T}) \sum_{\mu} c_{\mu} \tau_{\mu} |HF\rangle \quad (3.23)$$

Sumowanie odbywa się po wszystkich możliwych wzbudzeniach μ , czyli w praktyce wszystkich wzbudzeniach uwzględnionych w \hat{T} . Współczynniki c_{μ} są amplitudami, które trzeba wyznaczyć. W EOM-CC operator \hat{T} pochodzi zazwyczaj z obliczeń dla stanu podstawowego. Z tego powodu korelacja elektronowa najczęściej nie jest uwzględniona w optymalny sposób w stanie wzbudzonym. W metodzie EOM-CC koncentrujemy się raczej na obliczeniu energii stanu wzbudzonego względem podstawowego (inaczej niż w obliczeniach MCSCF, gdzie każdy ze stanów elektronowych traktowany jest równoważnie).

Należy też zwrócić uwagę na fakt, że wszystkie metody z rodziny CC są konsyistentne rozmiarowo. Jest to szczególnie ważne, gdy chcemy wykonywać obliczenia dla stanów przejściowych i analizować efekty energetyczne reakcji.

Tablica 3.1. Porównanie metod obliczeniowych. W pierwszym wierszu podano liczbę, do której proporcjonalny jest koszt metody (N to liczba orbitali molekularnych), w drugim wierszu podano dla ilu elektronowych układów dana metoda jest równoważna ścisłemu rozwiązaniu, w ostatnim wierszu podano rząd rachunku, do którego człony są w pełni uwzględniane przez daną metodę [53].

	MP1	MP2	CC2	CCSD	MP4	CCSD(T)	CC3	CCSDT
koszt	N^4	N^5	N^5	N^6	N^7	N^7	N^7	N^8
ścisle	1	1	1	2	1	2	2	3
rząd	1	2	2	3	4	4	4	4

W Tab. 3.1 przedstawiono najważniejsze cechy metod z rodziny CC i MP. Jak widzimy, kosztowność metod MP4, CCSD(T) i CC3 jest bardzo podobna. CCSD jest mniej kosztowne od MP4, CCSD(T) i CC3. Najmniej kosztowne (z metod uwzględniających korelację elektronową) są metody MP2 i CC2. Co ciekawe, CCSD, CCSD(T) i CC3 prowadzą do ścisłego rozwiązania dla układów jedno i dwuelektronowych. Z kolei metody z rodziny MP prowadzą do ścisłego rozwiązania tylko dla układów jednoelektronowych. Te dwa fakty (oraz większa dokładność obliczanych parametrów molekularnych) zdecydowały, że metody z rodziny CC wyparły MP4. Obecnie jedyną pozostającą w użyciu metodą z rodziny MP jest MP2, jako najtańsza procedura *ab initio* uwzględniająca korelację elektronową.

3.3 Przewidywanie widm oscylacyjnych i rotacyjnych

3.3.1 Opis rotacji i oscylacji cząsteczek

Dotychczas skupiłem się na opisie rozwiązania elektronowego równania Schrödingera. W celu pełnego opisu cząsteczki należy również dostarczyć informacji o ruchu jąder atomowych. Można wyróżnić dwa rodzaje ruchu atomów w moleku-
rotacje związane z obrotem cząsteczki jako całości

oscylacje związane z ruchem atomów wewnątrz molekuły

W praktyce rozdzielanie rotacji i oscylacji nie jest możliwe w sposób ścisły. Poprawny opis rotacji molekuły jest jednak bardzo ważny. W kontekście tematyki tej pracy trzeba zauważyć, że spektroskopia rotacyjna pozostaje najefektywniejszą metodą odkrywania nowych cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej. Nie mniej ważne jest poznanie oscylacji cząsteczki (spektroskopia oscylacyjna jest także jedną z popularnych metod badania cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym). Ponadto, znajomość częstotliwości drgań w podstawowym stanie elektronowym i stanach elektronowo wzbudzonych jest istotna z punktu widzenia interpretacji struktury wibronowej w widmach elektronowych.

Równanie Schrödingera dla jąder ma postać:

$$\left(\frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^n \frac{1}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + E_k^{el}(\mathbf{R}) \right) \chi_k(\mathbf{R}) = E^{rot-osc} \chi_k(\mathbf{R}) \quad (3.24)$$

Jak dyskutowano w Rozdz. 3.1, rozdzielanie ruchu jąder i elektronów nie jest w pełni ścisłe, jednak w celu rozwiązania (3.24) konieczne jest wprowadzenie dalszych przybliżeń. Energia elektronowa $E_k^{el}(\mathbf{R})$ rozwijana jest w szereg Taylora wokół położenia równowagi molekuły. W pierwszym przybliżeniu można założyć, że rotacje są niezależne od oscylacji i zakończyć rozwinięcie na członie kwadratowym (jako że rozwijamy wokół minimum energii potencjalnej, człon liniowy jest równy zero). Rozwiązanie (3.24) z tymi założeniami prowadzi do uzyskania częstotliwości drgań harmonicznym oznaczanych w tej pracy jako ω . W przybliżeniu tym, stała rotacyjna związana jest tylko z geometrią równowagową i wyraża się wzorem:

$$B_e = \frac{1}{4\pi I_e} \quad (3.25)$$

gdzie I_e to moment bezwładności molekuły zależny od masy atomów i odległości międzyatomowych. Podany wzór dotyczy tylko cząsteczek liniowych, ale może być

bez problemu uogólniony na cząsteczki nieliniowe, dla których wyróżniamy trzy stałe rotacyjne A_e, B_e, C_e .

Rzeczywisty potencjał dla ruchu jąder nie jest harmoniczny. Można uwzględnić ten fakt poprzez rozwiązanie (3.24) z potencjałem w postaci numerycznej lub poprzez uwzględnienie kolejnych członów w szeregu Taylora. Druga możliwość jest zdecydowanie częściej stosowana w obliczeniach dla sztywnych molekuł. Podobnie postąpiłem i w tej pracy. Potencjał stosowany w obliczeniach anharmonicznych był postaci:

$$V = V_{harm} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \eta_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \left(\sum_{i,k} \eta_{iikk} q_i^2 q_k^2 + \sum_{i \neq j \neq k} \eta_{ijkk} q_i q_j q_k^2 \right) \quad (3.26)$$

gdzie V_{harm} oznacza harmoniczny potencjał dla ruchu jąder, η to pochodna energii wzdłuż odpowiedniej współrzędnej normalnej q . Sumowanie odbywa się po wszystkich m drganiach normalnych. Do rozwiązania (3.24) zastosowany został rachunek zaburzeń, w którym zaburzeniem były człony wyższe niż kwadratowe z rozwinięcia (3.26). Ograniczyłem się do drugiego rzędu rachunku zaburzeń (ang. *second-order vibrational perturbation theory*, VPT2), w którym wyrażenie na częstotliwości poszczególnych drgań jest postaci:

$$\nu_{n_1, n_2, \dots} = \sum_j \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) - \sum_{i \leq j} x_{ij} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.27)$$

Sumowania odbywają się tu po wszystkich drganiach normalnych, a każdemu drganiu normalnemu odpowiada liczba kwantowa n . Z kolei x_{ij} to stałe anharmoniczności. Ich wartości zależą od ω oraz η . Dokładne wyprowadzenie znajduje się np. w pracy [54].

Kolejnym ważnym elementem jest przewidzenie stałej rotacyjnej w podstawowym stanie oscylacyjnym. Ograniczę się do podania wzorów dla wieloatomowej molekuly liniowej. Dokładniejszy opis można znaleźć w [55].

$$B_0 = B_e - \sum_j \alpha_j^B \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.28)$$

gdzie α_j^B to stała sprzężenia rotacji z oscylacjami (stała sprzężenia drgania oscylacyjnego j z rotacją opisaną przez stałą B). Przedstawiony opis sprzężenia rotacji z oscylacjami uwzględnia zarówno efekty związane z siłą Coriolosa, jak również efekt anharmoniczności potencjału, co można zapisać w postaci:

$$\alpha_j = \alpha_j^{Cor} + \alpha_j^{Anh} \quad (3.29)$$

W cząsteczkach liniowych, ze stałymi α_j dla modów zginających wiąże się ważny efekt zwany podwojeniem typu l (ang. *l-Type Doubling*). Rozważmy cząsteczkę, której oś pokrywa się z osią Z układu współrzędnych, a środek masy pokrywa się z początkiem układu współrzędnych. Cząsteczka może rotować wokół osi X i wokół osi Y . Równocześnie drganie zginające może odbywać się w płaszczyźnie XZ lub YZ . Z punktu widzenia uwzględnienia efektów anharmonicznych każdy z sposobów drgania i każdy z sposobów rotacji pozostają identyczne. Jednak wkłady Coriolisa będą różne. W przypadku, gdy drganie normalne będzie równoległe do rotacji (np. drganie w płaszczyźnie XZ i rotacja wokół osi Y) siła Coriolisa będzie zerowa, w związku z czym α_j^{Cor} będzie również zerowe. W przypadku drgania prostopadłego siła Coriolisa oraz α_j^{Cor} będą niezerowe. W podstawowym stanie oscylacyjnym podwojenie to nie jest obserwowane ponieważ oscylacyjna liczba kwantowa dla wszystkich drgań wynosi 0. Jednak we wzbudzonym oscylacyjnie stanie o symetrii π zobaczymy rozdzielenie linii rotacyjnych.

Kolejny efekt, który należy uwzględnić w dokładnych obliczeniach, wynika z faktu, że cząsteczka nie jest sztywna i jej geometria zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem rotacyjnej liczby kwantowej J . Jest to uwzględnione przez wprowadzenie kolejnej stałej, D_J . W celu jeszcze pełniejszego opisu uwzględnia się dalsze człony. Pełne wyprowadzenie zostało opisane w [54], a powiązanie między różnymi formalizmami wraz z przykładami praktycznego zastosowania przedstawiono w [56].

3.3.2 Przewidywanie intensywności pasm w spektroskopii IR i Ramana

W Rozdz. 3.3.1 przedstawiono opis drgań cząsteczek. Bazując na tym opisie można określić energie przejść między poszczególnymi stanami wibronowymi. Oddzielnym zagadnieniem jest możliwość zaobserwowania danych przejść eksperymentalnie. W badaniach oscylacji cząsteczek dominują dwie metody eksperymentalne: absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia ramanowska.

Widma w podczerwieni są mierzone również dla obiektów astronomicznych, dlatego przejść IR poświęcono w tej pracy większą uwagę. Intensywności te obliczałem w przybliżeniu harmonicznym. W związku z tym niezerowe momenty przejść występowały tylko przy zmianach kwantowej liczby oscylacji równych ± 1 . Obliczenia intensywności polegają na rozwijaniu w szereg Taylora wartości momentu dipolowego wokół położenia równowagi i zaniedbaniu wyższych członów. Intensywność danego przejścia A_k^{IR} jest więc proporcjonalna do odpowiedniej pochodnej momentu

dipolowego w pobliżu położenia równowagi, co opisuje wzór [57]:

$$A_k^{IR} \propto g_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_{q_k=0}^2 \quad (3.30)$$

gdzie g_k oznacza degenerację drgania k . Uwzględnienie tego współczynnika jest szczególnie istotne dla cząsteczek liniowych, gdzie drgania zginające są zdegenerowane.

Mniej uwagi poświęciłem obliczaniu intensywności widm ramanowskich, jako że mają one obecnie dużo mniejsze znaczenie w bezpośrednich zastosowaniach astrochemicznych. Intensywności poszczególnych przejść w widmie Ramana zależą od konkretnych warunków eksperymentalnych: temperatury (T) i częstotliwości fali emitowanej przez laser wzbudzający (ν_0) [58]:

$$I_k^{Ram} \propto \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{\nu_k} \frac{S_k}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_k c}{kT}\right)} \quad (3.31)$$

W powyższym wzorze S_k to aktywność ramanowska (ang. *Raman scattering activity*), która jest niezależna od warunków eksperymentalnych. W tabelach jest podawana właśnie ta wielkość.

3.4 Efekty relatywistyczne

Jednym z efektów relatywistycznych jest spin elektronu, rutynowo uwzględniany w obliczeniach kwantowomechanicznych. Równanie Schrödingera nie zawiera członów relatywistycznych. W tej rozprawie skupiam się na dwóch efektach relatywistycznych. Jednym z nich jest sprzężenie spin-orbita, które było wykorzystywane przy obliczaniu radiacyjnych czasów życia fosforescencji. Drugim zaś są skalarne efekty relatywistyczne wykorzystywane do korygowania energii oraz geometrii. Te ostatnie w skrócie oznaczamy MVD2 (ang. *mass-velocity and 1- and 2-electron Darwin contribution*).

3.4.1 Radiacyjny czas życia fosforescencji

Rozważmy przejście pomiędzy elektronowym stanem singletowym $|^10\rangle$ i trypletowym $|^3f\rangle$. Jak wiadomo, przejście pomiędzy stanami o różnej multipletowości jest wzbronione. Jednak istnienie sprzężenia spin-orbita powoduje, że nie istnieją w pełni „czyste” stanami o danej multipletowości. Ten niewielki efekt prowadzi do nieznacznego dozwolenia przejść singlet-tryplet. Aby dokonać ilościowego opisu, należy ocenić

„zanieczyszczenie spinowe” poszczególnych stanów wprowadzone przez uwzględnienie elektronowego operatora spin-orbita \hat{H}^{SL} [59, 60] w postaci:

$$\hat{H}^{SL} = -\frac{\alpha^2}{2} \left(\sum_{i \neq j} \frac{(\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{l}_{ij}}{r_{ij}^3} - \sum_{i,\gamma} \frac{Z_\gamma \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_{i\gamma}}{r_{i\gamma}^3} \right) \quad (3.32)$$

gdzie \mathbf{s}_i oznacza spinowy moment magnetyczny elektronu i , natomiast \mathbf{l}_{ab} oznacza względny orbitalny moment pędu pomiędzy cząstkami a i b , równy $\mathbf{l}_{ab} = (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \times \mathbf{p}_a$.

Hamiltonian H^{SL} można traktować jako niewielkie zaburzenie. Moment przejścia w pierwszym rzędzie wyraża się wzorem

$$\langle {}^1 0 | \hat{r} | {}^3 f \rangle = \langle {}^1 0^{(0)} | \hat{r} | {}^1 f^{(1)} \rangle + \langle {}^3 0^{(1)} | \hat{r} | {}^3 f^{(0)} \rangle \quad (3.33)$$

w którym wyrażenia:

$$|{}^3 0^{(1)}\rangle = - \sum_{{}^3 k} \frac{|{}^3 k^{(0)}\rangle \langle {}^3 k^{(0)} | \hat{H}^{SL} | {}^1 0^{(0)} \rangle}{\omega_k} \quad (3.34)$$

$$|{}^1 f^{(1)}\rangle = - \sum_{{}^1 k} \frac{|{}^1 k^{(0)}\rangle \langle {}^1 k^{(0)} | \hat{H}^{SL} | {}^3 f^{(0)} \rangle}{\omega_k - \omega_f} \quad (3.35)$$

są zanieczyszczeniami spinowymi (ω_k odpowiada różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym, a stanem k ; sumowania odbywają się po wszystkich dostępnych stanach o odpowiedniej multipletowości a symbol $|{}^m l^{(0)}\rangle$ oznacza niezaburzoną funkcję falową stanu l o multipletowości m). Macierz fosforescencji była obliczana jako residuum z funkcji kwadratowej odpowiedzi (ang. *residues of quadratic response functions*) $\langle\langle \hat{r}; \hat{H}^{SL}; \hat{V}^{\omega_2} \rangle\rangle_{0, \omega_2}$.

3.4.2 Skalarne efekty relatywistyczne

Sposób obliczania wpływu skalnych efektów relatywistycznych został podany w pracy [61]. Hamiltonian Pauliego dla skalnych efektów relatywistycznych ma postać:

$$\hat{H} = \mathcal{H} + \hat{H}^{MV} + \hat{H}^{D1} + \hat{H}^{D2} \quad (3.36)$$

Poszczególne człony tego hamiltonianu to:

\mathcal{H} klasyczny hamiltonian (3.2).

\hat{H}^{MV} człon masa-prędkość, będący konsekwencją różnych wyrażen na energię kinetyczną w mechanice klasycznej i relatywistycznej, mający postać:

$$\hat{H}^{MV} = \frac{-1}{8m^2 c^2} \sum_i (\hat{p}_i^2)^2 \quad (3.37)$$

\hat{H}^{D1} jednoelektronowy człon Darwina, interpretowany jako rozmycie oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy jądrami a elektronami, opisany wzorem:

$$\hat{H}^{D1} = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{i,\gamma} Z_\gamma \delta(r_i - R_\gamma) \quad (3.38)$$

\hat{H}^{D2} dwuelektronowy człon Darwina, interpretowany jako rozmycie oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy elektronami, opisany wzorem:

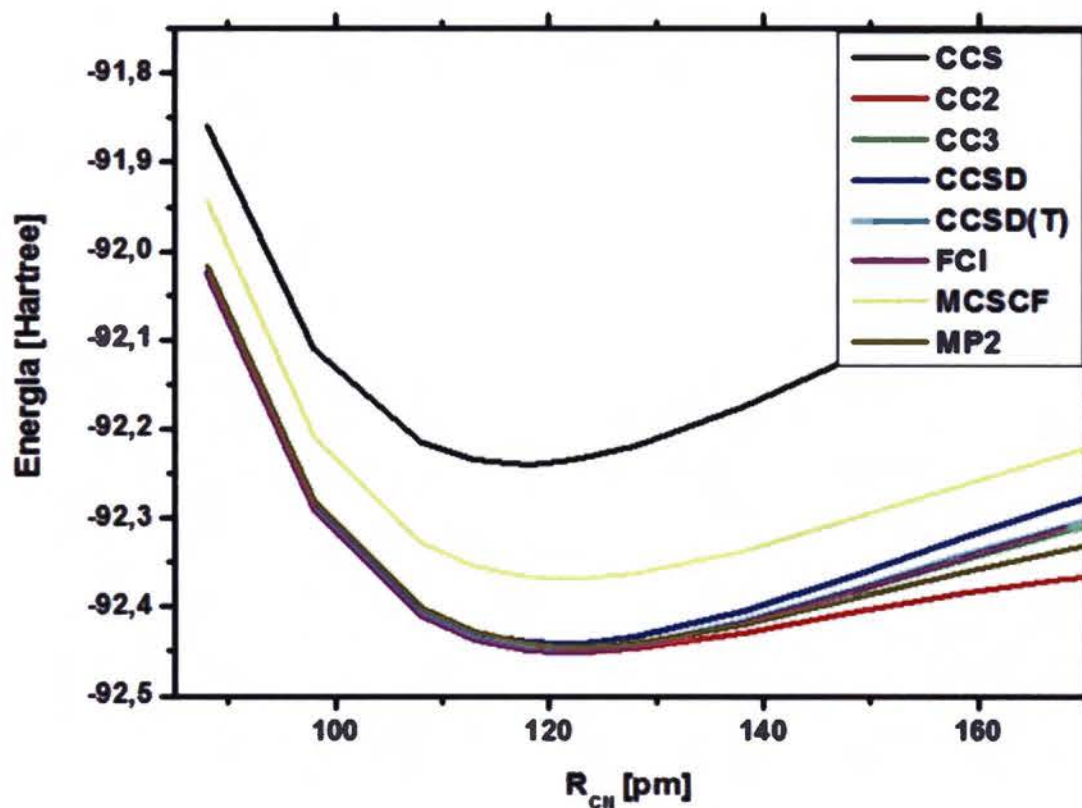
$$\hat{H}^{D2} = \frac{\pi\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{i>j} Z_\gamma \delta(r_i - r_j) \quad (3.39)$$

W pierwszym kroku obliczamy korektę relatywistyczną do energii [62], a następnie różniczkujemy uzyskane wyrażenie, w celu uzyskania pochodnych energii po współrzędnych jąder.

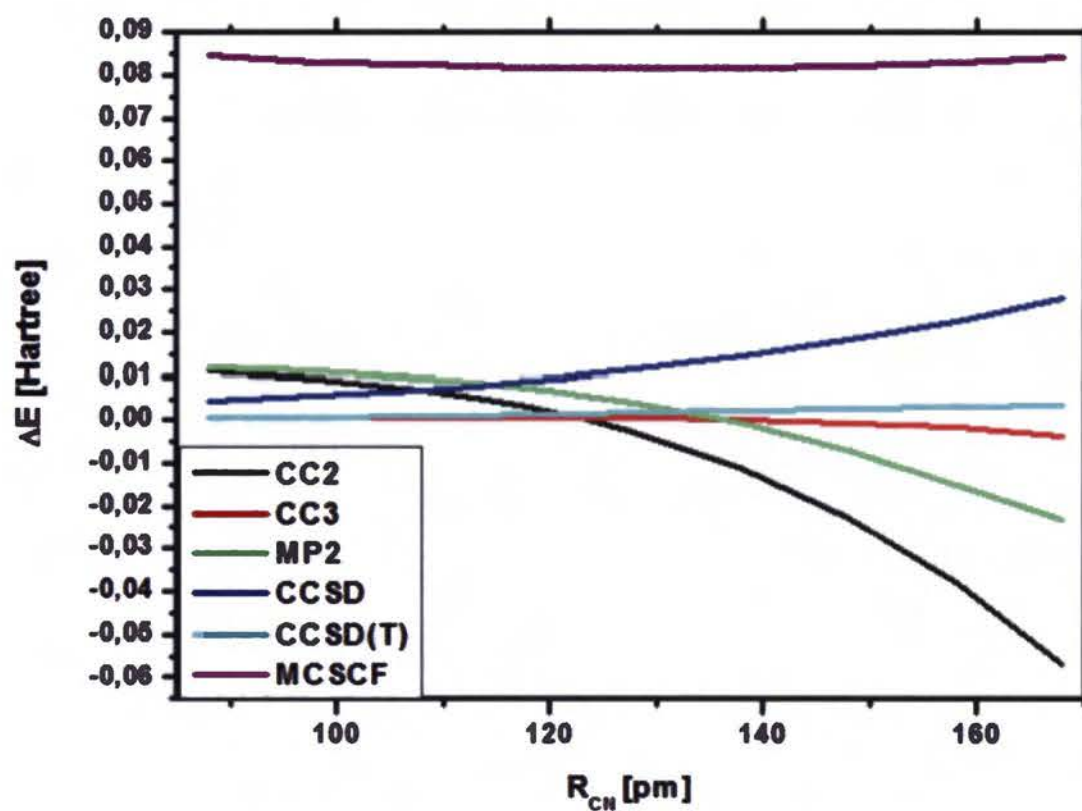
3.5 Dokładność i kalibracja metod

Znane są wyniki licznych badań nad dokładnością poszczególnych metod obliczeniowych. Zostały one całościowo opisane w [53]. Aby zobrazować dokładność stosowanych metod zaprezentowałem na Rys. 3.1 wyniki własnych obliczeń krzywych energii potencjalnej dla anionu CN^- . Zostały one wykonane w bazie 6-31G. Ta mała baza pozwoliła na przeprowadzenie obliczeń FCI. Poza SCF (CCS), we wszystkich pozostałych metodach ogólny przebieg krzywej energii potencjalnej jest podobny. Na kolejnym rysunku (Rys. 3.2) przedstawiono różnice pomiędzy energią FCI a energiami dla poszczególnych metod (pominięto SCF). Zgodnie z oczekiwaniami i danymi literaturowymi, metody CCSD(T) i CC3 są najbliższe metodzie FCI. Z tego powodu, gdy było to możliwe, właśnie te metody stosowałem w niniejszej pracy. Istotny element stanowił wybór odpowiedniej bazy funkcyjnej. Najczęściej wykorzystywałem bazę cc-pVTZ lub aug-cc-pVTZ. Należało oczywiście szukać kompromisu pomiędzy dokładnością obliczeń, a kosztownością poszczególnych metod obliczeniowych. Obliczenia CCSD(T) w bazie cc-pVTZ pozwalają w zadowalający sposób opisać energie, długości wiązań, moment dipolowy [53], a także częstotliwości oscylacyjne [63].

Ze względu na kosztowność metody CCSD(T), nie było możliwości zastosowania jej do obliczeń stanów wzbudzonych. W obliczeniach struktury stanów wzbudzonych korzystałem z metody MCSCF. Jak wiadomo, daje ona poprawne krzywe energii potencjalnej (Rys. 3.2), w związku z tym poprawnie opisuje również zmiany tej energii. Do obliczania przejść wertykalnych stosowałem CC3 lub CC2.



Rysunek 3.1. Porównanie krzywych energii potencjalnej uzyskanych dla jonu CN^- w bazie 6-31G.



Rysunek 3.2. Odchylenia wybranych krzywych z Rys. 3.1 od krzywej energii potencjalnej obliczonej metodą FCI.

Do ilościowej analizy dokładności obliczeń stosowałem odpowiednie parametry statystyczne. Przez P_i^{exp} i P_i^{calc} oznaczałem, odpowiednio, wartość eksperymentalną i obliczoną. Wszystkie wartości eksperymentalne, z których korzystałem, były obarczone wystarczająco małą niepewnością pomiarową, aby posłużyć do kalibracji metod obliczeniowych. W analizie statystycznej wszystkie wartości teoretyczne pochodziły z obliczeń tą samą metodą, w tej samej bazie, z tymi samymi kryteriami zbieżności i w tym samym programie obliczeniowym. Błąd danej wartości definiuję jako:

$$\Delta_i = P_i^{calc} - P_i^{exp} \quad (3.40)$$

W celu opisu statystycznego wykorzystałem:

błąd średni dostarczający informacji o błędzie systematycznym, opisany wzorem:

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (3.41)$$

odchylenie standardowe charakteryzujące rozkład błędów wokół wartości średniej $\bar{\Delta}$ i dostarczające informacji o wielkości błędu przypadkowego, opisane wzorem:

$$\Delta_{st} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2} \quad (3.42)$$

średni błąd absolutny informujący o typowym rzędzie błędu obliczeń, opisany wzorem:

$$\bar{\Delta}_{abs} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i| \quad (3.43)$$

maksymalny błąd absolutny informujący o maksymalnym błędzie obliczeń, opisany wzorem:

$$\Delta_{max} = \max_i |\Delta_i| \quad (3.44)$$

W pracy czasem stosowałem błędy wyrażone w procentach (zwane procentowymi). Wzory Rów. (3.41) – (3.44) pozostają słuszne. Zmienia się jedynie wzór na Δ_i :

$$\Delta_i = \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \cdot 100 \quad (3.45)$$

Rozdział 4

Metody doświadczalne

4.1 Technika matryc niskotemperaturowych

W najbardziej ogólnym znaczeniu, technika matryc niskotemperaturowych jest grupą metod eksperymentalnych opierających się na umieszczeniu badanej molekuly „gościa” w nie reaktywnym materiale „goszczącym”. Materiałem goszczącym może być zestalony inertny gaz (np.: jeden z gazów szlachetnych, azot, wodór) lub węglowodór. W roli cząsteczek gościa mogą występować związki nieorganiczne, organiczne, niestabilne produkty, związki przejściowe, rodniki.

Twórcą współczesnej techniki matrycowej był George C. Pimentel [64], choć podobne kriogeniczne badania prowadzono już o wiele wcześniej [65].

Najważniejszą zaletą tej techniki jest możliwość badania cząsteczek o wysokiej reaktywności chemicznej lub pośrednich produktów reakcji. Zaobserwowanie takich obiektów w fazie gazowej, bądź w roztworze jest trudne ze względu na ich krótki czas życia.

Technika matrycowa znalazła zastosowanie głównie w badaniach spektroskopowych i fotochemicznych, w których w roli materiału goszczącego wykorzystywane są najczęściej zestalone inertne gazy (neon, argon, krypton, ksenon, azot) nie absorbujące promieniowania w bardzo dużym zakresie spektralnym, od mikrofal przez zakres podczerwieni, widzialny i częściowo w ultrafiolecie. Powoduje to, że znajdujące się w matrycy cząsteczki można badać różnorodnymi falami elektromagnetycznymi i metodami spektroskopowymi. Oddziaływania pomiędzy „gazem matrycowym” a większością cząsteczek są niewielkie. Z tego powodu w widmach oscylacyjnych i elektronowych nie pojawiają się szerokie pasma, znane np. z typowych badań roztworów ciekłych. Niedogodnością techniki matrycowej są niewielkie przesunięcia (zwane matrycowymi) położenia linii spektralnych względem fazy gazowej. Wielkość przesunię-

cia zależy od zastosowanego gazu matrycowego [66] i często rośnie wraz z wielkością jego atomów, a więc i polaryzowalnością. Najmniejsze przesunięcia obserwowane są dla matrycy neonowej. Częstotliwości oscylacyjne zmierzone w matrycach dla cząsteczek dwuatomowych są zazwyczaj nieznacznie mniejsze niż dla wartości w fazie gazowej. Wielkość tego efektu jest rzędu 1% wartości częstotliwości oscylacji.

W widmach zmierzonych w matrycy, linie absorpcyjne IR są najczęściej wąskie, a ich pozycje łatwe do określenia. Zahamowana jest również rotacja większości cząsteczek. Wyjątek stanowią H_2 i małe wodorki np.: OH, NH. Dla niedużych dwuatomowych molekuł, jak CO, można obserwować librację, czyli zahamowaną rotację wokół optymalnego położenia we wnęce matrycowej. W matrycy nie można zatem mierzyć widm rotacyjnych większości cząsteczek. Fakt ten ma wiele zalet: widma oscylacyjne lub elektronowe zmierzone w matrycy są zwyczaj łatwiejsze w interpretacji niż widma z fazy gazowej, z uwagi na brak skomplikowanej struktury rotacyjnej.

Jakość widm matrycowych w podczerwieni zależy od temperatury, w jakiej wykonujemy eksperymenty, oraz od wybranego gazu matrycowego. W najprostszym ujęciu, wybór ten jest kompromisem pomiędzy dwoma głównymi i przeciwstawnymi efektami:

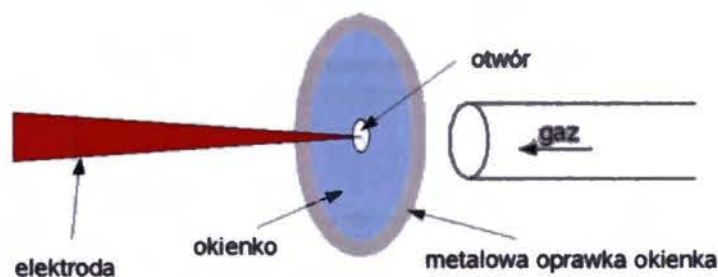
- wraz ze wzrostem masy gazu szlachetnego rośnie wielkość przesunięcia matrycowego, a widma coraz bardziej różnią się od widm w fazie gazowej. Ciężkie gazy szlachetne mogą też reagować z molekułami gościa, tworząc połączenia chemiczne.
- wraz ze spadkiem masy gazu szlachetnego trudniej jest uzyskać dobrą izolację cząsteczek. Coraz niższa staje się temperatura gwarantująca brak przemieszczania się cząsteczek gościa między wnękami sieci, prowadząc do tworzenia agregatów.

W szczególnych przypadkach, znaczenia nabierają też inne efekty, np. względny rozmiar wnęki matrycowej i molekuly, które wpływają między innymi na szerokość pasma. W rozdzieleniu blisko położonych cech spektralnych może pomóc wykonanie eksperymentu z różnymi gazami matrycowymi.

W trakcie prac doświadczalnych dysponowałem kriostatem, przy pomocy którego mogłem uzyskać temperaturę 14 – 18 K. Z tego powodu korzystałem zazwyczaj z argonu i kryptonu jako gazów matrycowych.

4.2 Metoda CWRD

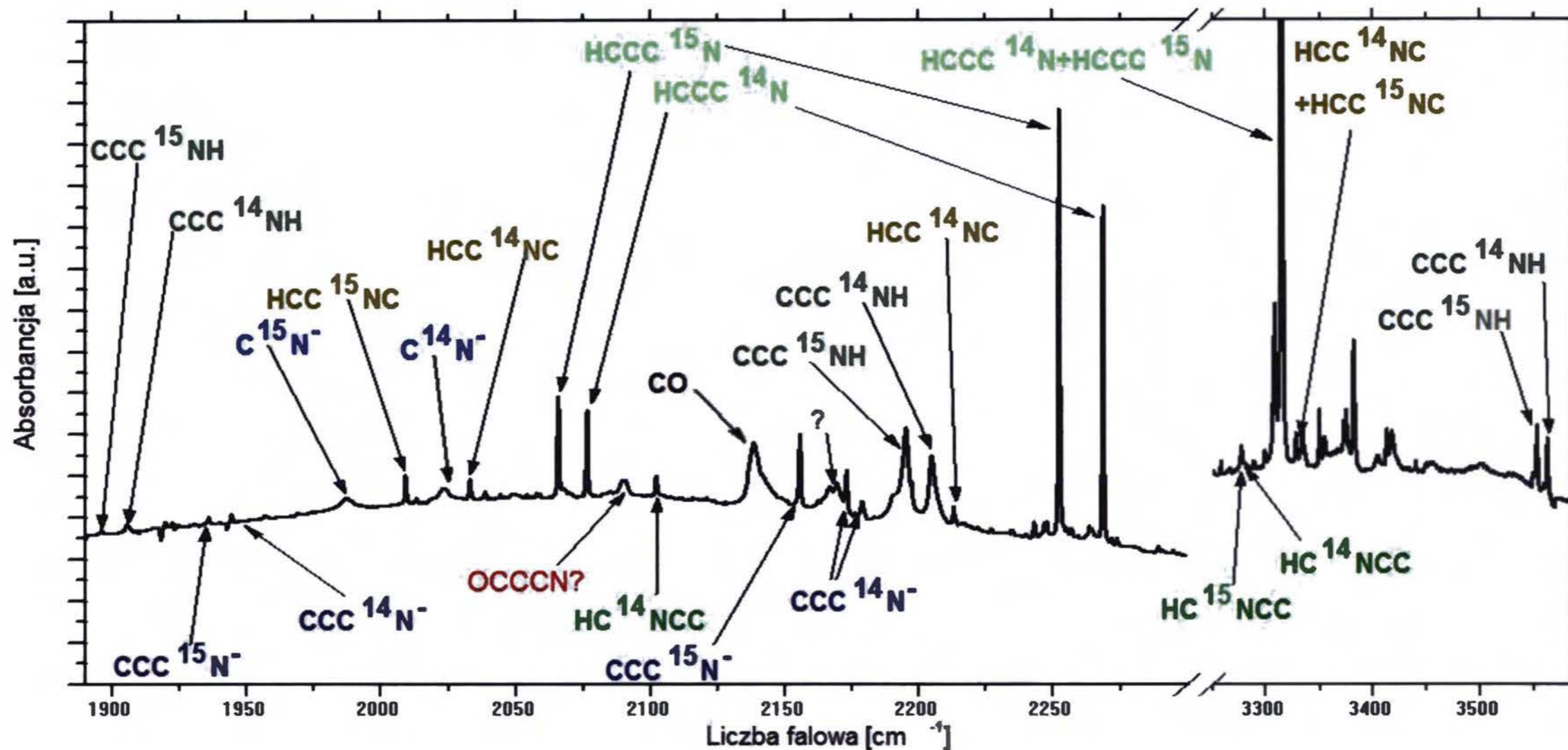
Technika CWRD (ang. *cold-window-radial-discharge*) została wprowadzona 15 lat temu przez Kołosa [67]. Jest ona bardzo wygodną i prostą metodą produkcji nietrwałych indywiduów chemicznych w celu ich izolacji matrycowej. Wykorzystanie jej prowadzi do wysokiego stopnia przereagowania cząsteczek prekursora w produkty fotolizy. W porównaniu z innymi metodami wykorzystującymi rozładowania elektryczne [68, 69, 70] można ją znacznie łatwiej zaadoptować do komercyjnie dostępnych kriostatów. Niewielka odległość pomiędzy strefą rozładowania i matrycą gwarantuje efektywne wymrożenie produktów, minimalizując efekt reakcji następczych.



Rysunek 4.1. Schematyczne przedstawienie eksperymentu CWRD.

Technika CWRD bazuje na rozładowaniu elektrycznym pomiędzy obojętną, uziemioną oprawką okienka, a elektrodą, na której pojawia się zmienny potencjał rzędu 15 kV. Elektroda jest prostopadła do płaszczyzny okienka, jej końcówka umieszczona jest w niewielkim otworze pośrodku okienka. Po przeciwnej stronie znajduje się dysza, przez którą wpływa mieszanina gazu i związku – prekursora. Zastosowanie tej metody nie prowadzi do znaczącego wzrostu temperatury matrycy. W trakcie CWRD napylany gaz jest fotolizowany przez promieniowanie UV emitowane przez wzbudzony gaz matrycowy. Z tego powodu, rodzaj i względne ilości produktów fotolizy uzyskiwanych poprzez CWRD w matrycy z neonu, argonu i kryptonu są w ogólności różne.

Przykładowe widmo, uzyskane przeze mnie, w eksperymencie CWRD przedstawiłem na Rys. 4.2

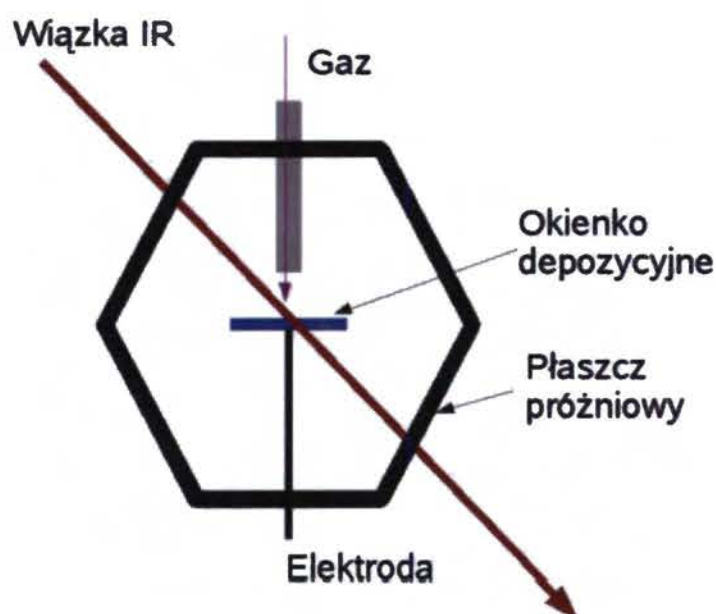


Rysunek 4.2. Widmo w podczerwieni z zaznaczonymi licznymi cząsteczkami powstającymi w trakcie eksperymentu CWRD w matrycy argonowej. Jako prekursora użyto równomolowej mieszaniny HC_3^{14}N i HC_3^{15}N . Zaznaczono pasma kilku cząsteczek dyskutowanych w tej pracy: HCNCC (Rozdz. 5.2.1.2), CCCN^- (Rozdz. 5.2.3), OCCCN (Rozdz. 5.2.4.2). Różne odcienie koloru zielonego oznaczają izomery HC_3N , koloru niebieskiego – aniony.

4.3 Aparatura i procedura eksperymentalna.

Układ eksperymentalny składał się z kriostatu helowego zamkniętego obiegu *Displex* DE-202 (APD Cryogenics, Inc.), wyposażonego w okienko depozycyjne z jodku cezu (CsI). Aby zachować kontakt termiczny pomiędzy "zimnym palcem" kriostatu i okienkiem, korzystałem z warstwy indu. Typowa temperatura mierzona w pobliżu okienka wynosiła 14 – 18 K. Można przypuszczać, że temperatura samej matrycy była o około 1 K wyższa, od wartości mierzonej. W trakcie osadzania matrycy techniką CWRD, wskazywana temperatura wzrastała o nie więcej niż 1 K.

Elektroda i dysza były dokładnie prostopadłe do okienka (Rys. 4.3). Układ zasilający elektrodę był połączony do sieci elektrycznej przez autotransformator. Po rozpoczęciu napyłania matrycy napięcie było stopniowo zwiększane od 0 V, aż do momentu zaobserwowania niebieskiej poświaty, związanej z rozładowaniem.



Rysunek 4.3. Schemat aparatury pomiarowej.

Do przygotowania matrycy korzystałem z mieszaniny gazu szlachetnego i cyjanoacetyleny w stosunku 1000:1. Precyzyjne odmierzanie ciśnienia gazu zapewniały manometry typu *Baratron* (dokładność pomiaru ciśnienia była lepsza niż 1%). Mieszanka była przygotowywana w szklanej aparaturze połączonej z kriostatem poprzez metalowe elastyczne węże. Próżnia była uzyskiwana przy pomocy pompy turbomolekularnej, a próżnia wstępną – olejowej pompy rotacyjnej. Najniższe ciśnienie uzyskiwane przy pomocy tego zestawu wynosiło około $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Po podłączeniu kriostatu ciśnienie wahało się w pobliżu $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Przed rozpoczęciem depozycji, mieszanina cyjanoacetyleny i gazu matrycowego pozostawała w szklanej aparaturze przez kilka godzin, co gwarantowało jednakowe stężenie cyjanoacetyleny w całej objętości. Szybkość wypływu gazu z dyszy w kierunku okienka depozycyjnego była kontrolowana przez precyzyjny zawór Granvill-Phillips. Typowa prędkość napyłania matrycy odpowiadała spadkowi ciśnienia w aparaturze szklanej w tempie około 2 Tr/min, co oznaczało przepływ około 3 mmol/h. W trakcie depozycji mieszanka była zazwyczaj fotolizowana z wykorzystaniem metody CWRD (Rozdz. 4.2).

Widma w podczerwieni rejestrowałem przy pomocy spektrometru fourierowskiego Nicolet 170 SX z rozdzielczością 0.5 cm^{-1} , w zakresie $1800 - 4500\text{ cm}^{-1}$ wyznaczonym poprzez czułość detektora InSb. Matryce były też poddawane naświetlaniu wysokociśnieniową lampą ksenonową (ILC Technology) o mocy 500 W. Aby zabezpieczyć próbkę przed ogrzewaniem (nadmiar promieniowania IR) korzystałem z wówczas z czterocentymetrowego szklanego filtra wodnego, absorbującego również UV.

W trakcie pomiarów obserwowałem pewien wzrost intensywności pasm pochodzących od gazów atmosferycznych (głównie H_2O i CO_2) osadzających się na powierzchni matrycy, mimo iż kriostat był nieprzerwanie pompowana za pomocą pompy turbomolekularnej. Widoczny był również tlenek węgla, produkt fotolizy CO_2 .

4.4 Synteza, materiały do badań.

Synteza HC_3N i HC_3^{15}N opierała się na metodzie zaproponowanej przez Millera i Lemmona [71]. Jako prekursor wykorzystałem ester metylowy kwasu priopiolowego (Aldrich; 99%). Został on poddany reakcji z ciekłym amoniakiem, ze znakowanego izotopowo chlorku amonu (Spectra Stable Isotopes, 99%). Wydzielający się amoniak skraplałem w kolbie (utrzymywanej w temperaturze ciekłego azotu) zawierającej ester. Po zakończeniu wydzielania amoniaku, kolbę powoli ogrzewałem do temperatury pokojowej, mieszając jej zawartość. Otrzymany amid był mieszany z pięciotlenkiem fosforu oraz piaskiem (uprzednio wyprażonym), a następnie ogrzewany (w próżni) do 470 K. Wydzielający się cyjanoacetylen podlegał wymrażaniu w temperaturze ciekłego azotu. Surowy produkt oczyszczałem przez sublimację. Wydajność reakcji wynosiła około 50%. Czystość związku weryfikowałem poprzez pomiar absorpcji IR a także UV w zakresie 400 – 190 nm.

Wykorzystane w badaniach gazy matrycowe (Ne, Ar, Kr) miały czystość (wg producenta) 99.998%. Oznacza to, że w trakcie eksperymentu ilość zanieczyszczeń

pochozących z gazu matrycowego była co najmniej 50 razy mniejsza od ilości cyjanoacetyleny. Przy niskim stopniu przereagowania cyjanoacetyleny taka ilość zanieczyszczeń potencjalnie mogła wpływać na uzyskiwane produkty. Zanieczyszczenia gazu szlachetnego, obok nieszczelności aparatury, były głównym źródłem gazów atmosferycznych w matrycy.

Rozdział 5

Wyniki

5.1 Dokładność metod teoretycznych.

5.1.1 Kalibracja obliczeń stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym

W celu przewidzenia wartości stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym należy obliczyć równowagowe stałe rotacyjne i stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami.

Cząsteczki HC_3N , HC_2NC , HC_5N (o znanej spektroskopii rotacyjnej) posłużyły do sprawdzenia dokładności wykonywanych obliczeń anharmonicznych stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ. Wyniki obliczeń dla tych związków są dokładniej dyskutowane w Rozdz. 5.2.1 i 5.2.2.2. Zamieściłem tam Tab. 5.11, 5.13 i 5.24 przedstawiające porównanie odpowiednich wartości teoretycznych i eksperymentalnych. Zestaw testowych cząsteczek nie był duży, są to jednak obiekty reprezentatywne dla badanej grupy związków. Łączna liczba wszystkich podanych analizie stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami wynosiła 20. Była więc to grupa na tyle duża, że można wyciągnąć wnioski statystyczne na temat obliczeń. Wartości poszczególnych parametrów statystycznych przedstawiono w Tab. 5.1. Błąd maksymalny wynosi 1.7 MHz. Wiąże się on z jednym z drgań zginających w HC_2NC i najprawdopodobniej pochodzi z nieuwzględnienia w obliczeniach sprzężeń anharmonicznych wysokiego rzędu. Można przyjąć, że dokładność obliczeń jest rzędu dziesiątych części MHz (0.4 MHz). Obliczone stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami są nieznacznie większe od wartości eksperymentalnych. Jednak błąd średni jest mniejszy od odchylenia standardowego (Rozdz. 3.5), dlatego zastosowanie procedury skalującej nie doprowadzi do uzyskania znacząco lepszych wartości.

Tablica 5.1. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami.

	wartość [MHz]
$\bar{\Delta}$	0.036
Δ_{st}	0.62
$\bar{\Delta}_{abs}$	0.43
Δ_{max}	1.7

Tablica 5.2. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń długości wiązań pomiędzy ciężkimi atomami metodą CCSD(T)/cc-pVTZ.

	wartość [Å]	
	HC _{2n+1} N i pochodne	próbka losowa [53]
$\bar{\Delta}$	0.0063	0.0001
Δ_{st}	0.00028	0.0024
$\bar{\Delta}_{abs}$	0.0063	0.0020
Δ_{max}	0.0068	0.0045

Kolejnym krokiem było obliczenie równowagowych stałych rotacyjnych. Stałe rotacyjne zależą od długości wiązań (Rozdz. 3.3.1). Pierwszym krokiem była więc ocena dokładności obliczeń odległości międzyatomowych. W pracy [72] pojawiła się sugestia, że dla diskutowanego typu związków, obliczenia B3LYP/aug-cc-pVTZ dostarczają dokładnych wartości długości wiązania pomiędzy wodorem i atomem węgla, natomiast długości wiązań pomiędzy ciężkimi atomami można uzyskać odpowiednio skalując długości wiązań obliczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. W [72] sugestia te były oparte tylko na obserwacji poczynionej dla HC₃N i HC₂NC. Obecnie rozszerzyłem listę cząsteczek wzorcowych o HC₅N, HCN, HNC oraz C₂H₂. Oznacza to próbkę 14 długości wiązań pomiędzy ciężkimi atomami. W Tab. 5.2 przedstawiłem parametry statystyczne opisujące błąd obliczeń CCSD(T)/cc-pVTZ. Odchylenie standardowe jest 23 razy mniejsze od błędu średniego. Te wartości sugerują, że powinna istnieć łatwa w zastosowaniu i skuteczna metoda skalowania obliczonych długości wiązań. W Tab. 5.2 podałem też wartości uzyskane dla próbki złożonej z różnorodnych cząsteczek [53]. Błąd średni jest zdecydowanie mniejszy, a odchylenie standardowe większe. Oznacza to, że wyciągane tutaj wnioski nie mają charakteru ogólnego, obowiązującego również poza grupą silnie nienasyconych związków, jakimi są cyjanoacetyleny i ich pochodne. Do oceny wartości czynnika skalującego

5.1.1 Kalibracja obliczeń stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym

Tablica 5.3. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń długości wiązań H-C i H-N atomami metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ i CCSD(T)/cc-pVTZ.

	wartość [Å]	
	B3LYP	CCSD(T)
$\bar{\Delta}$	0.00035	0.0016
Δ_{st}	0.00058	0.00090
$\bar{\Delta}_{abs}$	0.00037	0.0016
Δ_{max}	0.0015	0.0023

zastosowałem metodę najmniejszych kwadratów (dla funkcji typu $y = ax$). Czynniki skalujące długości wiązań między ciężkimi atomami wynosi: 0.99494 ± 0.00012 . W praktycznych zastosowaniach korzystałem z wartości 0.9949.

Kolejny krok to ocena możliwości wykorzystania długości wiązań pomiędzy wodorem a ciężkim atomem, wynikających z obliczeń B3LYP/aug-cc-pVTZ. Próbkę statystyczną była ograniczona do 6 długości wiązań i jest ona zbyt mała aby wyciągać daleko idące wnioski. Można stwierdzić, że wartości pochodzące z obliczeń B3LYP (w testowanych przypadkach) są dokładniejsze niż wartości pochodzące z CCSD(T), na co wskazują mniejsze wartości średniego błędu, średniego błędu absolutnego, odchylenia standardowego i błędu maksymalnego. Ze względu na zbyt małą próbę oraz porównywalną wielkość błędów przypadkowego i systematycznego, nie było możliwości zaproponowania procedury skalującej. Ostatecznie należy przyjąć, że dokładność podawanych długości wiązań C-H i N-H jest rzędu 0.0004 Å. Liczba ta jest znacząco zawyżona przez wartość błędu dla wiązania N-H, które występuje relatywnie rzadko w badanych związkach.

Podane wartości sugerują, że dla cząsteczki dwuatomowej dokładność obliczeń równowagowej stałej rotacyjnej powinna być rzędu 0.04%. Dla cząsteczki wieloatomowej dokładność ta będzie mniejsza i malejąca ze wzrostem liczby atomów w cząsteczce. Dla większości analizowanych cząsteczek spodziewana dokładność obliczeń wynosi kilka lub kilkanaście MHz, co oznacza przydatność do identyfikacji cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej lub w eksperymentach laboratoryjnych.

Dotychczasowe rozważania dotyczyły cząsteczek liniowych. W chwili obecnej brakuje odpowiednich danych eksperymentalnych dla układów nieliniowych. Nie pozwala to ocenić, z jaką dokładnością obliczane są wartości kątów w takich cząsteczkach, ani czy czynniki skalujące długości wiązań są tu identyczne, jak dla cząsteczek

liniowych. Dane dla bardzo małych cząsteczek sugerują, że obliczenia CCSD(T) w zadowalający sposób odtwarzają wartości kątów w cząsteczkach nieliniowych [53, 73]. Ostatecznie długości wiązań dla cząsteczek nieliniowych skalowałem, stosując procedurę identyczną, jak dla cząsteczek liniowych. Natomiast wartości kątów pochodziły z obliczeń CCSD(T).

Zaproponowaną procedurę przetestowałem na kilku nieliniowych cząsteczkach. W Rozdz. 5.1.4 przedstawiono wyniki tych obliczeń. Pozwoliły one na oszacowanie dokładności przewidywania stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym. Największy błąd, zarówno procentowy jak i absolutny, jest popełniony dla stałych A_0 . W obliczeniach dla cząsteczek nieliniowych średni bezwzględny błąd procentowy wynosi 0.7 %.

Analizy dokładności obliczeń stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym metodą CCSD(T), w zależności od wybranej bazy funkcyjnej, były już wykonywane [74]. Autorzy analizowali wyniki dla cząsteczek: HF, N₂, CO, F₂, HCN, HNC, CO₂, H₂O, NH₃, CH₄, HCCH, HOF, HNO, HNNH, CH₂=CH₂, H₂C=O oraz niektórych ich izotopomerów. Ze względu na odmienną grupę cząsteczek trudno jest porównywać te testy z prezentowanymi w rozprawie. Podobnie jak w moich obliczeniach, istotny wpływ na dokładność miało w cytowanej pracy uwzględnienie sprzężeń rotacji z oscylacjami. Z kolei niewielki wpływ ma zastosowanie dużych baz funkcyjnych oraz uwzględnianie w obliczeniach korelacyjnych rdzenia atomowego lub wyższych wzbudzeń, pominiętych w metodzie CCSD(T). Z tego powodu nie podjąłem nawet próby wykonywania obliczeń w większej bazie funkcyjnej lub metodą CCSD(TQ).

5.1.2 Kalibracja obliczeń częstotliwości oscylacyjnych

Szeroki test obliczeń częstotliwości oscylacyjnych w przybliżeniu harmonicznym został już opisany w wielu pracach, np. [75]. Wykonywałem obliczenia harmoniczne B3LYP/aug-cc-pVTZ, zawsze przyjmując czynnik skalujący 0.96. Nie weryfikowałem wartości tego czynnika skalującego. W przypadku obliczeń CCSD przyjmowałem czynnik skalujący 0.96. Takie podejście pozwalało na uzyskanie zadowalającej dokładności, zdarzały się jednak sytuacje kiedy błąd obliczeń przekraczał 50 cm⁻¹. Tak duży błąd nie jest już akceptowalny. Problem ten można usunąć poprzez uwzględnienie efektów anharmonicznych i możliwie dokładne obliczenie częstotliwości harmonicznych. Dla mniejszych cząsteczek obliczenia harmoniczne były wykonywane

metodą CCSD(T), a korekta anharmoniczna pochodziła z obliczeń B3LYP. Rekomendowaną częstotliwość obliczałem ze wzoru:

$$\nu = \omega^{CCSD(T)} + (\nu^{B3LYP} - \omega^{B3LYP}) \quad (5.1)$$

w którym $\omega^{CCSD(T)}$ i ω^{B3LYP} oznaczają częstotliwości harmoniczne obliczone odpowiednio metodą CCSD(T) i B3LYP natomiast ν^{B3LYP} oznacza częstotliwości anharmoniczne obliczone metodą B3LYP. Takie połączenie obliczeń CCSD(T) i B3LYP umożliwiło dość dokładne przewidywania dla wielu cząsteczek. Niezależnie od moich wyników, powyższa metoda została zaproponowana i poddana analizie w pracy [76]. Obliczenia częstotliwości (nawet harmonicznych) na poziomie CCSD(T) są dość kosztowne, w związku z czym metoda ta była rutynowo wykorzystywana tylko dla mniejszych cząsteczek. Dla większości molekuł przestałem na obliczeniach B3LYP. Tab. 5.4 i 5.5 przedstawiają parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń. Wartości teoretyczne porównano zarówno z częstotliwościami zmierzonymi w fazie gazowej jak i z tymi zmierzonymi w matrycy argonowej. Jako wzorce zostały wykorzystane:

faza gazowa: HC₃N, HC₂NC, HNCO, OC(H)CN (łącznie 22 drgania)

matryca Ar: HC₃N, HC₂NC, HNCO, C₃NH i HCNC₂ (łącznie 16 drgań, głównie rozciągających)

Powyższy zbiór cząsteczek nie jest duży, lecz reprezentatywny dla badanej grupy związków.

Tablica 5.4. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń częstotliwości oscylacyjnych B3LYP i CCSD(T)+B3LYP. Wartości eksperymentalne, z którymi porównywano obliczenia pochodzą z fazy gazowej.

	wartość [cm ⁻¹]	
	B3LYP, scal.	CCSD(T)+B3LYP
$\bar{\Delta}$	-11	-1.1
Δ_{st}	20	9.8
$\bar{\Delta}_{abs}$	18	6.9
Δ_{max}	44	20

Metoda mieszana CCSD(T)+B3LYP zachowuje się zdecydowanie lepiej, co widać w mniejszych wartościach błędu maksymalnego, błędu średniego i średniego błędu absolutnego. Obliczenia były wykonywane dla fazy gazowej, więc jest oczywiste, że

Tablica 5.5. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń częstości oscylacyjnych B3LYP i CCSD(T)+B3LYP. Wartości eksperymentalne, z którymi porównywano obliczenia, pochodzą z matrycy argonowej.

	wartość [cm^{-1}]	
	B3LYP, scal.	CCSD(T)+B3LYP
$\bar{\Delta}$	3.8	5.5
Δ_{st}	23	12
$\bar{\Delta}_{abs}$	17	11
Δ_{max}	57	28

wartości błędów podane w Tab. 5.5 (porównanie z danymi z matrycy argonowej) nie są w pełni miarodajnie. Średni błąd jest porównywalny z typową wartością przesunięcia matrycowego, co jest zrozumiałe wobec niskiej wartości błędu średniego (-1.1 cm^{-1}) przytoczonego w Tab. 5.4 i wobec faktu, że spodziewane przesunięcia matrycowe dla testowych cząsteczek są podobne. Błąd przypadkowy (wyrażony przez odchylenie standardowe) jest zdecydowanie mniejszy dla metody mieszanej. Największe błędy w obliczeniach B3LYP pochodzą od drgań w HCNC₂. Dla tej „niestandardowej” cząsteczki metoda mieszana dała zadowalające wyniki.

5.1.3 Dokładność obliczeń momentu dipolowego cząsteczek

Ważną wielkością fizyczną, której znajomość jest z reguły potrzebna w badaniach cząsteczek astrochemicznych, jest elektryczny moment dipolowy. Znając tę wielkość oraz uzyskiwane w obserwacjach radioastronomicznych intensywności przejść rotacyjnych, można ocenić gęstość kolumnową, a więc również względną obfitość cząsteczki w przestrzeni międzygwiazdowej.

Zasadniczo wartość momentu dipolowego zależy od stanu oscylacyjnego, w jakim znajduje się cząsteczka. W tej pracy ograniczyłem się do podania wartości równowagowej momentu dipolowego μ_e . Różnica pomiędzy równowagowym momentem dipolowym a momentem dipolowym w podstawowym stanie oscylacyjnym z reguły nie jest duża. Przykładowo dla wody wynosi ona 0.0073 D [77].

Moment dipolowy był obliczany metodą CCSD/cc-pVTZ. Aby oszacować dokładność tych obliczeń wykonałem odpowiednie testy. Wartości uzyskanych parametrów statystycznych przedstawia Tab. 5.6. Nie ma wielu danych eksperymentalnych na temat wartości równowagowego momentu dipolowego, dlatego obliczone wartości

porównałem z momentem dipolowym w podstawowym stanie oscylacyjnym (mierzonym eksperymentalnie) dla: HCN [78, 79], HNC [80], HNCO [81], C₃O [80], C₂O [80], HC₃N [80], HC₂NC [82], HC₅N [80], OC(H)CN [83], OC(H)CCH [84], H₂CO [80], CO [85], H₂O [77], CNCN [80], NH₃ [80], H₂O₂ [80] oraz O₃ [80].

Tablica 5.6. Parametry statystyczne (Rozdz. 3.5) opisujące dokładność obliczeń momentu dipolowego metodą CCSD/cc-pVTZ.

	wartość [D]		
	CCSD/cc-pVTZ cc-pVTZ	CCSD aug-cc-pVTZ [53]	CCSD(T) aug-cc-pVQZ [53]
$\bar{\Delta}$	0.027	0.03	0.006
Δ_{st}	0.11	0.04	0.01
$\bar{\Delta}_{abs}$	0.071	0.03	0.01
Δ_{max}	0.24	0.12	0.04

Dokładność obliczeń wartości momentów dipolowych była już analizowana [53], jednak dla mniejszej liczby molekuł (CO, O₃, NH₃, H₂O₂, HF, H₂O, CH₂O, HCN, HNC), i bez uwzględnienia C₃O oraz C₂O, wnoszących największy błąd w moich obliczeniach. Podobnie jak w pracy [53], przewidziane wartości momentów dipolowych są średnio minimalnie większe od eksperymentalnych, jednak wśród wyników można znaleźć zarówno wartości znacząco mniejsze jak i znacząco większe od zmierzonych. Można przyjąć, że dokładność obliczeń jest rzędu 0.07 D i że jest wystarczająca do oceny gęstości kolumnowej molekuly, na podstawie intensywności przejść rotacyjnych.

5.1.4 Obliczenia testowe

Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna jest dobrze znana dla wszystkich analizowanych w tym rozdziale cząsteczek. Jedynym celem przedstawionych obliczeń było sprawdzenie, jak dokładnie można przewidzieć właściwości spektroskopowe pewnej klasy cząsteczek nieliniowych. W skład tego rozdziału mogłoby jeszcze wejść przedstawienie obliczeń dla iminy C₃NH. Aby zachować ciągłość prezentowanego materiału wyniki dla tej cząsteczki opisuję jednak w Rozdz. 5.2.1.1.

5.1.4.1 HNCO

Kwas izocyjanowy (HNCO) jest cząsteczką dość dobrze scharakteryzowaną spektroskopowo [89, 81, 88]. Był również badany metodami teoretycznymi [90]. Został

Tablica 5.7. Stałe spektroskopowe dla HNCO: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ oraz częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}) przewidziane metodą mieszaną CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.2) Obliczone wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν				I_{IR} harm.	I_{Ram} harm.	α_i^A	α_i^B	α_i^C
	harm. scal. B3LYP	anh. CCSD(T)+B3LYP	gas. [86]	exp. Ar [87]					
ν_1 A'	3529	3519	3538.3	3516.8, 3505.7	160	84	33659	14	22
ν_2 A'	2231	2281	2268.9	2259.0	758	2.8	82323	66	77
ν_3 A'	1282	1303	1322.6	—	0.4	31	-233229	-170	30
ν_4 A'	767	782	776.6	769.8	207	1.3	-196641	-37	3
ν_5 A'	552	560	577.4	573.7	80	0.3	828689	21	-8
ν_6 A''	612	675	656.3	—	2.9	0.7	-729005	-56	-28

Tablica 5.8. Przesunięcia izotopowe dla HNCO (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR (%) oraz aktywności ramanowskiej (%) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z danymi doświadczalnymi dla DNCO.

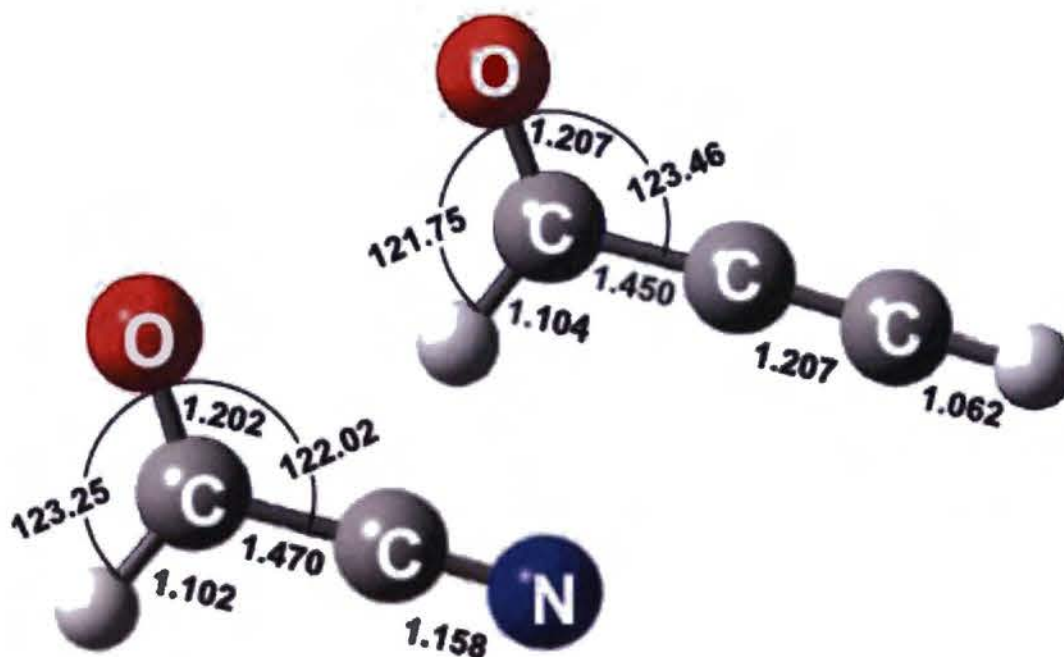
mod	DNCO				H ¹⁵ NCO			HN ¹³ CO			HNC ¹⁸ O		
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}
	harm. scal.	exp [88]	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.
ν_1 A'	-923	-903	33	-58	-8.7	-2	0.8	-0.3	-1	0	0	0	0
ν_2 A'	-25	-34	-8	40	-7.8	-0.8	-6	-167	-6	-6	-19	-2	10
ν_3 A'	-19	-13	45	1	-21	-2	-3	-0.3	-1	0	-35	120	-6
ν_4 A'	-70	-10	-65	-56	-5.3	-0.4	-1	-21	4	3	-1.3	1	1
ν_5 A'	-102	-117	10	-5	-0.5	-0.7	-3	-27	-12	-9	-3.9	-3	2
ν_6 A''	-12	-53	259	-23	-1.6	-8	-9	-44	-19	-6	-5.1	-8	19

Tablica 5.9. Wartości stałych rotacyjnych (GHz) dla HNCO i izotopomerów. Porównanie wartości doświadczalnych i uzyskanych teoretycznie.

	HNCO		DNCCC		H ¹⁵ NCO		HN ¹³ CO		HNC ¹⁸ O	
	teoria	exp. [89]	teoria	exp. [89]	teoria	exp. [89]	teoria	exp. [89]	teoria	exp. [89]
A_0 (MHz)	915903	918504	488986	512472	907979	908968	914124	916294	926364	918417
B_0 (MHz)	11198	11071	10419	10314	10860	10738	11199	11071	10594	10471
C_0 (MHz)	10918	10911	10094	10079	10592	10585	10919	10911	10335	10327
A_e (MHz)	808801	—	463286	—	800777	—	806783	—	808770	—
B_e (MHz)	11117	—	10367	—	10781	—	11117	—	10514	—
C_e (MHz)	10967	—	10140	—	10638	—	10966	—	10379	—

zaobserwowany w przestrzeni międzygwiazdowej [91, 92, 93]. Choć jest cząsteczką quasi-liniową, udało się dla niego wyznaczyć wszystkie stałe rotacyjne. Istnieją również oszacowania równowagowych długości wiązań, jednak zbyt mało dokładne, aby wykorzystać je do skalowania opisanego w Rozdz. 5.1.1. W Tab. 5.7 – 5.9 podałem stałe spektroskopowe dla tej molekuly oraz jej izotopomerów. Jak widać w Tab. 5.9, efekt izotopowy na stałej rotacyjnej w podstawmy stanie oscylacyjnym jest bardzo dobrze odtwarzany przez zmiany równowagowej stałej rotacyjnej. Dla stałych B_e i C_e dokładność obliczeń jest rzędu kilku MHz czyli 0.6 %. Gorzej są odtwarzane zmiany stałej rotacyjnej A_e . Uwzględnienie stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami nie prowadzi do znaczącej poprawy uzyskiwanych rezultatów.

W literaturze brakuje danych na temat wartości przesunięć izotopowych $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ przejść oscylacyjnych. Wartości te zostały podane w Tab. 5.8. Obliczone wartości efektu izotopowego zasadniczo nie odbiegają od typowych wartości dla cząsteczek tej klasy. Zwraca jednak uwagę duża wartość przesunięcia izotopowego przewidziana dla drgania ν_2 przy podstawieniu $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (167 cm^{-1}).



Rysunek 5.1. Struktura $\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$ i $\text{C}_2(\text{H})\text{C}_2\text{H}$ bazująca na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1).

5.1.4.2 O(H)CN i O(H)C2H

OC(H)CN i OC(H)CCH () zostały zaobserwowane w przestrzeni międzygwiazdowej [83, 96, 97]. W Tab. 5.10 przedstawiłem porównanie obliczonych i wyznaczonych

Tablica 5.10. Porównanie stałych rotacyjnych dla OC(H)CCH OC(H)CN z wartościami eksperymentalnymi.

wielkość	jednostka	metoda	OC(H)CN		OC(H)CCH	
			teoria	exp. [94, 83]	teoria	exp. [95, 84]
A_0	MHz	CCSD(T)+B3LYP ^a	69938	67469.6749	68753.538	68026.60
B_0	MHz	CCSD(T)+B3LYP ^a	5007.6	5010.18856	4815.5526	4826.223
C_0	MHz	CCSD(T)+B3LYP ^a	4666.0	4656.60175	4493.0991	4499.612
Δ_J	kHz	BCCSD(T)	2.29	2.27243	1.861	2.0
Δ_{JK}	kHz	BCCSD(T)	-181	-143.1148	-179.8	-141
Δ_K	MHz	BCCSD(T)	8.6	7.36965	10	—
δ_J	kHz	BCCSD(T)	0.40	0.38974	0.34	0
δ_K	kHz	BCCSD(T)	17	33.194	14	—
Φ_J	Hz	B3LYP	0.0075	0.00723	0.0058	—
Φ_{JK}	Hz	B3LYP	-0.65	-0.202	-0.61	—
Φ_{KJ}	Hz	B3LYP	-23	-13.079	-26	—
Φ_K	kHz	B3LYP	2.8	1.8652	36	—
ϕ_J	Hz	B3LYP	0.0028	0.002521	0.0022	—
ϕ_{JK}	Hz	B3LYP	0.064	0.193	0.034	—
Φ_K	Hz	B3LYP	77	119.7	82	—
μ	D	CCSD	2.77	2.8	2.70	2.78

^aParametry geometryczne wyznaczone metodą mieszaną (Rozdz. 5.1.1).

eksperymentalnie stałych spektroskopowych. Spośród stałych rotacyjnych, znacznym błędem obarczona jest największa z nich (A_0), natomiast B_0 , C_0 są obliczone z zadowalającą dokładnością. Inne stałe rotacyjne są przewidywane ze zdecydowanie mniejszą dokładnością. Dla stałych odkształcenia odśrodkowego czwartego rzędu (ang. *quartic centrifugal distortion constants*) pojawia się błąd rzędu 19 % natomiast dla szóstego rzędu (ang. *sextic centrifugal distortion constants*) aż 66 %. Ogólnie, prezentowane tu obliczenia stałych odkształcenia odśrodkowego dostarczają wyłącznie informacji o rzędzie wielkości danej wartości.

5.2 Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna oraz trwałość izomerów

5.2.1 Cyjanoacetylen (HC_3N) i jego izomery

Ogólne informacje na temat cyjanoacetylenów przedstawiłem w (Rozdz. 1.3). Sam cyjanoacetylen (prop-2-ynonitryl) został zsyntetyzowany po raz pierwszy w roku 1920 [98]. Przez wiele lat nie prowadzono nad nim szczególnie intensywnych badań. Dopiero odkrycie na początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku cyjanoacetyleny w przestrzeni międzygwiazdowej [17] spowodowało wzrost zainteresowania tym związkiem. Cyjanoacetylen i jego izomery były wielokrotnie badane metodami teoretycznymi [25, 28, 29]. Na podstawie obliczeń wskazano najtrwalsze izomery: HC_3N , HC_2NC , $\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$, C_3NH i HCNC_2 (Tab. 1.4). Cząsteczki HC_3N , HC_2NC i C_3NH zostały zaobserwowane w przestrzeni międzygwiazdowej [17, 30, 31, 32]. Dużym sukcesem była chemiczna synteza izocyjanoacetyleny (HC_2NC) [82]. Dzięki temu udało się zmierzyć laboratoryjne jego widmo rotacyjne. Pozostałe zaobserwowane w laboratorium izomery: HCNC_2 i C_3NH uzyskano wyłącznie jako produkty fotolizy cyjanoacetyleny, w fazie gazowej [99] lub w matrycach niskotemperaturowych [100, 40]. Odkrycie HCNC_2 poprzez spektroskopię w podczerwieni wywołało zainteresowanie teoretyków tym związkiem [29]. W dokładnych obliczeniach przewidziano stałe rotacyjne w podstawowym stanie oscylacyjnym, częstotliwości w przybliżeniu harmonicznym oraz stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami. Nie istnieją jednak dotychczas pomiary widma rotacyjnego tej cząsteczki, mimo iż przewidywana wartość momentu dipolowego jest duża i wynosi około 8 D [72].

Spośród izomerów cyjanoacetyleny jedynie $\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$ nie udało się spektroskopowo zaobserwować w laboratorium ani w przestrzeni międzygwiazdowej. Cząsteczce tej poświęciłem dlatego dużo uwagi w badaniach teoretycznych. Z kolei dla HCNC_2 , obok obliczeń, podałem również zmierzone przeze mnie wartości przesunięć izotopowych $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$. Ponadto, dla wszystkich izomerów, obliczyłem wartości przesunięć izotopowych $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$, $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$ (Tab. 5.12, 5.14, 5.16, 5.18 i 5.21). Większość tych wartości nie była znana, a dane te są niezbędne do analizy obecnie trwających eksperymentów [101]. Znane wcześniej wartości doświadczalne dla HC_3N i jego izomerów wykorzystałem do kalibracji obliczeń w Rozdz. 5.1.

Tablica 5.11. Stałe spektroskopowe dla HC₃N: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ, częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹) – obliczone metodą mieszaną CCSD(T)/cc-pVTZ+B3LYP/aug-cc-pVTZ (dokładny opis w Rozdz. 5.1.2) oraz absolutna intensywność IR (km/mol) obliczona CCSD/cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν						I_{IR}		I_{Ram}	α_i		
	harm.		anh.	exp.			harm.	exp.		B3LYP	CCSD(T)	exp.
	scal	[29]	CCSD(T)+B3LYP	gaz [35, 102, 103]	Ar [28]			[35, 102, 103]	anh.	[29]	[33, 34]	
$\nu_1 \sigma$	3322	3452	3330	3328.5	3314.6		73	60	22	7.1	7.030	7.331
$\nu_2 \sigma$	2272	2316	2279	2271.0	2268.8		14	10	2608	21.4	21.589	21.572
$\nu_3 \sigma$	2086	2111	2075	2078	2076.5		3	2	500	13.3	13.767	13.895
$\nu_4 \sigma$	866	879	864	863	—		0.1	0.06	367	10.7	10.447	11.100
$\nu_5 \pi$	677	671	663	663.7	667.3 665.8		76	69	5.6	-2.5	-1.714	-1.563
$\nu_6 \pi$	524	501	498	499.2	503.5 502.1		11	8.0	13	-8.6	-9.233	-9.256
$\nu_7 \pi$	232	223	228	223.5	—		0.4	0.18	0.12	-13.7	-14.389	-14.455

Tablica 5.12. Przesunięcia izotopowe dla HC₃N (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹) i zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR (%) obliczone CCSD/cc-pVTZ, a także zmiany izotopowe aktywność ramanowskiej (%) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

	HC ₃ ¹⁵ N <i>B_e</i> = 4.4161 GHz				² HC ₃ N <i>B_e</i> = 4.2195 GHz					HCC ¹³ CN <i>B_e</i> = 4.5296 GHz		HC ¹³ CCN <i>B_e</i> = 4.5292 GHz		H ¹³ CCCN <i>B_e</i> = 4.4078 GHz	
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}		ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}
	harm. scal.	exp. [28]	harm.	harm.	harm. scal.	exp. [28]	harm. [103]	exp.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.
$\nu_1 \sigma$	0	0	0	0	-730	-713.6	-74	—	41	-0	0	-1.4	1	-17	1
$\nu_2 \sigma$	-17	-16.3	5	3	-28	-22.6	24	—	-23	-43	5	-15	-13	-3.7	-6
$\nu_3 \sigma$	-10	-10.7	-26	-36	-123	-112.5	410	—	108	-12	-41	-36	34	-21	6
$\nu_4 \sigma$	-10	—	-6	-1	-14	—	-58	—	11	-4.8	4	-5.1	6	-11	-5
$\nu_5 \pi$	-0	—	-0	0	-145	-140	-68	-69	163	-0.2	-1	-0.3	1	-4.9	1
$\nu_6 \pi$	-1.3	—	-3	-3	-4,9	—	130	206	-98	-10	-0	-7.1	-3	-0.5	-5
$\nu_7 \pi$	-1.7	—	-19	12	-11	—	-11	22	-64	-1.7	14	-3.0	-18	-1.5	24

Tablica 5.13. Stałe spektroskopowe dla HC₂NC: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ, częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹) – obliczone metodą mieszaną CCSD(T)/cc-pVTZ+B3LYP/aug-cc-pVTZ (dokładny opis w Rozdz. 5.1.2) oraz absolutna intensywność IR (km/mol) obliczona CCSD/cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν					I_{IR}	I_{Ram}	α_i		
	harm.		anh.	exp.				B3LYP	CCSD(T)	exp.
	scal	[29]	CCSD(T)+B3LYP	gaz [35, 102, 103]	Ar [28]	anh	[29]	[104, 105, 106, 107]		
$\nu_1 \sigma$	3331	3464	3341	3339	3328	95	23	8.3	8.214	8.442
$\nu_2 \sigma$	2202	2262	2223	2219	2213	118	698	23.8	24.012	23.901
$\nu_3 \sigma$	2026	2067	2030	2037	2033	81	28	14.9	15.360	15.308
$\nu_4 \sigma$	929	941	994	—	—	2.7	6.6	11.8	11.967	—
$\nu_5 \pi$	628	627	617	—	—	83	3.3	- 3.2	-2.642	-2.562
$\nu_6 \pi$	458	432	431	—	—	0.1	4.4	- 9.6	-10.518	-10.717
$\nu_7 \pi$	218	211	210	—	—	0.4	0.1	-14.1	-15.444	-15.785

Tablica 5.14. Przesunięcia izotopowe dla HC₂NC (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹) i zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR (%) obliczone CCSD/cc-pVTZ, a także zmiany izotopowe aktywność ramanowskiej (%) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

	² HCCNC <i>B_e</i> = 4.5966 GHz				HCC ¹⁵ NC <i>B_e</i> = 4.9445 GHz				HCCN ¹³ C <i>B_e</i> = 4.8042 GHz		HC ¹³ CNC <i>B_e</i> = 4.9491 GHz		H ¹³ CCNC <i>B_e</i> = 4.8128 GHz	
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}
	harm. scal.	exp. [108]	harm.	harm.	harm. scal.	exp. [108]	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.
$\nu_1 \sigma$	-731	-717	-17	86	0	0	0	0	0	0	-1.4	-1	-17	-1
$\nu_2 \sigma$	-65	-62	14	-10	-19	-16	-20	-6	-8.7	-14	-34	20	-11	12
$\nu_3 \sigma$	-85	-71	-48	-12	-22	-24	19	109	-27	15	-18	-30	-13	-16
$\nu_4 \sigma$	-17	—	12	17	-5.1	—	7	-7	-12	-13	-5.0	1	-13	-4
$\nu_5 \pi$	-143	—	-48	124	-0.2	—	0	1	0	0	-0.0	0	-4.0	-0
$\nu_6 \pi$	-3.8	—	1556	-77	-4.7	—	-31	-3	-0.5	21	-9.5	-28	-1.3	97
$\nu_7 \pi$	-6.5	—	-19	-98	-2.3	—	8	27	-2.6	-25	-1.3	-6	-1.1	20

Tablica 5.15. Stałe spektroskopowe dla C_3NH : częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/a.m.u.$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ, częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}) – obliczone metodą mieszaną CCSD(T)/cc-pVTZ+B3LYP/aug-cc-pVTZ (dokładny opis w Rozdz. 5.1.2) oraz absolutna intensywność IR (km/mol) obliczona CCSD/cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	harm. scal.		ν		I_{IR}		I_{Ram}	α_i^B	α_i^C
	[100]		anh.	exp.	harm.	exp. ^a		anh.	
	[100]		CCSD(T)+B3LYP	Ar [100]		[100]		B3LYP	
$\nu_1 A'$	3562	3567	3560	3562	548	714	202	2.5	5.4
$\nu_2 A'$	2192	2202	2211	2205	1786	1786	110	24.8	25.4
$\nu_3 A'$	1882	1880	1885	1905	59	107	5.6	15.5	15.2
$\nu_4 A'$	928	926	937	—	2.7	—	61	6.6	8.0
$\nu_5 A'$	568	572	573	—	27	—	0.5	-5.0	-4.0
$\nu_6 A'$	456	443	399	—	525	—	0.5	0.6	0.8
$\nu_7 A'$	151	173	198	—	4.0	—	0.01	-30.1	-20.7
$\nu_8 A''$	549	569	596	—	1.7	—	0.08	-6.1	-9.4
$\nu_9 A''$	162	183	212	—	5.5	—	0.01	-19.4	-28.0

^a W eksperymencie mierzono tylko względne intensywności. W związku z tym, na potrzeby tej pracy, intensywności zostały tak znormalizowane, aby intensywność najsilniejszego pasma była równa wartości teoretycznej.

Tablica 5.16. Przesunięcia izotopowe dla HNC₃ (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹) i zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR (%) obliczone CCSD/cc-pVTZ, a także zmiany izotopowe aktywność ramanowskiej (%) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	H ¹⁵ NCCC <i>A_e</i> = 1356 GHz <i>B_e</i> = 4.5485 GHz <i>C_e</i> = 4.5333 GHz				² HNCCC <i>A_e</i> = 778.0 GHz <i>B_e</i> = 4.4128 GHz <i>C_e</i> = 4.3880 GHz				HN ¹³ CCC <i>A_e</i> = 1364 GHz <i>B_e</i> = 4.6592 GHz <i>C_e</i> = 4.6433 GHz		HNC ¹³ CC <i>A_e</i> = 1363 GHz <i>B_e</i> = 4.6477 GHz <i>C_e</i> = 4.6319 GHz		HNCC ¹³ C <i>A_e</i> = 1365 GHz <i>B_e</i> = 4.5037 GHz <i>C_e</i> = 4.4889 GHz	
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}
	harm. scal.	exp. [100]	harm.	harm.	harm. scal.	exp. [100]	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.
ν_1 A'	-10	-10	-3	1.5	-921	-909	22	-69	-0.3	-1	0	0	0	0
ν_2 A'	-10	-10	0.6	-2.5	-37	-31	-10	-69	-46	-2	-19	-6	-3.2	-1
ν_3 A'	-10	-10	-30	-6.7	-26	-25	-55	-72	-10	-59	-34	80	-21	25
ν_4 A'	-11	—	-1	-2.3	-11	—	-45	-2.4	-3.6	16	-3.7	15	-17	-21
ν_5 A'	-2.4	—	-9	1.0	-2	—	47	-21	-15	-8	-3.9	3	0	0
ν_6 A'	-1.5	—	-0.3	9.4	-83	—	-48	115	-0.02	0	-0.3	0	0	0
ν_7 A'	-0.4	—	-3	-43	-4	—	84	14500	-0.3	1	-2.7	-7	-1.6	-2
ν_8 A''	-1.3	—	-8	-27	-12	—	431	-65	-14	-32	-4.4	-5	0	1
ν_9 A''	-0.7	—	-5	123	-0.1	—	24	273	-0.5	-5	-2.9	7	-1.8	-7

Tablica 5.17. Stałe spektroskopowe dla HCNC₂: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ, częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹) – obliczone metodą mieszaną CCSD(T)/cc-pVTZ+B3LYP/aug-cc-pVTZ (dokładny opis w Rozdz. 5.1.2) oraz absolutna intensywność IR (km/mol) obliczona CCSD/cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν				I_{IR}		I_{Ram}	α_i	
	harm.		anh.	exp.	harm.	exp. ^a		B3LYP	CCSD(T)
	scal	[29]	CCSD(T)+B3LYP	Ar [40]		Ar [40]	anh.	[29]	
$\nu_1 \sigma$	3324	3451	3305	3277	438	403	58	8.6	8.609
$\nu_2 \sigma$	2159	2158	2109	2102	822	822	343	24.0	24.552
$\nu_3 \sigma$	1934	1956	1917	1920	355	66	22	19.7	20.563
$\nu_4 \sigma$	948	960	942	—	31	—	51	11.0	12.089
$\nu_5 \pi$	501	496	497	—	1.3	—	0.4	-7.0	-6.941
$\nu_6 \pi$	362	307	255	—	89	—	7.6	-7.1	-9.928
$\nu_7 \pi$	181	166	169	—	1.0	—	0.3	-17.4	-23.298

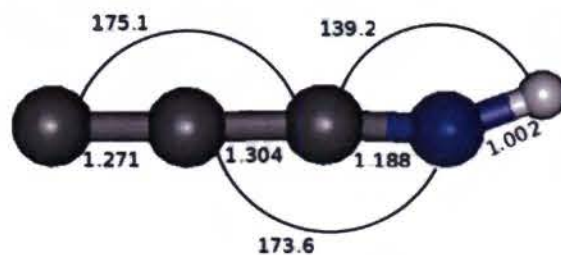
^a W eksperymencie mierzono tylko względne intensywności. W związku z tym, na potrzeby tej pracy, intensywności zostały tak znormalizowane, aby intensywność najsilniejszego pasma była równa wartości teoretycznej.

Tablica 5.18. Przesunięcia izotopowe dla HCNC₂ (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹) oraz zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR (%) obliczone CCSD/cc-pVTZ oraz zmiany izotopowe aktywności ramanowskiej (%) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi

mod	HC ¹⁵ NCC <i>B_e</i> = 4.9762 GHz				² HCNCC <i>B_e</i> = 4.6363 GHz				H ¹³ CNCC <i>B_e</i> = 4.8490 GHz		HCN ¹³ CC <i>B_e</i> = 4.9691 GHz		HCNC ¹³ C <i>B_e</i> = 4.8123 GHz	
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}
	harm. scal.	exp.	harm.	harm.	harm. scal.	exp. [40]	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.	harm. scal.	harm.
$\nu_1 \sigma$	-1.0	-1	-0.3	3	-722	-709	3	-91	-18	-0.6	0	0	0	0
$\nu_2 \sigma$	-38	-36	1	0.6	-98	-79	0.8	-1	-21	4	-8.2	-5	-1.3	-1
$\nu_3 \sigma$	-2.2	—	-2	-37	-59	—	-12	-92	-8.6	-4	-43	3	-22	1
$\nu_4 \sigma$	-4.9	—	-0	-3	-14	—	0	4	-10	-0.1	-4.0	0.2	-17	-0.3
$\nu_5 \pi$	-8.7	—	0.1	-50	-8.6	—	0	46	-1.0	0	-4.5	0	0	0
$\nu_6 \pi$	-1.2	—	-0.2	-84	-94	—	-6	-83	-4.12	0.1	0	0	0	0
$\nu_7 \pi$	-0.3	—	0	8	-4.9	—	0.1	-100	-0.7	0	-3.0	0	-1.9	0

5.2.1.1 C_3NH

3-imino-1,2-propadien-1-yliden (HNCCC), został zaobserwowana w obłoku międzygwiazdowym TMC-1 [30]. Laboratoryjne widmo rotacyjne C_3NH i C_3ND zostało opisane w [99]. Iminę tę zidentyfikowano na podstawie widma w podczerwieni, jako jeden z produktów fotolizy cyjanoacetyleny w matrycy argonowej [100]. Omawiana cząsteczka nie jest liniowa (Rys. 5.2) i są dla niej znane widma eksperymentalne, więc stanowiła dobry obiekt do testowania dokładności obliczeń stałych rotacyjnych (Rozdz. 5.1.4). Istniejące dane literaturowe uzupełniłem o anaharmoniczne częstotliwości oscylacyjne (dla dotychczas niezobserwowanych pasm). Podałem również wartości sprzężeń rotacji z oscylacjami, które nie zostały dotąd zmierzone ani obliczone teoretycznie.



Rysunek 5.2. Struktura C_3NH bazująca na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły opisałem w Rozdz. 5.1.1).

W Tab. 5.15 i 5.16 zostały zebrane wyniki obliczeń częstotliwości drgań oscylacyjnych. Zgadza się one w zadowalający sposób z danymi eksperymentalnymi. Cząsteczka HNCCC jest quasi-liniowa. Różnice pomiędzy stałymi rotacyjną B_e i C_e są niewielkie, podobnie jak różnice pomiędzy stałymi sprzężenia rotacji z oscylacjami: α_i^B oraz α_i^C . Również eksperymentalnie nie można rozróżnić stałych B_0 i C_0 . W związku z tym należy raczej mówić o efektywnej stałej rotacyjnej, zdefiniowanej jako średnia z B i C . W Tab. 5.19 przedstawiono wartości efektywnych stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym. Wykonałem również obliczenia anaharmoniczne dla związku deuterowanego. Warto jednak podkreślić, że stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami tylko nieznacznie zmieniają się w wyniku podstawienia izotopowego i w związku z tym nie mają dominującego wpływu na zmianę wartości stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym, inaczej niż zmiany równowagowego momentu bezwładności. Różnica pomiędzy obliczonymi przeze mnie wartościami B_e^{eff} dla HNCCC i DNCCC wynosi -0.2635 GHz i jest bardzo zbliżona do wartości eksperymentalnej -0.267745 GHz.

Absolutne intensywności dla przejść w podczerwieni są wysokie, co widać zarówno w moich obliczeniach CCSD jaki i w obliczeniach B3LYP [100]. Najintensywniejsze, dotychczas niezarejestrowane pasmo odpowiada drganiu zginającemu wiązania $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ (ν_6) o intensywności przekraczającej 500 km/mol. Intensywność tego pasma powinna być porównywalna z intensywnością pasma ν_1 . Pozostałe, niezarejestrowane dotychczas pasma mają małą intensywność absolutną (poniżej 30 km/mol).

Tablica 5.19. Wartości stałych rotacyjnych dla HNCCC i DNCCC w GHz.

Porównanie wartości doświadczalnych i uzyskanych teoretycznie

	HNCCC		DNCCC	
	teoria	exp. [99]	teoria	exp. [99]
B_c^{eff}	4.6639	—	4.4004	—
B_0^{eff}	4.6681	4.668338	4.4028	4.400593

5.2.1.2 Spektroskopia oscylacyjna HCNC_2 .

Dokładne obliczenia parametrów geometrycznych i spektroskopowych dla HCNC_2 i DCNCC wykonał Botschwina [29] oraz Kołos i Dobrowolski [25]. Obliczenia te dotyczyły długości wiązań, częstotliwości w przybliżeniu harmonicznym, a także stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami. Natomiast moje obliczenia dostarczyły ponadto anharmonicznych częstotliwości oscylacyjnych oraz intensywności odpowiednich pasm IR w przybliżeniu harmonicznym (Tab. 5.17). Tab. 5.18 wyszczególnia efekty izotopowe przewidziane dla widm oscylacyjnych. Na szczególną uwagę zasługuje duża wartość przesunięcia $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ dla ν_2 .

Wyniki eksperymentalne, przedstawione w tym rozdziale, były przygotowywane do druku, gdy pojawiła się praca Khriachtcheva i współpracowników [109] opisująca również spektroskopię IR HCNC_2 .

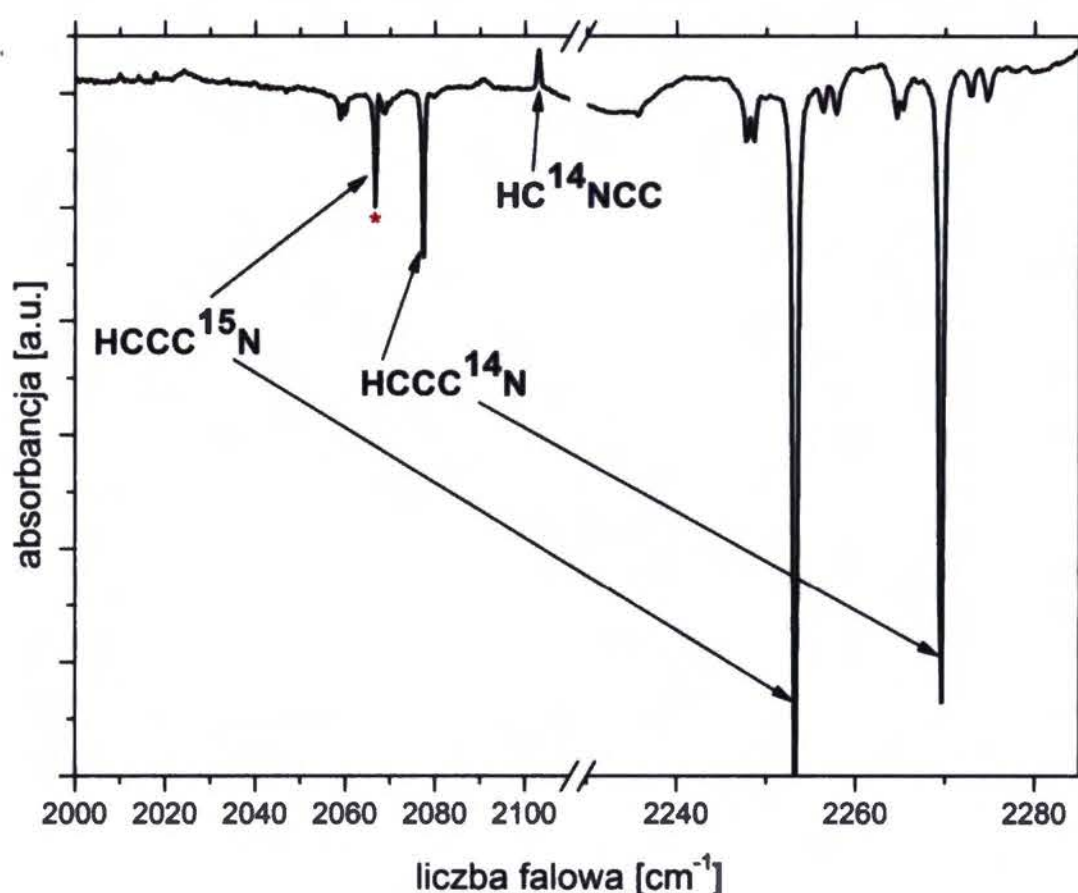
HCNC_2 powstaje z cyjanoacetyleny w trakcie eksperymentu CWRD a jego obecność można stwierdzić na podstawie widma IR (Rys. 4.2). Widmo to było już badane wcześniej [40]. Zidentyfikowane pasma są położone przy 3277, 2102, 1920 cm^{-1} dla związku nieznakowanego izotopowo. Dla cząsteczki zawierającej deuter zidentyfikowano dwa pasma, przy: 2568 i 2029 cm^{-1} . Nie były natomiast wcześniej znane wyniki eksperymentów z HCNC_2 podstawionym ^{15}N . Wykonane przez mnie badania potwierdziły wcześniejszą identyfikację tego produktu fotolizy. Próbkę (równomolowa

mieszanina HC_3^{14}N i HC_3^{15}N w argonie) była poddawana różnorodnym procesom: rozładowaniom CWRD, naświetlaniu lampą ksenonową, ogrzewaniu. Powodowało to zróżnicowaną ewolucję różnych cząsteczek. Sprawdzając wzajemną korelację pasm produktów można było wyróżnić cechy spektralne poszczególnych indywiduów chemicznych, w szczególności te, należące do HCNC_2 .

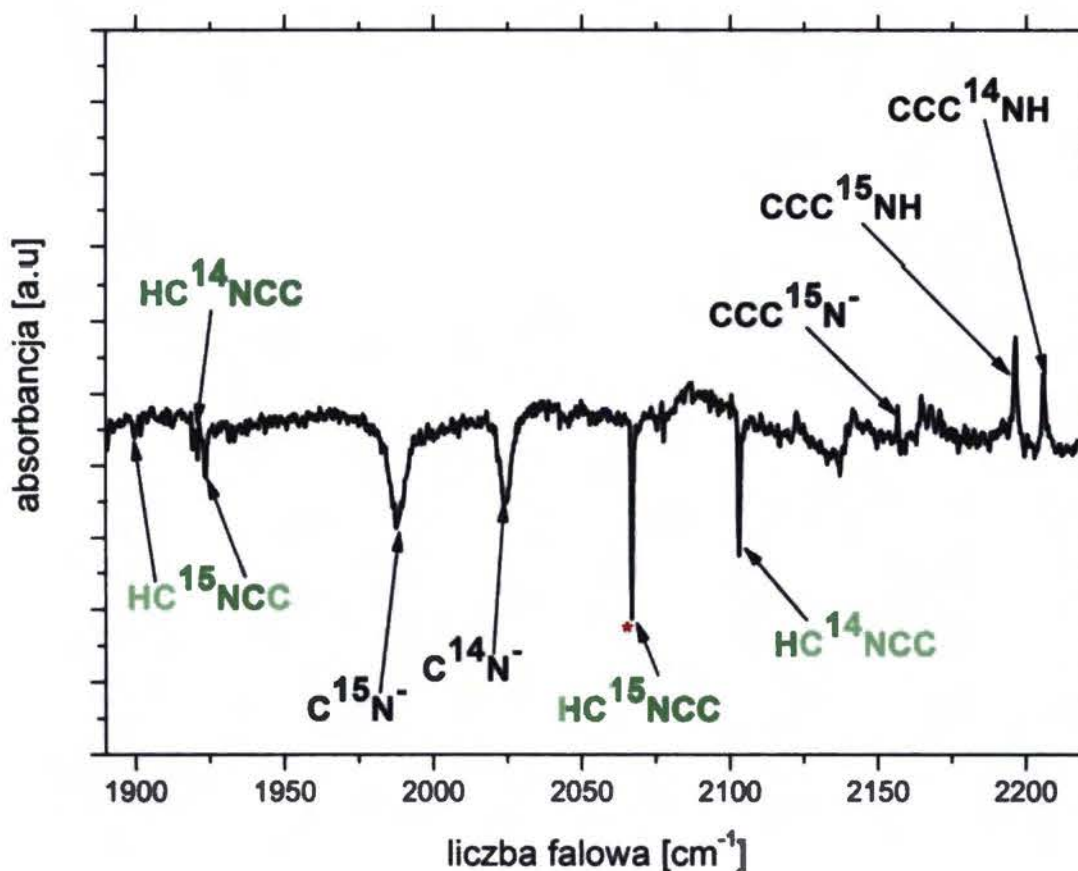
W początkowych eksperymentach nie zauważyłem dla $\text{HC}^{15}\text{NC}_2$ odpowiednika pasma 2102 (ν_2) cząsteczki $\text{HC}^{14}\text{NC}_2$. Przewidywania teoretyczne wskazywały dużą wartość przesunięcia izotopowego. Identyfikacja tego pasma była konieczna, do ostatecznego potwierdzenia detekcji HCNC_2 . Jak wykazały analizy uzyskanych widm, linia ν_2 HC^{15}NCC idealnie (różnica położenia pasm jest znacznie mniejsza od ich szerokości) pokrywa się z pasmem ν_3 HC_3^{15}N , czyli cząsteczki prekursora.

Pierwszego dowodu takiego stanu rzeczy dostarczyły widma różnicowe. Zauważyłem, że podczas fotolizy cyjanoacetyleny w matrycy argonowej zmiana intensywności pasma ν_3 w HC_3^{15}N nie jest proporcjonalna do zmian intensywności pasm ν_2 HC_3N i HC_3^{15}N oraz ν_3 HC_3N (Rys. 5.3). Poczynienie takiej obserwacji było możliwe, gdyż intensywność absolutna pasma ν_3 w HC_3N jest dużo mniejsza od wartości dla ν_2 w HCNC_2 . Ostatecznych dowodów dostarczyły eksperymenty z wykorzystaniem lampy ksenonowej. Najpierw przygotowywałem próbkę według standardowej procedury CWRD (Rozdz. 4.3). Następnie matryca została poddana naświetlaniu promieniowaniem $\lambda > 320$ nm uzyskanym przez filtrowanie światła wysokociśnieniowej lampy ksenonowej. Efekt tego zabiegu prezentuje widmo Rys. 5.4. Widać, że nie zmieniły się intensywności pasm cyjanoacetyleny. Zmalała za to intensywność pasm przypisywanych anionowi CN^- oraz HCNC_2 . Ostatecznie wartość przesunięcia izotopowego $\Delta\nu_2(\text{HC}^{14}\text{NC}_2 \rightarrow \text{HC}^{15}\text{NC}_2)$ zmierzona w matrycy Ar wynosi -36 cm^{-1} i dobrze zgadza się z wartością teoretyczną -38 cm^{-1} (Tab. 5.18). Na podstawie widm różnicowych oceniłem, że intensywność absolutna tego pasma nie zmienia się znacznie wraz z podstawieniem izotopowym.

W trakcie opisanych powyżej naświetlań $\lambda > 320$ nm, a także przy użyciu nie filtrowanego światła lampy Xe, ubywa w matrycy CN^- i HCNC_2 , a ilość HC_3N pozostaje na niezmiennym poziomie. Natomiast dla C_3NH i HC_2NC podczas fotolizy $\lambda > 320$ nm rośnie intensywność pasm iminy, a izocyjanoacetyleny jest stała. Dla $\lambda > 220$ nm (brak filtrowania) ubywa C_3NH , lecz rośnie ilość HC_2NC . Oznacza to, że już energia rzędu 3.9 eV jest wystarczająca aby zainicjować przemianę fotochemiczną HCNC_2 i CN^- . Natomiast do rozkładu iminy potrzebna jest energia większa od 5.6 eV. Jest ona jednak nie wystarczająca do fotolizy HC_3N i HC_2NC . Na podstawie widm IR trudno jednoznacznie ocenić, co jest produktem fotolizy HCNC_2 .



Rysunek 5.3. Efekt fotolizy równomolowej mieszaniny HC_3^{14}N i HC_3^{15}N w matrycy Ar. Różnica widm przed i po fotolizie metodą CWRD. Linie „ujemne” („dodatnie”) odpowiadają spadkowi (wzrostowi) intensywności danego pasma. Widać nie proporcjonalną zmianę intensywności HC_3^{15}N (pasma oznaczone gwiazdką).



Rysunek 5.4. Różnica widm produktów fotolizy (CWRD) HC_3^{14}N i HC_3^{15}N przed i po naświetlaniu filtrowanym promieniowaniem lampy ksenonowej. Linie „ujemne” („dodatnie”) odpowiadają spadkowi (wzrostowi) intensywności danego pasma. Widać znikanie HCNC_2 , w szczególności poprzez zanik oznaczonego gwiazdką ν_2 HCNC_2 (będącego w koincydencji z pasmem ν_3 HC_3^{15}N .)

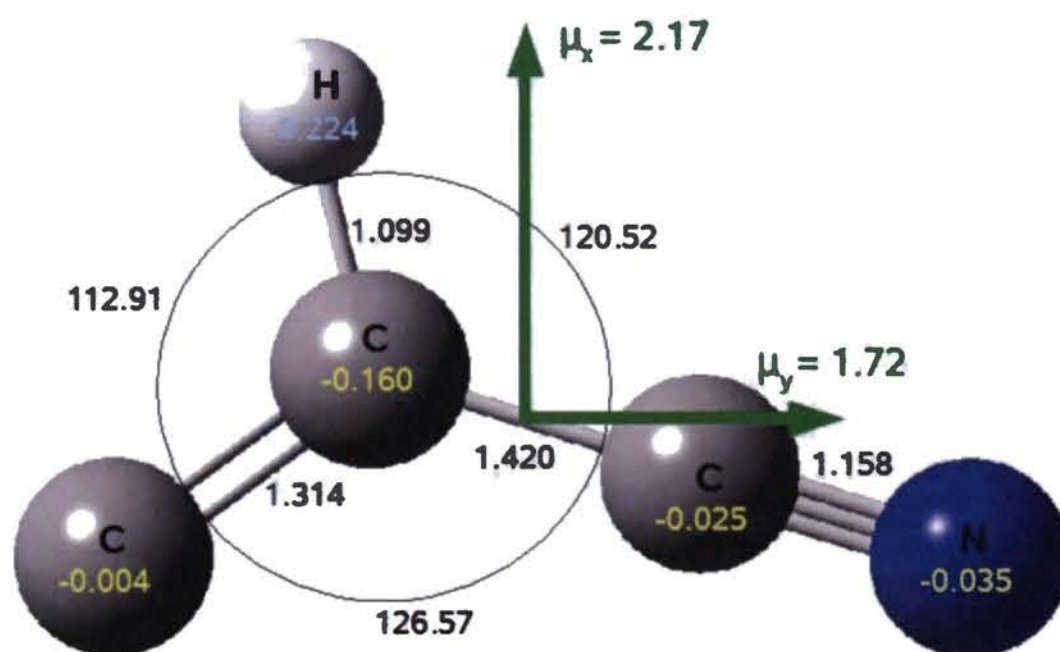
Cząsteczki powstające po fotolizie $\lambda > 320$ nm nie są łatwym do wyobrażenia produktem przegrupowania HCNC₂.

Pozostałe obserwowane pasma: ν_1 i ν_3 HCNC₂ mają dużo mniejszą intensywność niż ν_2 . Pasma ν_1 jest szerokie. Wyznaczona przez mnie dla matrycy Ar wartość przesunięcia izotopowego ν_1 zgadza się dobrze z wartością teoretyczną i wynosi -1 cm⁻¹. Pasma ν_3 po podstawieniu izotopowym rozszczepia się na dwie słabe, szerokie linie położone przy 1906 i 1922 cm⁻¹. Sugeruje to istnienie rezonansu. Najbardziej prawdopodobny wydaje się rezonans z $4\nu_5$.

Wykonane obliczenia anharmoniczne *ab initio* zgadzają się o wiele lepiej z danymi eksperymentalnymi niż wcześniejsze obliczenia DFT [28] – i wraz z danymi eksperymentalnymi dla HC¹⁵NCC oraz wcześniejszymi dla DCNC₂ [40] dają pewność identyfikacji HCNC₂ jako produktu fotolizy cyjanoacetyleny w matrycy Ar.

5.2.1.3 Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna cyjanowinylidenu

Cyjanowinyliden jest jedynym z 5 najtrwalszych związków o wzorze sumarycznym C₃HN. Dotychczas nieznanne są jego właściwości spektroskopowe, pośredni dowód istnienia związku pochodzi z spektrometrii mas [110]. Struktura cząsteczki została przedstawiona na Rys. 5.5.



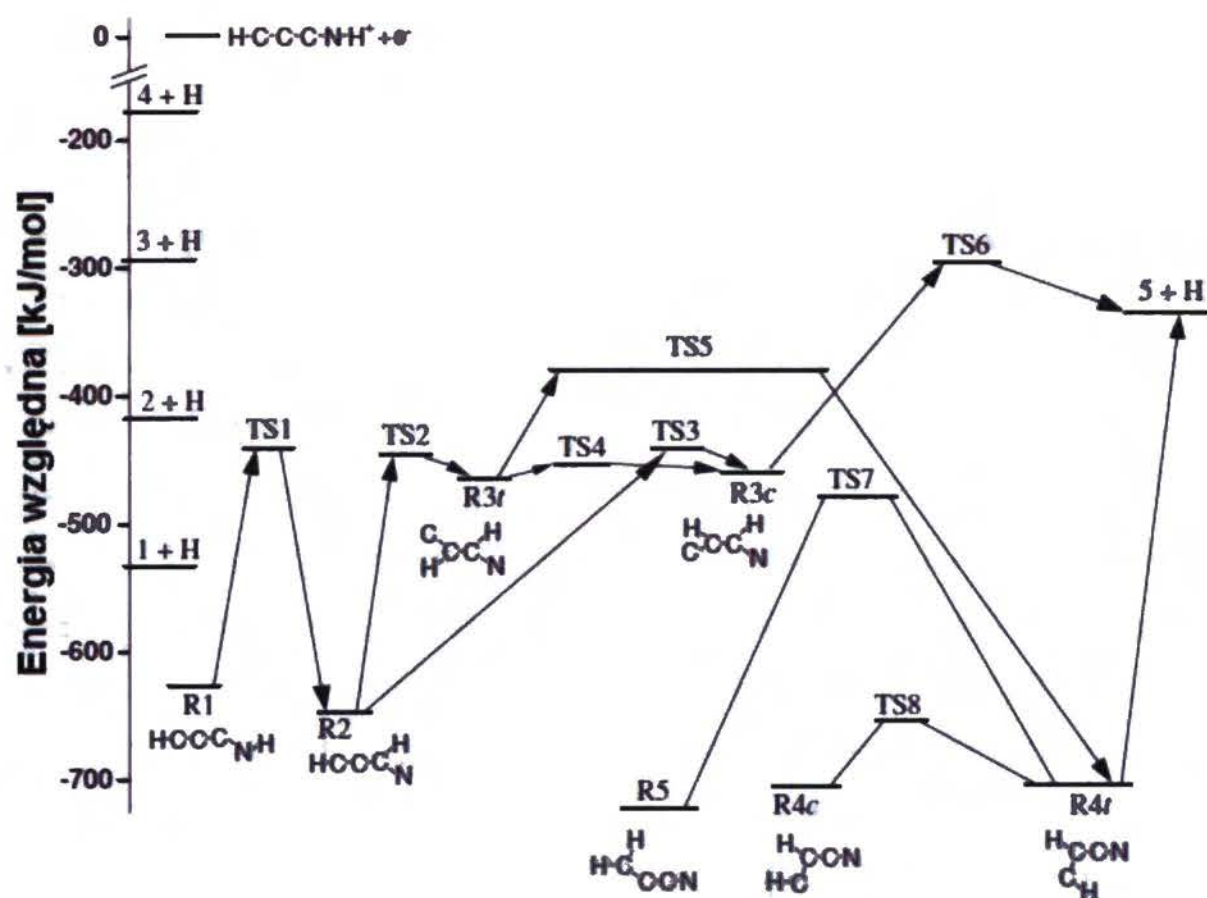
Rysunek 5.5. Cyjanowinyliden. Zaznaczono parametry geometryczne obliczone metodą mieszaną CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), składowe elektrycznego momentu dipolowego i ładunki na poszczególnych atomach wynikające z analizy populacyjnej Mullikena (CCSD/cc-pVTZ).

Kołos [28] zaproponował możliwy mechanizm powstawania cyjanowinylidenu w przestrzeni międzygwiazdowej. Początkowym etapem byłaby reakcja kationu HC_3NH^+ (zaobserwowanego z przestrzeni międzygwiazdowej) z elektronem. Powstaje rodnik HC_3NH w jednym z wysokowzbudzonych stanów elektronowych, jako że posiada on, po neutralizacji, znaczny nadmiar energii. Wymiana energii w wyniku procesów zderzeniowych jest w przestrzeni międzygwiazdowej praktycznie niemożliwa, ze względu na olbrzymie rozrzedzenie gazu. Z kolei relaksacja promienista jest powolna. Prawdopodobne jest natomiast zajście wewnątrzcząsteczkowej reakcji, w wyniku której powstają dwa produkty posiadające znaczną energię kinetyczną. Najbardziej odpowiednim podejściem teoretycznym byłoby uwzględnienie w obliczeniach stanów wzbudzonych elektronowo. W praktyce jest to bardzo kosztowne obliczeniowo i obecnie upraszcza się problem do rozważań dla stanu podstawowego. Można przyjąć, że jeżeli nadmiar energii posiadany przez cząsteczkę HC_3NH będzie większy od energii aktywacji dla każdego etapu reakcji $\text{HC}_3\text{NH} \rightarrow \text{CC}(\text{H})\text{CN}^+\text{H}$, to ta reakcja będzie mogła zajść. Wstępne obliczenia [28] pokazywały, że tak rzeczywiście jest. Nie wskazano jednak wówczas wszystkich postulowanych stanów przejściowych.

Szczegóły tego mechanizmu zostały zanalizowane przeze mnie [111]. Zastosowałem metodę *ab initio* konsyistentną rozmiarowo (dotychczas stosowano DFT). Ponadto zmodyfikowałem ścieżkę reakcji (Rys. 5.6) uwzględniając dodatkowe stany przejściowe. Uzyskane wyniki potwierdzają, iż cyjanowinyliden może powstać jako jeden z końcowych produktów rekombinacji bezpromienistej HC_3NH^+ z elektronem.

Spośród wszystkich związków o wzorze sumarycznym $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$, najtrwalsza jest cząsteczka **R5** (Rys. 5.7). Nie bierze ona bezpośrednio udziału w analizowanej reakcji. Cząsteczki **R1**, **R2**, **R3t**, **R4t**, **R4c** i **R5** są płaskie, w przeciwieństwie do **R3c**. Kąt dwuścienny C-C-C-N w tej ostatniej wynosi 128.5° . **R3t** i **R3c** są izomerami geometrycznymi. Oddzielająca je bariera energetyczna może być z łatwością pokonana. Obie cząsteczki powstają z **R2** i mogą się przekształcić w cyjanowinyliden. Forma **R3c** może utracić jeden z atomów wodoru poprzez stan przejściowy **TS6**. Z kolei **R3t** może przekształcić się w **R4t**, który z kolei rozpada się na cyjanowinyliden i wodór. Dla **R4t** i **R4c** mamy do czynienia, podobnie jak w przypadku **R3c** i **R3t**, z izomerią cis-trans. Bariera energetyczna oddzielająca **R4c** od **R4t** może być z łatwością pokonana, choć jest ona większa niż pomiędzy **R3t** i **R3c**. Spośród rodników $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ **R4c** ma największy elektryczny moment dipolowy wynoszący 4.2 D. Znaczące wartości mają również **R5** (3.6 D), **R3c** (3.3 D) oraz **R4t** (3.2 D).

Formalna możliwość powstania cyjanowinylidenu w przestrzeni międzygwiazdowej, w połączeniu z relatywnie niezbyt wysoką energią względną (nawet trochę niższą



Rysunek 5.6. Schematyczna prezentacja proponowanej ścieżki reakcji prowadzącej do powstania cyjanowinylidenu – na podstawie obliczeń CCSD/TZVP dla C_3H_2N . Cyfry oznaczają izomery cyjanoacetyleny: 1 – HC_3N , 2 – HC_2NC , 3 – C_3NH , 4 – $HCNC_2$, 5 – $C_2(H)CN$. Parametry geometryczne cząsteczek o stechiometrii C_3H_2N (R1, R2, R3c, R3t, R4c, R4t, R5) przedstawiono na Rys. 5.7.

niż dla C_3NH) wskazują, że $C_2(H)CN$ jest związkiem, który może być wykryty zarówno w wśród produktów fotolizy cyjanoacetyleny, jak i w przestrzeni międzygwiazdowej. W związku z tym, konieczne jest możliwie najdokładniejsze przewidzenie jego parametrów spektroskopowych. Pierwsze przewidywania spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej zostały podane w [27]. Dane te uzupełniłem o dokładne obliczenia częstotliwości anharmonicznych, intensywności przejść ramanowskich, wartości stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami (Tab. 5.22), przesunięć izotopowych (Tab. 5.21) oraz wartości stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym (Tab. 5.20 i 5.21).

Moment dipolowy cyjanowinylidenu obliczony metodą CCSD/cc-pVTZ to 2.77 D (Tab. 5.20), co pozwala sądzić, że cząsteczka ta może zostać zaobserwowana przez spektroskopię rotacyjną. Przewidziana wartość momentu dipolowego jest zgodna z wartością podaną w [27]. Dla głównego izotopomeru wartości równowagowych stałych rotacyjnych wynoszą $A_e = 72482$ MHz, $B_e = 5432.3$ MHz, $C_e = 5053.6$ MHz. Wartości te pozostają w dobrej zgodności z innymi danymi teoretycznymi $A_e =$

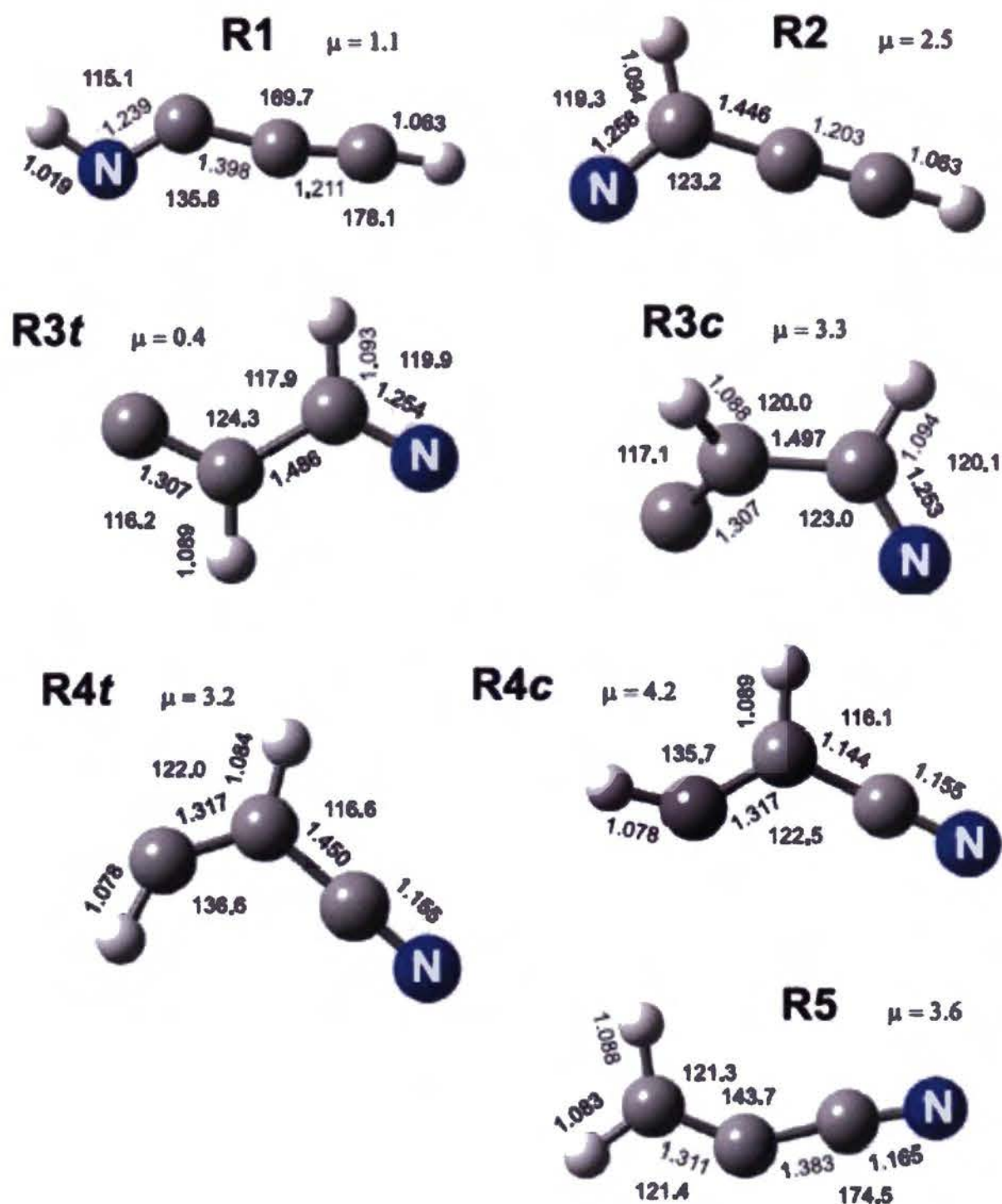
5.2.1 Cyjanoacetylen (HC_3N) i jego izomery

Tablica 5.20. Stałe odkształcenia odśrodkowego oraz elektryczny moment dipolowy dla cyjanowinylidenu.

wielkość	jednostka	metoda	teoria
Δ_J	kHz	BCCSD(T)	6.94
Δ_{JK}	kHz	BCCSD(T)	-83
Δ_K	MHz	BCCSD(T)	3.3
δ_J	kHz	BCCSD(T)	1.6
δ_K	kHz	BCCSD(T)	39
Φ_J	Hz	B3LYP	0.068
Φ_{JK}	Hz	B3LYP	-0.010
Φ_{KJ}	kHz	B3LYP	-1.8
Φ_K	MHz	B3LYP	0.26
ϕ_J	Hz	B3LYP	0.024
ϕ_{JK}	Hz	B3LYP	0.76
Φ_K	kHz	B3LYP	1.0
μ_e	D	CCSD	2.77

Tablica 5.21. Stałe rotacyjne (MHz) oraz anharmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych (cm^{-1}) dla izotopomerów cyjanowinylidenu. Do obliczenia poniższych wartości wykorzystano obliczenia CCSD(T) i B3LYP Rozdz. 5.1.1.

	$\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$	$\text{C}_2(\text{D})\text{CN}$	$\text{C}_2(\text{H})\text{C}^{15}\text{N}$	$\text{C}_2(\text{H})^{13}\text{CN}$	$\text{C}^{13}\text{C}(\text{H})\text{CN}$	$^{13}\text{CC}(\text{H})\text{CN}$
A_e	72482	55715	72184	72403	70747	70733
B_e	5432.3	5362.7	5265.0	5411.0	5398.4	5256.3
C_e	5053.6	4891.8	4907.1	5034.7	5015.6	4892.8
A_0	83026	60286	82718	82963	81071	81103
B_0	5333.3	5301.3	5170.4	5312.8	5302.9	5158.9
C_0	4989.0	4851.7	4844.8	4970.4	4954.2	4828.6
ν_1	2914	2267	2914	2914	2906	2913
ν_2	2253	2162	2227	2199	2251	2253
ν_3	1660	1640	1658	1660	1624	1637
ν_4	974	888	971	987	988	972
ν_5	896	752	890	890	888	888
ν_6	388	367	386	378	387	387
ν_7	140	142	139	140	139	137
ν_8	615	564	614	610	606	614
ν_9	353	326	351	346	353	353



Rysunek 5.7. Parametry geometryczne (Å i stopnie) oraz wartości momentów dipolowych (D) obliczone CCSD/TZVP dla cząsteczek o stechiometrii C_3H_2N .

69710.9 MHz, $B_e = 5413.0$ MHz, $C_e = 5023.0$ MHz [27]. Przewidziane parametry geometryczne (Rys. 5.5) opisujące cyjanowinylyden pozostają w dobrej zgodności zarówno z wcześniejszymi [27] jak i z najnowszymi [112] wynikami.

Najsilniejsze przejście oscylacyjne w cyjanowinylydenie jest związane z drganiem rozciągającym C=C (Tab. 5.22). Jednak intensywność odpowiadającego mu pasma IR wynosi 62 kcal/mol i jest zdecydowanie niższa od tej przewidzianej dla najsilniejszych pasm w C_3NH lub $HCNC_2$. Pasma ν_1 , związane z rozciąganiem wiązania C-H jest o $\frac{1}{3}$ mniej intensywne od ν_2 . Jak wykazały obliczenia B3LYP, intensywności

5.2.2 Cyjanodiacetylen (HC_5N) i jego izomery

Tablica 5.22. Stałe spektroskopowe cyjanowinylidenu: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ oraz częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}) – obliczone metodą mieszaną CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.2).

mod	ν		I_{IR} harm. CCSD	I_{Ram} harm. B3LYP	α_i^A	α_i^B anh. B3LYP	α_i^C
	harm. scal. B3LYP	anh. CCSD(T)+B3LYP					
	$\nu_1 A'$	2910	2917	40	91	-9133	120
$\nu_2 A'$	2257	2257	8	21	918	15	17
$\nu_3 A'$	1663	1661	62	79	6738	-60	-27
$\nu_4 A'$	974	974	1	4	-2110	15	13
$\nu_5 A'$	880	897	4	8	-5689	81	54
$\nu_6 A'$	404	389	3	2	-12024	-23	-6
$\nu_7 A'$	147	141	20	5	-4884	-31	-16
$\nu_8 A''$	626	614	25	2	-3963	44	18
$\nu_9 A''$	363	353	0	0.3	9059	37	4.3

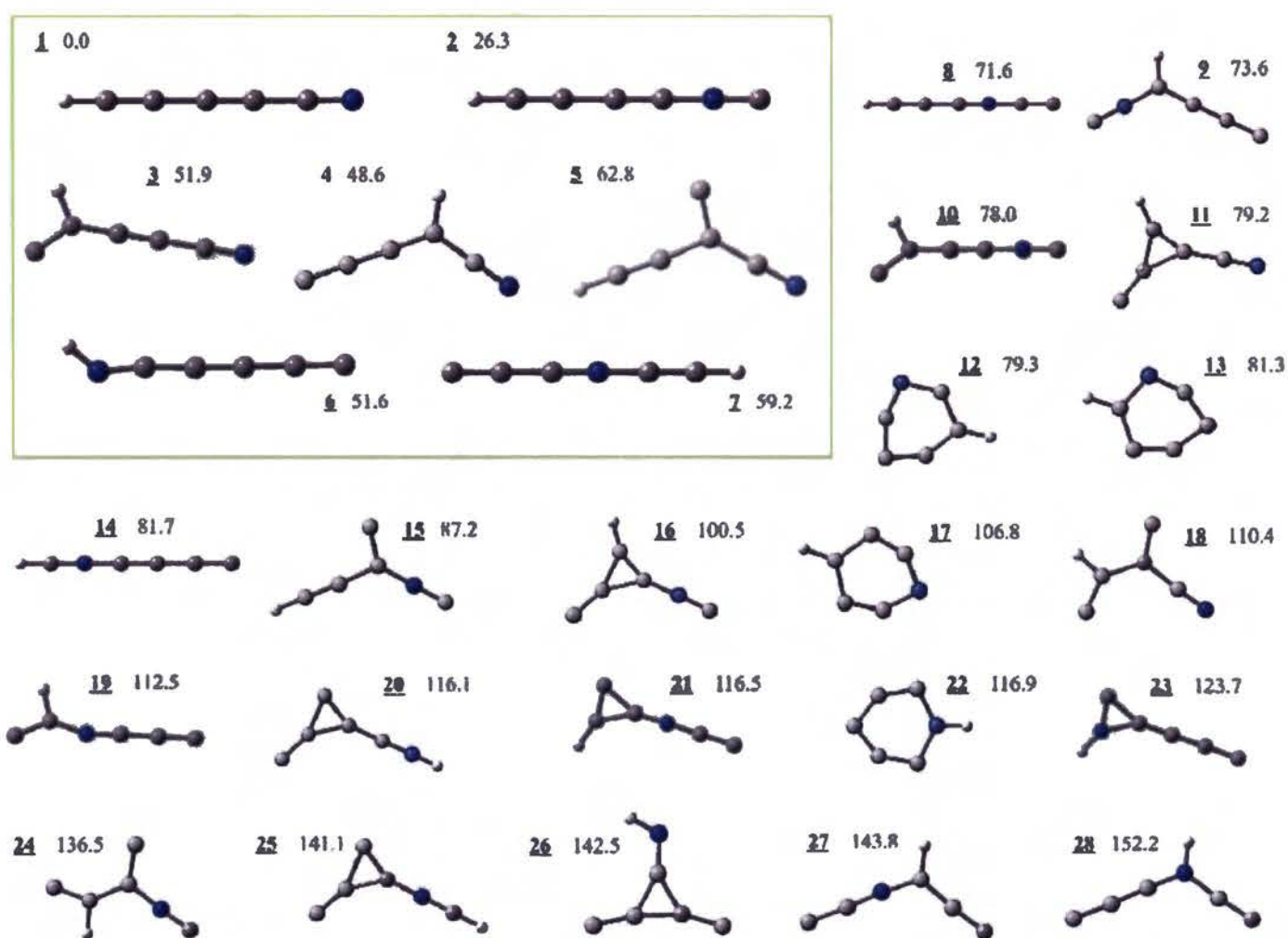
przebieg ramanowskich też są małe. Położenie pasma ν_2 w obszarze IR zdominowanym przez silne linie wody będzie utrudniało detekcję cząsteczki poprzez spektroskopię w podczerwieni. W związku z tym, nie dziwi brak pasm cyjanowinylidenu wśród produktów fotolizy cyjanoacetyleny w wykonanych przez mnie eksperymentach.

5.2.2 Cyjanodiacetylen (HC_5N) i jego izomery

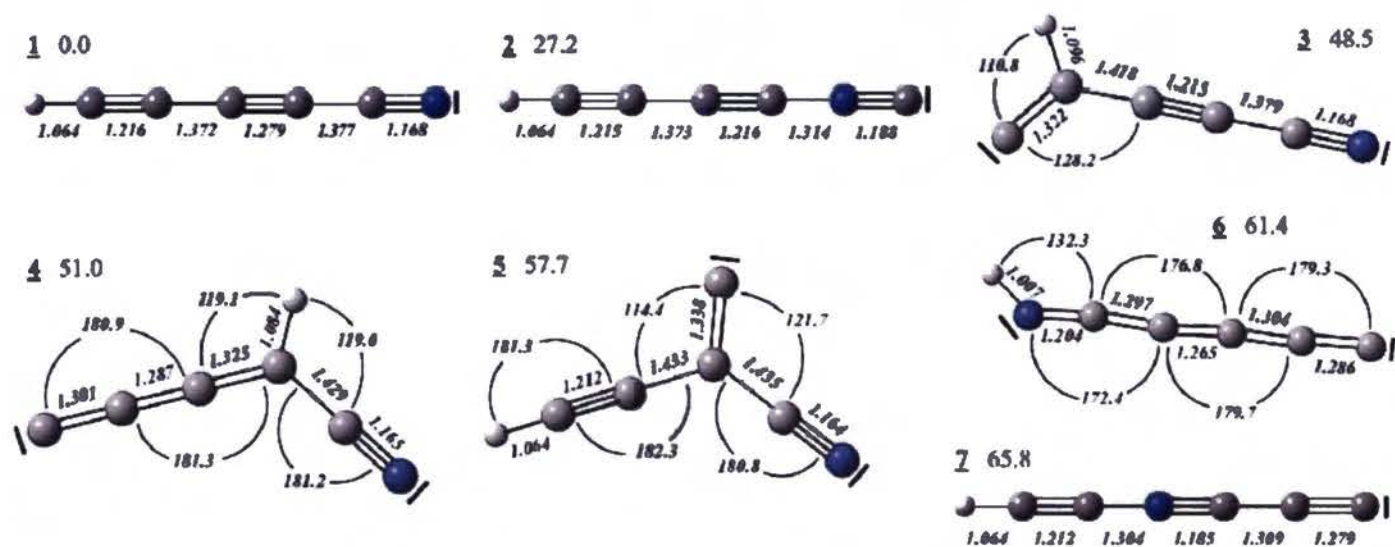
5.2.2.1 Trwałość izomerów HC_5N .

W celu znalezienia najtrwalszych izomerów, poddałem badaniom teoretycznym 64 potencjalnie możliwe cząsteczki o wzorze sumarycznym C_5HN [113]. Wstępne optymalizacje parametrów geometrycznych wykonałem metodą B3LYP w bazie 6-311++G**. Nie dla wszystkich proponowanych początkowo struktur można było znaleźć minimum energii potencjalnej. Ostatecznie wytypowałem 28 izomerów (Rys. 5.8). Większość z nich miała energię względną ponad 70 kcal/mol. Dalszym, dokładniejszym badaniom zostało poddanych siedem najniższej energetycznych izomerów (Rys. 5.9).

W pierwszym etapie optymalizowałem parametry geometryczne tych siedmiu związków z wykorzystaniem CCSD(T)/cc-pVTZ oraz B3LYP/aug-cc-pVTZ. Me-



Rysunek 5.8. Przewidziane teoretycznie związki o stechiometrii C_5HN wraz ze względnymi energiami (kcal/mol) obliczonymi metodą B3LYP/6-311++G**.



Rysunek 5.9. Najniżej energetyczne izomery HC_5N wraz ze względnymi energiami obliczonymi metodą CCSD(T)/cc-pVTZ (uwzględniona korekta ZPE pochodziła z B3LYP/aug-cc-pVTZ) oraz parametrami geometrycznymi bazującymi na mieszanej procedurze CCSD(T)/cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szerszy opis w Rozdz. 5.1.1).

todo \dot{a} B3LYP/aug-cc-pVTZ obliczyłem r $\acute{o$ wnie \acute{z} cz \acute{e} stotliwo \acute{s} ci oscylacyjne w przybli \acute{z} eniu harmonicznym. R $\acute{o$ znica energii pomi \acute{e} dy minimami energii potencjalnej uzyskanymi z oblicze \acute{n} CCSD(T)/cc-pVTZ by \acute{a} korygowana o ZPE z oblicze \acute{n} B3LYP z baz \acute{a} aug-cc-pVTZ. Tak uzyskane wzgl \acute{e} dne energie r $\acute{o$ zni \acute{y} si \acute{e} od warto \acute{s} ci pochodz \acute{a} cych ze wst \acute{e} pnych oblicze \acute{n} o \acute{s} rednio 4.7 kcal/mol. Warto \acute{s} ć t \acute{e} mo \acute{z} na traktowa \acute{c} jak \acute{s} redni \acute{a} niepewno \acute{s} ć oszacowanej energii w metodzie B3LYP/6-311++G**, poniewa \acute{z} spodziewany b \acute{l} ad oblicze \acute{n} CCSD(T)+B3LYP jest w tym przypadku bardzo ma \acute{l} y. R $\acute{o$ znice w warto \acute{s} ciach wzgl $\acute{e$ dnej energii pomi \acute{e} dy obliczeniami wst \acute{e} pnymi i dok \acute{l} adnymi spowodowa \acute{y} zmian \acute{e} kolejno \acute{s} ci energetycznej najtrwalszych izomer \acute{o} w. Nale \acute{z} y jednak zaznaczy \acute{c} , \acute{z} e warto \acute{s} ć \acute{s} redniego b \acute{l} edu by \acute{a} 2.6 razy mniejsza od r $\acute{o$ znicy energii pomi \acute{e} dy izomerem 7 (najwy $\acute{z$ ej energetyczna cz \acute{a} steczka uwzgl \acute{e} dni \acute{o} ny w dok \acute{l} adnych obliczeniach), a izomerem 8 (najni $\acute{z$ ej energetyczna nieuwzgl \acute{e} dni \acute{o} na w dok \acute{l} adnych obliczeniach). Z tego powodu nie wykonywa \acute{e} m oblicze \acute{n} CCSD(T) dla wy $\acute{z$ ej energetycznych zwi \acute{a} zk \acute{o} w.

Izocyjanodiacetylen (HC_4NC) jest drugim, co do trwa \acute{o} sci, zwi \acute{a} zkiem o stechiometrii C_5HN . Jego energia wzgl $\acute{e$ dna wynosi 27.2 kcal/mol. Warto \acute{s} ć ta pozostaje w dobrej zgodno \acute{s} ci z innymi wynikami oblicze \acute{n} teoretycznych: 27.7 kcal/mol [114] oraz 26.8 kcal/mol [115], a zarazem jest por \acute{o} wnywalna ze wzgl $\acute{e$ dni \acute{a} energi \acute{a} izocyjanoacetylen \acute{o} (26.6 kcal/mol [25]), cyjanoizocyjanoacetylen \acute{o} (25.3 kcal/mol [116]) lub cyjanoizocyjanodiacetylen \acute{o} (33 kcal/mol [117]). HC_4NC jest cz \acute{a} steczk \acute{a} liniow \acute{a} , co potwierdzaj \acute{a} badania do \acute{s} wiadczalne [114].

Kilka z badanych przeze mnie teoretycznie zwi \acute{a} zk \acute{o} w (HC_4NC [118], HNC_5 , $\text{C}_3\text{C(H)CN}$ [119]) zosta \acute{lo} p $\acute{o$ zniej zaobserwowanych poprzez spektroskopie \acute{w} w podczerwieni.

Dla izomer \acute{o} w nieuwzgl \acute{e} dni \acute{o} nych w dok \acute{l} adniejszych obliczeniach dost \acute{e} pne s \acute{a} obecnie wyniki B3LYP/6-311++G** (Dodatek A). Mog \acute{a} one stanowi \acute{c} materia \acute{l} pomocniczy w dalszych badaniach nad izomerami HC_5N .

5.2.2.2 Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna izomer \acute{o} w HC_5N

W poprzednim rozdziale przedstawi \acute{e} m wyniki oblicze \acute{n} trwa \acute{o} sci izomer \acute{o} w HC_5N . Kontynuacja tych bada \acute{n} doprowadzi \acute{a} do podania parametr \acute{o} w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej [120]. Dla ka \acute{z} dego z siedmiu najni $\acute{z$ ej energetycznych izomer \acute{o} w obliczy \acute{e} m elektryczny moment dipolowy. Przewidziane warto \acute{s} ci mie \acute{s} ci \acute{y} si \acute{e} w zakresie od 3 do 8 D, co wskazuje na stosunkowo silne widmo rotacyjne ka \acute{z} dej z

cząsteczek. W związku z tym wykonałem obliczenia anharmoniczne (B3LYP/aug-cc-pVTZ), które pozwoliły na przewidzenie stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami, a w konsekwencji na wyznaczenie stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym.

Dla wszystkich szczegółowo badanych izomerów wykonałem również obliczenia częstotliwości oscylacyjnych, intensywności przejść w podczerwieni oraz aktywności ramanowskich w przybliżeniu harmonicznym (zarówno głównego izotopomeru, jak i izotopomerów zawierających ^{15}N i ^2H). Dla samego cyjanodiacetyleny przeprowadziłem obliczenia anharmoniczne dla izotopomerów zawierających ^{15}N , ^2H lub (jeden atom) ^{13}C . Te przewidywania zostały wykorzystane w analizie eksperymentów wchodzących w skład pracy doktorskiej Michał Turowskiego [101] i pozwoliły na zidentyfikowanie trzech izomerów: HC_4NC , C_5NH oraz $\text{C}_4(\text{H})\text{CN}$ [118], [119] poprzez spektroskopię IR. Zgodnie z obliczeniami B3LYP to właśnie odkryte izomery posiadały intensywne pasma w podczerwieni. W związku z tym mogły być łatwo zidentyfikowane wśród produktów fotolizy HC_5N w matrycy z gazu szlachetnego.

W Tab. 5.32 zebrano wyniki uzyskane dla najtrwalszego izomeru HC_5N : izocyjanodiacetyleny. Przewidziane teoretycznie częstotliwości oscylacyjne pozostają w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi [118], a także z wynikami innych obliczeń [114, 121]. W tabelicy podałem również dane dla dwóch izotopomerów. W szczególności, obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ przesunięcia izotopowe $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$ pozostają w dobrej zgodności z anharmonicznymi obliczeniami *ab initio* [121]. Tablica zawiera ponadto wartości równowagowych stałych rotacyjnych $\text{HC}_4^{15}\text{NC}$; $^2\text{HC}_4\text{NC}$; HC_4NC . Nie wykonywałem obliczeń anharmonicznych dla izotopomerów, jako że dominujący wpływ na zmianę stałej rotacyjnej w podstawowym stanie oscylacyjnym (B_0) ma wkład związany z zmianą równowagowej stałej rotacyjnej (B_e). Stała B_e dla HC_4NC jest większa niż dla $\text{HC}_4^{15}\text{NC}$ o 14.2 MHz, i większa niż dla $^2\text{HC}_4\text{NC}$ o 65.2 MHz. Wartości te są praktycznie identyczne z obliczonymi w pracy [114] zmianami stałych rotacyjnych w podstawowym stanie oscylacyjnym wynoszącymi odpowiednio: 14.3 oraz 65.2 MHz. Wyznaczona przeze mnie dla HC_4NC wartość B_0 jest równa 1.4013 GHz i zgadza się doskonale z wartością eksperymentalną (1.40118227(7) GHz) oraz wartością teoretyczną wyznaczoną metodą CCSD(T) (1.40120 GHz) [114]. Obliczone stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami są również zgodne z wartościami wynikającymi z obliczeń CCSD(T) [114]. Średnia różnica pomiędzy obliczeniami CCSD(T) i B3LYP wynosi około 4 %.

Względne intensywności linii rotacyjnych cząsteczki zależą od wartości składowych momentu dipolowego. Z tego powodu w Tab. 5.23 podano wartości wszyst-

5.2.2 Cyjanodiacetylen (HC₅N) i jego izomery

kich składowych momentu dipolowego cząsteczek. Spośród wszystkich omawianych izomerów HC₅N najprostsze widmo będą miały cząsteczki liniowe: HC₅N, HC₄NC i HC₂NC₃. Obserwowane przejścia będą związane tylko z stałą rotacyjną B . W cząsteczce HC₃(C)CN należy się spodziewać znacznego uproszczenia widma rotacyjnego, ponieważ tylko jedna ze składowych momentu dipolowego ma znaczącą wartość.

Tablica 5.23. Stałe rotacyjne (równowagowe oraz w podstawowym stanie oscylacyjnym) odpowiadające poszczególnym osiom głównym oraz wartości równoległych do nich składowych momentu dipolowego dla izomerów HC₅N.

oś	$ \mu_e $ [D]	B_e [GHz]	B_0 [GHz]
HC ₅ N <u>1</u>			
a	4.32	0	0
b	0	1.3308	1.3317
HC ₄ NC <u>2</u>			
a	3.15	0	0
b	0	1.4004	1.4013
C ₂ (H)C ₃ N <u>3</u> ; $\mu_e^{tot} = 3.33$ D			
a	2.49	58.856	96.097
b	2.21	1.4524	1.4114
c	0	1.4174	1.3876
C ₄ (H)CN <u>4</u> ; $\mu_e^{tot} = 3.01$ D			
a	1.38	21.129	21.465
b	2.67	1.6980	1.6961
c	0	1.5717	1.5670
HC ₃ (C)CN <u>5</u> ; $\mu_e^{tot} = 3.27$ D			
a	0.58	8.7791	9.0440
b	3.22	2.6804	2.6685
c	0	2.0535	2.0506
C ₅ NH <u>6</u> ; $\mu_e^{tot} = 7.87$ D			
a	1.83	1071.5	
b	7.65	1.3620	$B_{eff} = 1.3632$
c	0	1.3603	
HC ₂ NC ₃ <u>7</u>			
a	6.39	0	0
b	0	1.4571	1.4607

Tablica 5.24. Stałe spektroskopowe dla HC₅N: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν			I_{IR}	I_{Ram}	α_i		
	harm.	anh.	exp. Ar			B3LYP	CCSD(T)	exp.
	scal.	[122]					[122]	[123, 122]
$\nu_1 \sigma$	3321	3328 3349	3304.0	121	22	0.9	0.924	
$\nu_2 \sigma$	2256	2294 2319	2248.5	98	2608	4.2	4.361	4.366
$\nu_3 \sigma$	2192	2244 2198	2186.4	1.8	500	3.5	3.323	
$\nu_4 \sigma$	2061	2114 2067	2056.5	0.17	367	2.3	2.434	
$\nu_5 \sigma$	1153	1196 1147	—	1.2	0.07	3.1	3.111	
$\nu_6 \sigma$	603	668 602	—	0.07	5.2	1.1	1.150	1.061
$\nu_7 \pi$	653	— —	643.6	78	12	-0.4	-0.278	-0.268
$\nu_8 \pi$	545	— —	502.4	6.2	26	-1.6	-1.778	-1.718
$\nu_9 \pi$	485	— —	—	0.4	0.2	-1.5	-1.594	-1.593
$\nu_{10} \pi$	272	— —	—	17	0.4	-2.3	-2.453	-2.452
$\nu_{11} \pi$	108	— —	—	0.4	1.6	-2.7	-2.705	-2.786

5.2.2 Cyjanodiacetylen (HC_5N) i jego izomery

Tablica 5.25. Stałe spektroskopowe dla $^2\text{HC}_5\text{N}$: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{Å}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν			I_{IR}	I_{Ram}	α_i	
	harm.	anh.	exp. Ar				
	scal.	[122]	[118]				
$\nu_1 \sigma$	2581	2619	2617	2588.7	52	128	0.9
$\nu_2 \sigma$	2255	2263	2308	2246.9	100	2490	4.2
$\nu_3 \sigma$	2192	2224	2173	2158.9	5	245	3.5
$\nu_4 \sigma$	1951	2002	1964	1955.8	10	540	2.3
$\nu_5 \sigma$	1142	1156	1137	—	0.7	0.3	3.1
$\nu_6 \sigma$	595	635	595	—	0.04	5.6	1.1
$\nu_7 \pi$	548	—	—	507.8	0	38	-0.4
$\nu_8 \pi$	520	—	—	—	40	2.6	-1.6
$\nu_9 \pi$	472	—	—	—	2.4	0.8	-1.5
$\nu_{10} \pi$	263	—	—	—	18	0	-2.3
$\nu_{11} \pi$	105	—	—	—	0.4	0.8	-2.7

Tablica 5.26. Stałe spektroskopowe dla HC_5^{15}N : częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{Å}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I_{IR}	I_{Ram}	α_i
	harm. scal.	anh.			
$\nu_1 \sigma$	3320	3330	120	22	0.9
$\nu_2 \sigma$	2247	2265	98	2848	4.2
$\nu_3 \sigma$	2180	2235	0.1	217	3.5
$\nu_4 \sigma$	2056	2111	0.5	398	2.3
$\nu_5 \sigma$	1157	1169	1.2	0.1	3.1
$\nu_6 \sigma$	596	678	0.06	5.2	1.1
$\nu_7 \pi$	653	—	78	11	-0.4
$\nu_8 \pi$	545	—	6	26	-1.6
$\nu_9 \pi$	484	—	0.8	0.2	-1.5
$\nu_{10} \pi$	271	—	17	0.4	-2.3
$\nu_{11} \pi$	107	—	0.4	2.0	-2.7

Tablica 5.27. Stałe spektroskopowe dla $\text{HC}_4^{13}\text{CN}$: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I_{IR}	I_{Ram}	α_i
	harm. scal.	anh.			
$\nu_1 \sigma$	3305	3313	120	30	0.9
$\nu_2 \sigma$	2255	2271	98	2590	4.1
$\nu_3 \sigma$	2187	2240	1.6	437	3.4
$\nu_4 \sigma$	2042	2096	0.2	421	2.3
$\nu_5 \sigma$	1145	1165	1.2	0.1	3.0
$\nu_6 \sigma$	596	680	0.07	5.2	1.1
$\nu_7 \pi$	647	—	78	9.4	-0.4
$\nu_8 \pi$	536	—	8	26	-1.6
$\nu_9 \pi$	481	—	0.8	0.6	-1.5
$\nu_{10} \pi$	266	—	16	0.2	-2.3
$\nu_{11} \pi$	107	—	0.6	1.4	-2.6

Tablica 5.28. Stałe spektroskopowe dla $\text{HC}_3^{13}\text{C-CN}$: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I_{IR}	I_{Ram}	α_i
	harm. scal.	anh.			
$\nu_1 \sigma$	3320	3327	121	26	0.9
$\nu_2 \sigma$	2254	2281	98	2458	4.1
$\nu_3 \sigma$	2176	2230	2.4	419	3.5
$\nu_4 \sigma$	2026	2080	0.7	540	2.2
$\nu_5 \sigma$	1151	1176	1.2	0.1	3.1
$\nu_6 \sigma$	598	677	0.07	4.7	1.1
$\nu_7 \pi$	652	—	78	11	-0.4
$\nu_8 \pi$	535	—	6.2	26	-1.6
$\nu_9 \pi$	476	—	0.6	1.4	-1.5
$\nu_{10} \pi$	264	—	17	0.4	-2.3
$\nu_{11} \pi$	107	—	0.4	1.6	-2.6

5.2.2 Cyjanodiacetylen (HC₅N) i jego izomery

Tablica 5.29. Stałe spektroskopowe dla HC₂¹³CC₂N: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I _{IR}	I _{Ram}	α _i
	harm. scal.	anh.			
ν ₁ σ	3321	3333	121	22	0.9
ν ₂ σ	2244	2272	86	2004	3.8
ν ₃ σ	2167	2217	11	1214	3.7
ν ₄ σ	2053	2107	0.05	194	2.4
ν ₅ σ	1137	1163	1.3	0.3	3.1
ν ₆ σ	602	655	0.07	5.2	1.1
ν ₇ π	652	—	78	11	-0.4
ν ₈ π	531	—	7.2	24	-1.6
ν ₉ π	478	—	0.2	1.6	-1.5
ν ₁₀ π	264	—	17	0.2	-2.3
ν ₁₁ π	107	—	0.4	1.6	-2.6

Tablica 5.30. Stałe spektroskopowe dla HC¹³CC₃N: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I _{IR}	I _{Ram}	α _i
	harm. scal.	anh.			
ν ₁ σ	3321	3329	120	22	0.9
ν ₂ σ	2235	2268	86	2045	3.7
ν ₃ σ	2183	2231	12	1207	3.9
ν ₄ σ	2048	2101	0.3	167	2.4
ν ₅ σ	1137	1164	1.0	0.2	3.1
ν ₆ σ	602	652	0.07	5.1	1.2
ν ₇ π	653	—	78	11	-0.4
ν ₈ π	531	—	6.8	26	-1.6
ν ₉ π	481	—	1.0	0.4	-1.5
ν ₁₀ π	264	—	16	0.4	-2.3
ν ₁₁ π	107	—	0.4	1.6	-2.6

Tablica 5.31. Stałe spektroskopowe dla $\text{H}^{13}\text{CC}_4\text{N}$: częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), częstotliwości anharmoniczne (cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	ν		I_{IR}	I_{Ram}	α_i
	harm. scal.	anh.			
$\nu_1 \sigma$	3321	3329	120	22	0.9
$\nu_2 \sigma$	2235	2268	92	2964	3.7
$\nu_3 \sigma$	2166	2231	12	23	3.9
$\nu_4 \sigma$	2055	2101	4.9	441	2.4
$\nu_5 \sigma$	1151	1164	1.1	0.08	3.1
$\nu_6 \sigma$	598	652	0.08	5.8	1.2
$\nu_7 \pi$	652	—	78	11	-0.4
$\nu_8 \pi$	533	—	5.8	28	-1.6
$\nu_9 \pi$	475	—	0.8	0.1	-1.5
$\nu_{10} \pi$	265	—	17	0.5	-2.3
$\nu_{11} \pi$	106	—	0.4	1.6	-2.6

Tablica 5.32. Stałe spektroskopowe dla HC₄NC: równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), częstotliwości anharmoniczne (cm⁻¹), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm⁻¹), zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności Ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ. Przewidziane wartości porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	HC ₄ NC <i>B_e</i> = 1.4004 GHz							HC ₄ ¹⁵ NC <i>B_e</i> = 1.3862 GHz			² HC ₄ NC <i>B_e</i> = 1.3352 GHz				
	<i>ν</i>			<i>I_{IR}</i>	<i>I_{Ram}</i>	<i>α_i</i>		<i>Δν</i>	<i>ΔI_{IR}</i>	<i>ΔI_{Ram}</i>	<i>Δν</i>		<i>ΔI_{IR}</i>		<i>ΔI_{Ram}</i>
	harm. scal.	anharm. [114]	exp. [118]	harm.	harm.	B3LYP	CCSD(T) [114]	harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	anh. [121]	harm. [121]	anh. [121]	harm.
<i>ν</i> ₁ σ	3324	3374	3308.0	119	3.1	1.0	1.03	0.0	0	65	-741	-734	-51	-53	4330
<i>ν</i> ₂ σ	2247	2296	—	13	3234	5.2	5.11	-2.9	-4	0	-4	-9	2	0	-9
<i>ν</i> ₃ σ	2121	2153	2122.3	72	24	3.2	3.26	11	-4	11	-58	-59	193	252	297
<i>ν</i> ₄ σ	2012	2045	2023.2	137	882	2.3	2.45	-26	2	0	-69	-67	-92	-93	1
<i>ν</i> ₅ σ	1194	1186	—	4.8	0.8	3.3	3.33	-1.3	1	2	-10	-10	-17	-20	-47
<i>ν</i> ₆ σ	623	620	—	0.3	3.4	1.3	1.26	-4.6	82	-9	-8	-43	11	0	12
<i>ν</i> ₇ π	641	—	—	80	13	-0.5	-0.52	0.0	0	0	-116	—	-81	—	206
<i>ν</i> ₈ π	509	—	—	1.0	27	-1.8	-2.17	-0.3	0	0	-21	—	1900	—	-94
<i>ν</i> ₉ π	421	—	—	1.6	2.2	-1.7	-1.94	-5.0	1	1	-6	—	200	—	81
<i>ν</i> ₁₀ π	250	—	—	12	1.4	-2.4	-2.42	-2.4	0	2	-6	—	10	—	-64
<i>ν</i> ₁₁ π	114	—	—	0.1	0.2	-2.7	-2.64	0.0	0	-1	-4	—	-22	—	-90

Tablica 5.33. Stałe spektroskopowe dla $C_2(H)C_3N$: równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/a.m.u.$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm^{-1}) zmiany izotopowe intensywności IR i aktywności ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	$C_2(H)C_3N$ $A_e = 58.856$ GHz $B_e = 1.4524$ GHz $C_e = 1.4174$ GHz						$C_2(H)C_3^{15}N$ $A_e = 58.706$ GHz $B_e = 1.4153$ GHz $C_e = 1.4257$ GHz			$C_2(^2H)C_3N$ $A_e = 48.600$ GHz $B_e = 1.3820$ GHz $C_e = 1.3851$ GHz		
	ν	I_{IR}	I_{Ram}	α_i^A	α_i^B	α_i^C	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}
	harm. scal.	harm.	harm.	B3LYP			harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.
$\nu_1 A'$	2830	51	178	-31658	42.7	30.9	0.0	0	0	-551	87	1009
$\nu_2 A'$	2279	95	1970	82.7	5.0	4.8	-8.6	1	1	-108	-98	-97
$\nu_3 A'$	2170	2.8	46	896	2.6	2.8	-17.9	-69	-87	-98	985	89
$\nu_4 A'$	1684	89	444	19904	-23.1	-15.7	-0.4	0	1	-7.0	-3	1
$\nu_5 A'$	1138	1.6	1.1	-3911	8.7	7.2	-5.1	-4	23	-14.3	-3	-7
$\nu_6 A'$	928	0.6	6.6	-14653	18.6	13.8	-0.4	-1	0	-205	-93	-56
$\nu_7 A'$	625	3.1	3.8	-8979	10.9	8.8	-6.2	2	-2	-4.8	-8	-3
$\nu_8 A'$	526	2.2	6.4	-53824	-2.6	-1.4	-1.2	-6	-2	-2.8	16	0
$\nu_9 A'$	362	11	5.4	-31245	1.5	1.6	-0.7	-1	1	-17.6	-17	-9
$\nu_{10} A'$	165	8.5	5.6	-22168	-1.4	-1.0	-1.2	1	1	-4.0	-3	-2
$\nu_{11} A'$	77	18	8.4	-7683	-4.7	-3.1	-0.4	-1	-1	-0.2	-1	-1
$\nu_{12} A''$	603	12	6.7	-13189	17.7	11.9	0.0	0	0	-46	-58	41
$\nu_{13} A''$	514	1.4	5.7	52582	1.0	-0.6	-1.4	-9	-3	-7.5	-7	-54
$\nu_{14} A''$	342	9.5	1.0	22003	6.1	2.6	-0.8	-2	4	-20.9	-42	-21
$\nu_{15} A''$	137	0.007	0.15	17360	-1.1	-2.9	-1.2	120	14	-7.7	3700	-86

Tablica 5.34. Stałe spektroskopowe dla $C_4(H)CN$: równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{Å}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm^{-1}), zmiany izotopowy intensywności IR i aktywności ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	$C_4(H)CN$						$C_4(H)C^{15}N$			$C_4(^2H)CN$		
	$A_e = 21.129 \text{ GHz}$						$A_e = 20.747 \text{ GHz}$			$A_e = 18.312 \text{ GHz}$		
	$B_e = 1.6980 \text{ GHz } C_e = 1.5717 \text{ GHz}$						$B_e = 1.6587 \text{ GHz } C_e = 1.5359 \text{ GHz}$			$B_e = 1.6948 \text{ GHz } C_e = 1.5512 \text{ GHz}$		
ν	I_{IR}	I_{Ram}	α_i^A	α_i^B	α_i^C	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	
harm. scal.	harm.	harm.	B3LYP			harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.	
$\nu_1 A'$	3008	38	151	-120	7.2	5.6	0.0	0	0	-766	-81	191
$\nu_2 A'$	2239	5.4	465	98	2.8	2.9	-27	-27	-5	-27	852	-80
$\nu_3 A'$	2075	1009	449	391	4.2	5.5	-0.2	0	3	-1.8	-3	1
$\nu_4 A'$	1653	12	8.8	328	0.9	2.3	-0.3	1	-5	-6.1	5	2
$\nu_5 A'$	1233	1.4	12	34	-0.8	0.1	-0.7	-3	-5	-106	41	379
$\nu_6 A'$	1010	1.2	62	188	-3.6	-2.4	-4.9	1	2	-160	-3	-89
$\nu_7 A'$	857	1.6	32	-201	3.9	4.1	-1.6	-1	-5	-50	-59	18
$\nu_8 A'$	578	0.08	14	-295	3.5	3.6	-2.8	-8	0	-1.7	-5	7
$\nu_9 A'$	393	1.4	1.0	-1418	-2.6	-1.9	-1.4	-7	-4	-10	9	17
$\nu_{10} A'$	189	1.9	3.6	-5412	-38.6	-3.6	-1.0	3	-6	-0.9	1	-3
$\nu_{11} A'$	89	12	9.9	-306	-8.8	-2.3	-0.9	-2	0	-0.5	-1	-1
$\nu_{12} A''$	681	27	7.5	15	-0.1	-1.0	-0.2	-1	-1	-70	-47	5
$\nu_{13} A''$	479	0.7	0.11	-285	-1.3	-2.1	-0.1	-2	4	-7.5	31	-60
$\nu_{14} A''$	375	0.14	0.4	1459	3.1	0.6	-2.4	29	-14	-34	-59	-70
$\nu_{15} A''$	186	0.08	0.09	4852	34.1	-2.2	0.0	0	0	-7.8	428	97

Tablica 5.35. Stałe spektroskopowe dla $\text{HC}_3(\text{C})\text{CN}$: równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm^{-1}), zmiany izotopowe intensywności IR i aktywności ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	$\text{HC}_3(\text{C})\text{CN}$ $A_e = 8.7791 \text{ GHz}$ $B_e = 2.6804 \text{ GHz } C_e = 2.0535 \text{ GHz}$						$\text{HC}_3(\text{C})\text{C}^{15}\text{N}$ $A_e = 8.6998 \text{ GHz}$ $B_e = 2.6081 \text{ GHz } C_e = 2.0065 \text{ GHz}$			$^2\text{HC}_3(\text{C})\text{CN}$ $A_e = 8.5630 \text{ GHz}$ $B_e = 2.5353 \text{ GHz } C_e = 1.9562 \text{ GHz}$		
	ν	I_{IR}	I_{Ram}	α_i^A	α_i^B	α_i^C	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}
	harm. scal.	harm.	harm.	B3LYP			harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.
$\nu_1 A'$	3322	80	33	-28	5.1	2.0	-0.2	-1	7	-740	-70	-56
$\nu_2 A'$	2262	13	212	32	6.7	5.5	-28	-13	13	-0.1	15	15
$\nu_3 A'$	2082	18	238	-291	28.2	5.6	-0.6	11	20	-135	65	2
$\nu_4 A'$	1593	31	91	305	-13.7	3.9	-0.4	0	13	0	1	18
$\nu_5 A'$	1095	2.7	4.9	-193	18.2	4.3	-3.8	2	-1	-9.3	-5	-4
$\nu_6 A'$	707	3.4	10	175	-19,	-0.5	0	-2	5	-34	-85	555
$\nu_7 A'$	531	1.2	1.3	-20	4.7	2.9	-5.5	0	23	-123	136	-67
$\nu_8 A'$	530	1.1	1.8	32	5.2	0.9	-1.7	-10	36	-6.2	44	41
$\nu_9 A'$	319	18	6.8	-103	13.1	-3.1	-1.6	0	-23	-9.6	5	-24
$\nu_{10} A'$	139	3.3	3.6	142	-16.3	-5.3	-1.4	-2	-21	-2.2	-11	-32
$\nu_{11} A'$	93	2.0	10	263	-35.8	-0.9	0 0	-11	-11	-2.4	1	-18
$\nu_{12} A''$	580	47	2.0	-376	30.3	0.1	-0.7	2	32	-20	-100	-49
$\nu_{13} A''$	562	8.5	2.3	-292	12.3	-1.4	-0.9	-43	-37	-105	143	-23
$\nu_{14} A''$	372	11	5.8	-88	-11.2	-4.1	-1.0	9	-37	-12	65	-2
$\nu_{15} A''$	203	3.4	0.5	-87	-4.3	-4.3	-1.2	-7	-64	-5	-25	-84

Tablica 5.36. Stałe spektroskopowe dla C₅NH: równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm⁻¹), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska (Å⁴/a.m.u.), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm⁻¹), zmiany izotopowe intensywności IR i aktywności ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

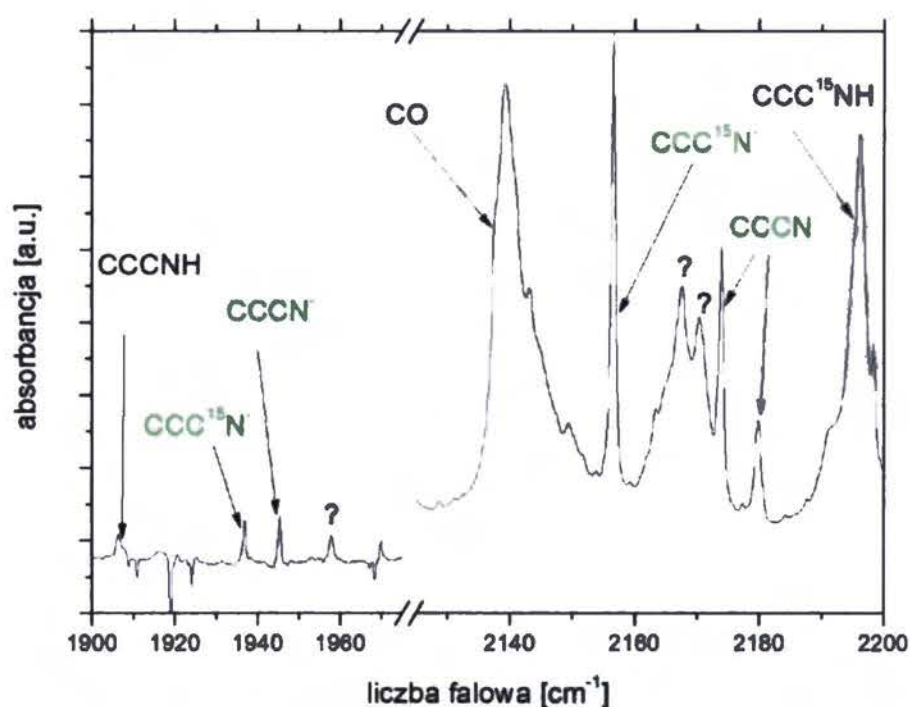
mod	C ₅ NH						C ₅ ¹⁵ NH			C ₅ N ² H			
	A _e = 1071.5 GHz						A _e = 1063.0 GHz			A _e = 601.11 GHz			
	B _e = 1.3620 GHz C _e = 1.3603 GHz						B _e = 1.3304 GHz C _e = 1.3130 GHz			B _e = 1.3130 GHz C _e = 1.3102 GHz			
	ν		I _{IR}	I _{Ram}	α _i ^B	α _i ^C	Δν	ΔI _{IR}	ΔI _{Ram}	Δν	ΔI _{IR}	ΔI _{Ram}	
	harm.	exp	harm.	harm.	anh.	harm.	harm.	harm.	harm.	harm.	exp	harm.	harm.
	scal.	[119]				scal.				scal.	[119]		
ν ₁ A'	3506	3499.6	456	578	0.5	0.7	-9.2	-4	1	-906	—	26	-65
ν ₂ A'	2192	2184.7	3888	112	5.1	5.1	-3.7	2	-3	-11	-8.9	2	22
ν ₃ A'	2108	2114.5	400	23	4.2	4.2	-5.4	-24	2	-17	-17.6	-52	-65
ν ₄ A'	1832	1847.9	501	270	2.9	2.9	-7.5	2	-3	-15	-16.4	5	10
ν ₅ A'	1243	—	3.4	1.7	2.2	2.2	-8.0	17	14	-8	—	157	-43
ν ₆ A'	644	—	41	105	0.5	0.9	-7.1	-16	-1	-4	—	-54	2
ν ₇ A'	601	—	579	5.6	-0.2	0.1	-3.9	1	-7	-46	—	-75	-51
ν ₈ A'	534	—	19	0.2	-1.9	-1.5	0.0	3	9	-5	—	80	-36
ν ₉ A'	472	—	162	0.7	-1.1	-0.8	-0.4	-2	-4	-88	—	56	-61
ν ₁₀ A'	205	—	9.0	0.11	-3.7	-3.1	-0.2	-2	21	-2	—	18	59
ν ₁₁ A'	87	—	1.5	0.3	-2.0	-2.9	-0.6	2	38	-2	—	14	91
ν ₁₂ A''	530	—	3.2	0.7	-1.3	-1.7	-0.7	0	-12	-4	—	156	-45
ν ₁₃ A''	508	—	1.6	0.2	-1.4	-1.6	-0.7	-3	-6	-6	—	-87	17
ν ₁₄ A''	209	—	6.5	0.01	-3.0	-3.6	-0.2	3	60	-1	—	-41	130
ν ₁₅ A''	87	—	1.8	0.4	-5.3	-4.4	-0.7	-15	32	-1	—	171	34

Tablica 5.37. Stałe spektroskopowe dla HC_2NC_3 : równowagowe stałe rotacyjne – obliczone CCSD(T)+B3LYP (Rozdz. 5.1.1), częstości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), absolutna intensywność IR (km/mol), aktywność ramanowska ($\text{Å}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz), przesunięcia izotopowe (cm^{-1}), zmiany izotopowe intensywności IR i aktywności ramanowskiej (%) – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.

mod	HC_2NC_3 $B_e = 1.4571 \text{ GHz}$				$\text{HC}_2^{15}\text{NC}_3$ $B_e = 1.4560 \text{ GHz}$			$^2\text{HC}_2\text{NC}_3$ $B_e = 1.3903 \text{ GHz}$		
	ν	I_{IR}	I_{Ram}	α_i^B	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	ΔI_{Ram}
	harm. scal.	harm.	harm.	B3LYP	harm. scal.	harm.	harm.	harm. scal.	harm.	harm.
$\nu_1\sigma$	3328	159	20	1.1	-0.0	0	0	-740	-34	966
$\nu_2\sigma$	2246	1986	1931	5.6	-24	5	-6	-3.0	3	-19
$\nu_3\sigma$	2147	204	743	3.5	-0.6	-27	15	-102	23	-24
$\nu_4\sigma$	1916	298	239	3.2	-9.9	-20	-22	-27	-40	111
$\nu_5\sigma$	1203	0	103	2.8	-13.4	217	3	-12.8	98	-15
$\nu_6\sigma$	664	2.6	36	-2.6	-0.2	-1	1	-8.6	5	1
$\nu_7\pi$	606	86	15	-0.5	-0.1	0	1	-113	-95	-86
$\nu_8\pi$	490	23	0.1	-2.0	-1.2	-2	-64	-19.6	150	30000
$\nu_9\pi$	403	0.1	16	-1.7	-2.3	-23	-2	-11.9	4300	-63
$\nu_{10}\pi$	182	12	0.4	-3.5	-1.3	1	5	-1.4	4	-54
$\nu_{11}\pi$	79	2.8	0.1	-3.6	-0.9	-6	-21	-2.5	5	370

5.2.3 Spektroskopia oscylacyjna C_3N^- i C_5N^-

W momencie detekcji pierwszego anionu w przestrzeni międzygwiazdowej [15] prowadziłem już badania laboratoryjne i teoretyczne nad anionami C_3N^- i C_5N^- . Wyniki zostały opublikowane w dwóch pracach: [124] i [119]. W tym samym czasie ukazały się prace donoszące o wykryciu C_5N^- [13] oraz C_3N^- [12] w przestrzeni międzygwiazdowej. Pierwsze próby identyfikacji anionu C_3N^- w matrycy argonowej



Rysunek 5.10. Widmo absorpcji IR uzyskane w wyniku fotolizy mieszaniny 1:1 HC_3N i $HC_3^{15}N$.

zostały opisane przez Kołosa [28]. Roboczo zinterpretowano wówczas pasma 2173 i 1944 cm^{-1} jako pochodzące od C_3N^- . Przy podstawieniu izotopowym $^{14}N \rightarrow ^{15}N$ następowało przesunięcie pasma 2173 cm^{-1} o -18 cm^{-1} oraz, czego nie tłumaczyły obliczenia B3LYP/aug-cc-pVTZ, znaczny wzrost intensywności. W moich eksperymentach matrycowych ustaliłem, że z cząsteczką C_3N^- są związane następujące pasma: 2178.7 , 2173.0 oraz 1944.0 cm^{-1} (Rys. 5.10). Dodatkowych argumentów potwierdzających detekcję C_3N^- , dostarczyły widma fosforescencji wykryte przez Turowskiego [101], [125]. W szczególności, ustalono wartości częstotliwości oscylacyjnych ν_3 i ν_4 w podstawowym stanie elektronowym (Tab. 5.38). Pasma zaobserwowane w widmie IR i fosforescencji nie zmieniały swojego położenia przy podstawieniu izotopowym $H \rightarrow D$ w cząsteczce prekursora, co potwierdzało identyfikację. Fakty te wskazywały jednoznacznie, że wykryty został anion C_3N^- .

Tablica 5.38. Częstotliwości oscylacyjne anionu C_3N^- uzyskane różnymi metodami.

	teoria	eksperyment			
	CCSD(T) [124]	IR [124]		fosforescencja [125]	
		Ar	Kr	Ar	Kr
ν_1	2182.3	2178.7	2173.9	2180	2173
		2173.0	2168.5		
ν_2	1940.9	1944.3	1940.3	1949	1941
ν_3	866.7	—	—	877	869
ν_4	532.8	—	—	—	537

Wzrost intensywności pasma ν_1 , przy podstawieniu $^{14}N \rightarrow ^{15}N$ musi być spowodowany oddziaływaniem anharmonicznym (przypuszczalnie rezonansem Fermiego). Podjąłem próbę wytłumaczenia źródła tego oddziaływania w tej cząsteczce, jednak wykonane obliczenia anharmoniczne (VPT2) metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ nie wyjaśniły zjawiska. Podobnie nie udało się odtworzyć tego efektu poprzez obliczenia VPT2 z pełnym polem kubicznym uzyskanym przez Botschwinę na poziomie CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [124]. Najprawdopodobniej występuje tu rezonans wysokiego rzędu pomiędzy czwartą harmoniczną ν_4 a drganiem ν_1 . Z wykonanej przeze mnie analizy równań VPT2 wynika, że nie uwzględniają one rezonansów wysokiego rzędu. Nie uwzględnienie tych efektów wpłynęło nie wpłynęło na dokładność obliczeń stałych rotacyjnych (Tab. 5.39).

Tablica 5.39. Stałe rotacyjne anionów C_3N^- i C_5N^- .

		CCSD(T)+B3LYP	CCSD(T) [126]	exp [13, 12]
C_3N^-	B_e	4856.4	4853.4	—
	B_0	4850.1	4852.8	4851.62183
C_5N^-	B_e	1388.8	1387.8	—
	B_0	1389.1	1389.4	1388.860

Dostępne dane literaturowe uzupełniłem o wyniki obliczeń zmian izotopowych ($^{12}C \rightarrow ^{13}C$) intensywnościach drgań oscylacyjnych (Tab. 5.40).

Innym analizowanym w Zespole Astrochemii Laboratoryjnej IChF PAN anionem był C_5N^- . Wykonałem obliczenia częstotliwości oscylacyjnych (zgodnie z procedurą

Tablica 5.40. Przesunięcia izotopowe dla C_3N^- (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}) oraz stowarzyszone zmiany absolutnej intensywności IR (%) – obliczone CCSD/cc-pVTZ. Wartości $\Delta\nu$ porównano z wynikami obliczeń CCSD(T) [124].

mod	CCC ¹⁵ N			CC ¹³ CN			C ¹³ CCN			¹³ CCCN		
	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}	$\Delta\nu$		ΔI_{IR}
	CCSD	CCSD(T) [124]	CCSD	CCSD	CCSD(T) [124]	CCSD	CCSD	CCSD(T) [124]	CCSD	CCSD	CCSD(T) [124]	CCSD
$\nu_1\sigma$	-19	-18.5	2	-48	-47.9	1	-10	-10.5	-1	-2.4	-2.3	-2
$\nu_2\sigma$	-8.0	-8.4	-25	-5.6	-5.8	-34	-39	-39.2	1	-26	-25.3	20
$\nu_3\sigma$	-10	-10.3	0	-4.7	-4.6	6	-4.7	-4.6	0	-13	-14.1	-13
$\nu_4\pi$	-2.3	-2.4	-5	-13	-13.3	-4	-4.9	-4.6	0	-0.1	-0.1	2
$\nu_5\pi$	-1.1	-1.1	-2	-0.8	-0.7	2	-4.0	-3.8	0	-2.5	-2.4	-9

Tablica 5.41. Częstotliwości oscylacyjne (cm^{-1}) oraz stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) dla anionu C_5N^- . Wyniki porównano z wybranymi danymi literaturowymi.

mod	ν			α_i	
	BCCSD(T)+B3LYP	CCSD(T) [126]	exp, Ar [119]	B3LYP [125]	CCSD(T) [126]
$\nu_1 \sigma$	2207 ^a	2202.6	2183.8	4.6	4.494
$\nu_2 \sigma$	2126 ^a	2128.6	2111.3	4.3	4.328
$\nu_3 \sigma$	1925 ^a	1927.2	1923.2	3.0	3.106
$\nu_4 \sigma$	1169 ^a	1167.7	—	3.0	3.101
$\nu_5 \sigma$	630 ^a	614.4	—	1.1	1.185
$\nu_6 \pi$	538 ^b	503.0	—	-1.6	-1.686
$\nu_7 \pi$	498 ^b	493.7	—	-1.5	-1.512
$\nu_8 \pi$	245 ^b	227.4	—	-2.7	-2.998
$\nu_9 \pi$	102 ^b	96.5	—	-3.2	-3.524

^aCzęstotliwości anharmoniczne uzyskane metodą mieszaną BCCSD(T)/cc-pVTZ+B3LYP/aug-cc-pVTZ (Rozdz. 5.1.2).

^bWynik obliczeń BCCSD(T)/cc-pVTZ

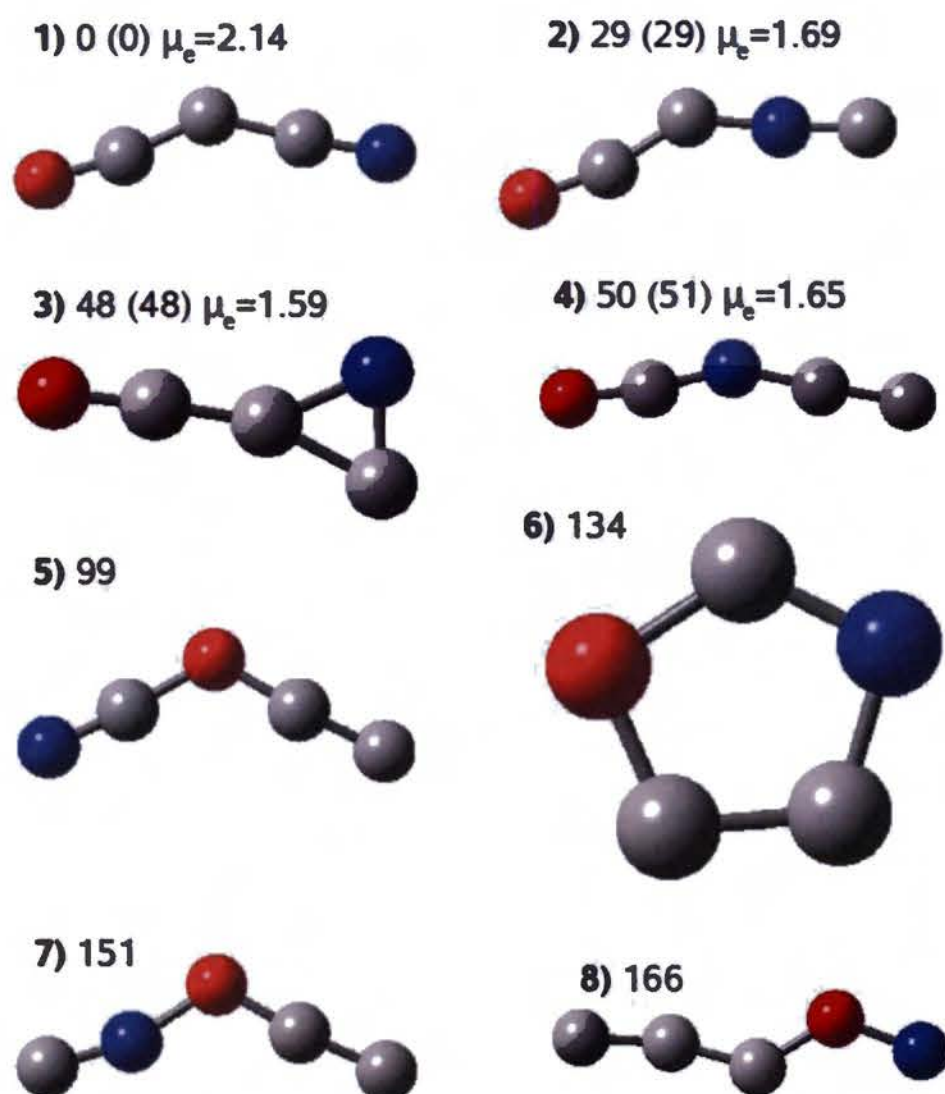
opisaną w Rozdz. 5.1.2) aby pomóc w jego identyfikacji wśród produktów fotolizy cyjanodiacytenu [119]. Moje wyniki teoretyczne są zgodne z wynikami doświadczalnymi oraz z późniejszymi obliczeniami Botschwiny [126] (Tab. 5.41). Przewidziałem również wartości stałych rotacyjnych tego anionu (Tab. 5.39).

5.2.4 Rodnik OC_3N i jego izomery

5.2.4.1 Trwałość OC_3N i jego izomerów

Pierwsze dane eksperymentalne na temat rodnika OC_3N pochodzą z pracy [127] donoszącej o obserwacji widma rotacyjnego. Identyfikacja molekuly została potwierdzona elektronową spektroskopią emisyjną [128]. W obu eksperymentach rodnik OC_3N był generowany poprzez rozładowania elektryczne w gazowej mieszaninie cyjanoacetyleny i tlenu. Wstępne obliczenia wskazywały, że jednym z produktów fotolizy cyjanoacetyleny w matrycy argonowej może być właśnie OC_3N . Tak jak stwierdziłem w Rozdz. 4, w matrycy argonowej należy spodziewać się małej domieszki gazów atmosferycznych, w szczególności O_2 i CO_2 . Fotoliza ich może prowadzić do powstania atomowego tlenu. Podobnie jak w eksperymentach w fazie gazowej, fotoliza

mieszanki cyjanoacetyleny i tlenu może więc prowadzić do powstania rodnika OC_3N lub ewentualnie innych związków o podobnej stechiometrii. Powstało pytanie, czy OC_3N jest najtrwalszym, z termodynamicznego punktu widzenia, związkiem o wzorze sumarycznym C_3NO . Aby na nie odpowiedzieć wykonałem obliczenia CCSD/cc-pVTZ oraz B3LYP/aug-cc-pVTZ dla wielu struktur wyjściowych. Kilka z nich „rozpada się” w trakcie optymalizacji na dwa podukłady, z których jednym jest tlenek węgla (CO). Ostatecznie wychodząc z 20 istotnie różnych struktur początkowych zidentyfikowałem tylko 8 trwałych układów (Rys. 5.11). Znalezione izomery dzielą się (pod względem energetycznym) na dwie grupy. Pierwsze cztery związki mają stosunkowo niskie względne energie, dlatego tylko one zostały uwzględnione w dokładniejszej analizie.



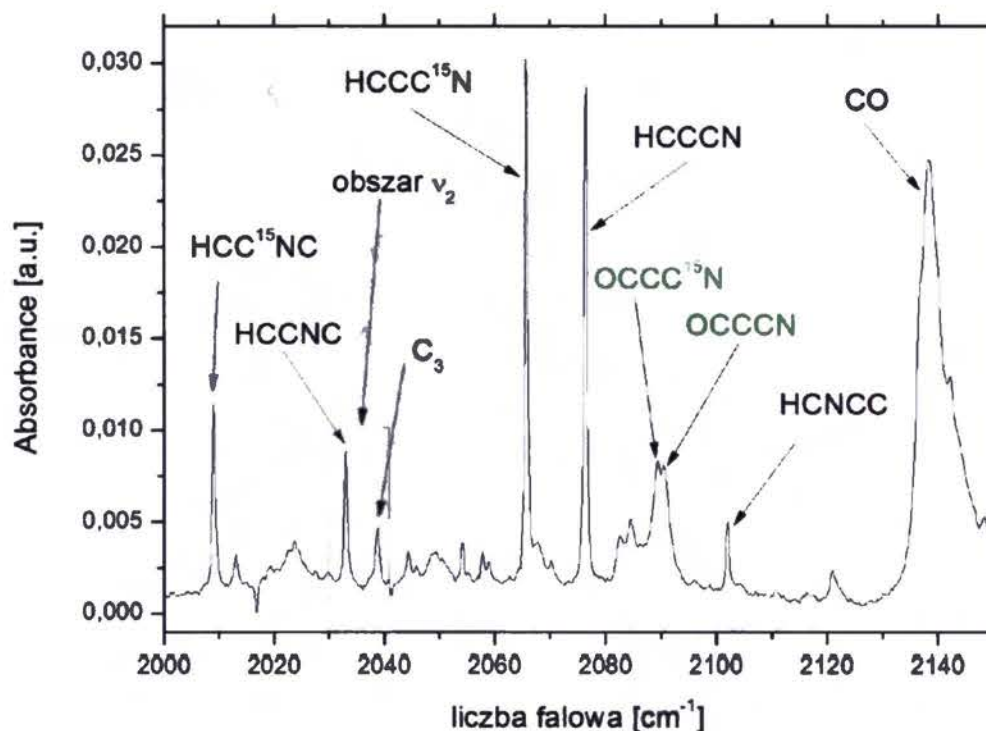
Rysunek 5.11. Badane izomery OC_3N wraz z względnymi energiami (kcal/mol) obliczonymi B3LYP/aug-cc-pVTZ. Podane wartości zawierają korektę ZPE. Dla czterech najtrwalszych izomerów podano również względne energie (w nawiasach) oraz wartości momentu dipolowego (D) obliczone metodą CCSD/cc-pVTZ.

Na uwagę zasługuje obecność cyklicznej cząsteczki **3** (Rys. 5.11) pomiędzy najniższymi energetycznymi izomerami. Wśród niskoenergetycznych izomerów cyjanoace-

tylenów (np. cyjanodiacetyleny) nie pojawiały się nigdy związki cykliczne. Zgodnie z oczekiwaniami, **2** (Rys. 5.11) ma energię rzędu 29 kcal/mol. Wartość ta nie odbiega od energii względnej izocyjanoacetyleny i izocyjanodiacetyleny (Rozdz. 5.2.2.1). Wśród czterech najtrwalszych izomerów znalazł się jeszcze związek OCNC₂ (**4**).

5.2.4.2 Spektroskopia oscylacyjna OC₃N – obliczenia teoretyczne i analiza widm pochodzących z matrycy argonowej

W celu interpretacji eksperymentów matrycowych konieczne było przewidzenie spektroskopii oscylacyjnej OC₃N. Obliczone częstotliwości harmoniczne prezentuje Tab. 5.42, a przesunięcia izotopowe Tab. 5.43. Obserwowaną w matrycy argonowej



Rysunek 5.12. Widmo IR produktów fotolizy równomolowej mieszaniny HC₃¹⁴N i HC₃¹⁵N w matrycy argonowej w obszarze 2000 – 2150 cm⁻¹. Podpisano zidentyfikowane pasma. Zielona ramka wskazuje obszar, w którym powinno występować pasmo ν₂ rodnika OC₃N.

częstotliwość 2090.5 cm⁻¹ (Rys. 5.12) roboczo przypisałem drganiu ν₁ w OC₃N. Jest ona bliska wartości zmierzonej w fazie gazowej: 2096 cm⁻¹ [128]. Różnica pomiędzy wartością zmierzona w matrycy i w fazie gazowej można tłumaczyć przesunięciem matrycowym. Dla tego pasma nie zaobserwowano efektu izotopowego przy podstawieniu macierzystej cząsteczki deuterem. Sugeruje to, że cząsteczka odpowiedzialna za absorpcję przy 2090.5 cm⁻¹ nie zawiera wodoru. Kolejnym istotnym elementem

jest wartość przesunięć izotopowych $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$. Przesunięcia izotopowe obliczone metodą B3LYP i CCSD wynoszą odpowiednio: -0.5 cm^{-1} oraz -7.0 cm^{-1} . Rozbieżność między tymi wartościami jest znaczna. Przesunięcie, które zmierzyłem w matrycy Ar (-1.2 cm^{-1}) znajduje się pomiędzy powyższymi wartościami. Również duże rozbieżności pojawiają się w przewidzianych absolutnych intensywnościach poszczególnych przejść. Według obliczeń B3LYP i CCSD najintensywniejsze jest przejście ν_1 . Jednak już wartości intensywności różnią się między sobą prawie dwukrotnie. Przewidziana intensywność drgania ν_2 jest zanedbywalna według B3LYP i duża według CCSD. Przy obserwowanej intensywności pasma 2090.5 cm^{-1} i względnej intensywności pasma ν_2 na poziomie $\frac{286}{434} \approx 0.66$ (wynikającej z obliczeń CCSD) to ostatnie pasmo powinno być łatwo łatwe do wykrycia. Ponieważ częstotliwość drgania ν_2 została zmierzona w fazie gazowej i wynosi 2041 cm^{-1} [128], mogłem ograniczyć się do wąskiego zakresu spektralnego (Rys. 5.12) i dokładnie go zanalizować. Nie udało mi się jednak znaleźć w odpowiednim obszarze żadnego pasma skorelowanego z linią 2090.5 cm^{-1} . Sugeruje to trzy możliwe rozwiązania:

- obliczenia CCSD poprawnie odtwarzają intensywności, a za pasmo 2090.5 cm^{-1} nie odpowiada OC₃N. W tej sytuacji należy kontynuować poszukiwania cząsteczki absorbującej¹;
- obliczenia CCSD niepoprawnie odtwarzają intensywności, w przeciwieństwie do B3LYP. Wówczas, zgodnie z obliczeniami B3LYP, intensywność pasma ν_2 jest bardzo mała i należy szukać potwierdzenia identyfikacji cząsteczki innymi metodami spektroskopowymi;
- pasmo ν_1 lub ν_2 przypadkowo pokrywa się z pasmami innych cząsteczek, co uniemożliwia ich wzajemne skorelowanie

W każdym przypadku potrzeba więcej danych eksperymentalnych. Podjęte eksperymenty z dodawaniem do matrycy $^{18}\text{O}_2$ lub C^{18}O_2 nie przyniosły dotychczas jednoznacznych efektów. Cennych informacji może dostarczyć obserwacja luminescencji elektronowej z matrycy. Eksperymenty te są wykonywane i analizowane przez Michała Turowskiego [101].

Niewątpliwie potrzebne są również dokładniejsze obliczenia. Jednak rodnik OC₃N jest obiektem trudnym do badań teoretycznych. Obliczenia TD B3PW91/cc-pVTZ wskazują na istnienie stanu elektronowego o energii około 0.15 eV . Stan podstawowy

¹Jedną z rozważanych w tym kontekście cząsteczek był rodnik C₃N, ale jak wykazały obliczenia (Dodatek B) ma on znikomą intensywność przejść w podczerwieni.

Tablica 5.42. Stałe spektroskopowe dla OC_3N : częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}), aktywność ramanowska ($\text{\AA}^4/\text{a.m.u.}$), stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ oraz częstotliwości harmoniczne (skalowane przez czynnik 0.96, cm^{-1}) i absolutna intensywność IR – obliczone metodą CCSD/cc-pVTZ.

mod	ν				I_{IR}	
	harm. scal.		anh.	har [128]	harm.	
	B3LYP	CCSD	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD
$\nu_1 A'$	2099	2090	2151	2140	762	434
$\nu_2 A'$	1997	2059	2043	2086	2	286
$\nu_3 A'$	1517	1459	1573	1485	24	1
$\nu_4 A'$	737	759	717	778	1	10
$\nu_5 A'$	506	530	521	523	5	16
$\nu_6 A'$	461	467	456	469	29	29
$\nu_7 A'$	69	104	10	102	1	2
$\nu_8 A''$	456	450	489	457	11	21
$\nu_9 A''$	398	397	419	389	34	32

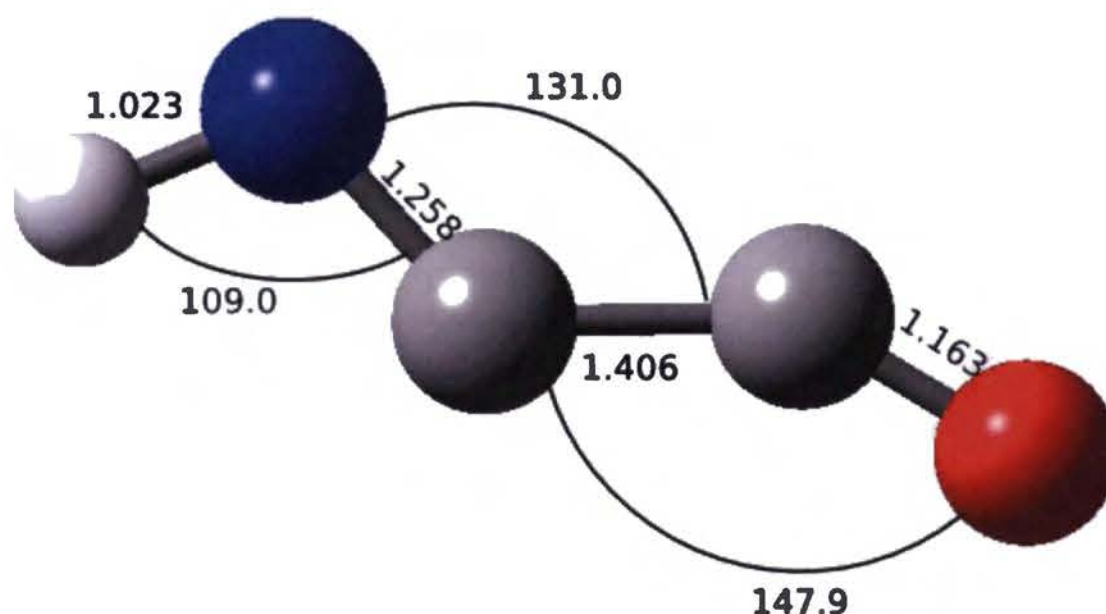
Tablica 5.43. Wartości przesunięć izotopowych (cm^{-1}) oraz stowarzyszone zmiany absolutnej intensywności przejść oscylacyjnych w podczerwieni (%) dla OC_3N – obliczone metodą CCSD/cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ w przybliżeniu harmonicznym.

mod	$^{18}\text{OC}_3\text{N}$				OC_3^{15}N			
	CCSD		B3LYP		CCSD		B3LYP	
	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}	$\Delta\nu$	ΔI_{IR}
$\nu_1 A'$	-12.6	-65	-17.9	-3	-7.0	44	-0.5	0
$\nu_2 A'$	-11.6	91	-0.4	-71	-17.3	-67	-20.5	-85
$\nu_3 A'$	-19.6	153	-22.5	25	-4.8	-6	-6.8	-3
$\nu_4 A'$	-10.7	-3	-13.6	-5	-7.0	2	-8.1	5
$\nu_5 A'$	-5.4	-3	-4.0	-17	-0.3	-0	-0.6	9
$\nu_6 A'$	-0.5	-0	-1.4	2	-2.6	-2	-2.3	-3
$\nu_7 A'$	-1.4	-1	-0.7	1	-0.9	-3	-0.5	-3
$\nu_8 A''$	-4.3	-9	-4.1	-13	-0.2	4	-0.3	6
$\nu_9 A''$	-0.5	4	-0.7	3	-2.2	-4	-2.2	-3

OC₃N, podobnie jak rodnika C₃N (Dodatek B), trudno poprawnie opisać stosując metody niskiego rzędu, w szczególności DFT. Z tego powodu do zaprezentowanych tutaj wartości teoretycznych należy podchodzić ostrożnie. Dokładniejsze badania, z zastosowaniem metod wieloreferencyjnych, są przeze mnie kontynuowane.

5.2.5 Spektroskopia rotacyjna i oscylacyjna OC₂NH

Na temat spektroskopii OC₂NH praktycznie nic nie wiadomo. Z pracy teoretycznej [129] wynika, że cząsteczka łatwo rozpada się na HNC i CO; obliczona bariera energetyczna tej reakcji wynosi około 4.5 kcal/mol. Energia ta odpowiada temperaturze około 2300 K. Z punktu widzenia chemii ośrodka międzygwiazdowego można uznać, że cząsteczka ma szansę istnieć.



Rysunek 5.13. Geometria OC₂NH rekomendowana na podstawie metody mieszanej CCSD(T)+B3LYP (szczegóły Rozdz. 5.1.1). Podano długości wiązań (Å) oraz kąty (stopnie).

Tablica 5.44. Wartości równowagowych stałych rotacyjnych (GHz) dla izotopomerów OC₂NH, obliczone na podstawie geometrii z Rys. 5.13.

	HNCCO	DNCCO	H ¹⁵ NCCO	HN ¹³ CCO	HNC ¹³ CO	HNCC ¹⁸ O
A_e (GHz)	182.02	167.25	179.45	182.02	182.02	182.00
B_e (GHz)	4.5064	4.2653	4.3824	4.5064	4.5064	4.2750
C_e (GHz)	4.3975	4.1592	4.2779	4.3975	4.3975	4.1769

Rekomendowana przeze mnie struktura OC₂NH jest przedstawiona na Rys. 5.13. Jak widać, cząsteczka jest zdecydowanie bardziej zgięta, niż inne dotychczas tu

Tablica 5.45. Obliczone stałe rotacyjne oraz elektryczny moment dipolowy OC_2NH .

wielkość	jednostka	metoda	teoria
A_e	MHz	CCSD(T)	9211.8
B_e	MHz	CCSD(T)	4495.6
C_e	MHz	CCSD(T)	4377.3
Δ_J	kHz	CCSD(T)	0.68
Δ_{JK}	kHz	CCSD(T)	346
Δ_K	MHz	CCSD(T)	35
δ_J	Hz	CCSD(T)	6.4
δ_K	kHz	CCSD(T)	140
Φ_J	Hz	B3LYP	0.001
Φ_{JK}	Hz	B3LYP	1.4
Φ_{KJ}	Hz	B3LYP	44
Φ_K	MHz	B3LYP	0.17
ϕ_J	Hz	B3LYP	0
ϕ_{JK}	Hz	B3LYP	0.6
ϕ_K	kHz	B3LYP	1.4
μ_e	D	CCSD	1.2

Tablica 5.46. Częstotliwości drgań oscylacyjnych (cm^{-1}) obliczone metodą mieszaną CCSD(T)+B3LYP (patrz Rozdz. 5.1.2), absolutne intensywności IR (km/mol) oraz stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (MHz) obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ.

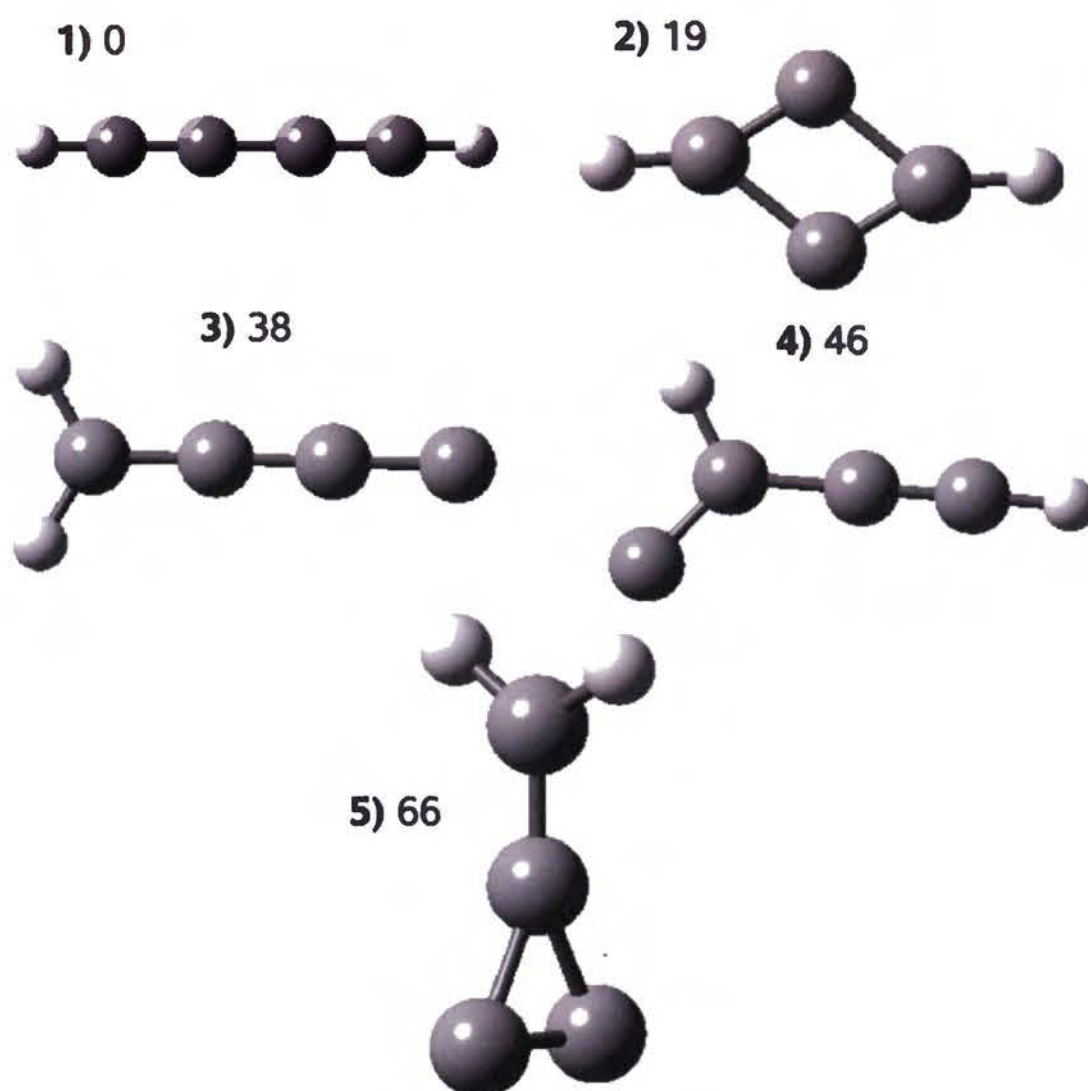
mod	ν	I_{IR}		α_i	
	anh.	har.	anh.		
	CCSD(T)+B3LYP	B3LYP	B3LYP		
ν_1 A'	3258	9	385	1.8	1.7
ν_2 A'	1943	447	5298	16.8	18.9
ν_3 A'	1665	84	7831	7.4	10.5
ν_4 A'	1136	196	-12878	4.9	7.1
ν_5 A'	741	1	10151	3.6	9.8
ν_6 A'	425	8	-11891	7.8	12.6
ν_7 A'	309	19	-115316	-19.4	-6.1
ν_8 A''	886	64	-6043	5.5	1.9
ν_9 A''	245	0	119179	-5.9	-16.0

analizowane quasi-liniowe układy. Przewidziane długości wiązań nie odbiegają od wartości typowych dla wiązań podwójnych. Oparte na tych parametrach geometrycznych równowagowe stałe rotacyjne zostały podane w Tab. 5.44. Z kolei stałe rotacyjne w podstawowym stanie oscylacyjnym, stałe odkształcenia odśrodkowego czwartego i szóstego rzędu oraz wartość elektrycznego momentu dipolowego prezentuje Tab. 5.45. Moment dipolowy cząsteczki nie jest duży, wynosi zaledwie 1.2 D. Nie sprzyja to detekcji poprzez spektroskopię rotacyjną, zarówno w laboratorium jak i w przestrzeni międzygwiazdowej. Metodą, która może umożliwić detekcję jest natomiast absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni. Obliczone częstotliwości i intensywności przedstawia Tab. 5.46. Przewiduję dwa silne pasma: ν_2 i ν_4 , o intensywnościach absolutnych odpowiednio 447 i 196 km/mol. Drganie ν_2 odpowiada rozciąganiu układu podwójnych wiązań C=C i C=O. Z kolei ν_4 to drganie zginające (w płaszczyźnie cząsteczki) C=N-H. Analogicznym drganiem, zachodzącym prostopadle do płaszczyzny cząsteczki, jest ν_8 o intensywności IR 64 km/mol. Znaczną intensywność (84 km/mol) ma pasmo modu rozciągającego podwójnego wiązania C=N, ν_3 .

5.2.6 Izomery $C_4H_2^+$ i $C_6H_2^+$

Kation diacetyleny został w 2010 roku zaobserwowany w przestrzeni międzygwiazdowej [10]. Interesujące wydawało się odpowiedzieć na pytanie, czy istnieją inne trwałe izomery tego związku. Odpowiedzi dostarczyły moje obliczenia *ab initio*. W analizie uwzględniłem 11 istotnie różnych geometrii. Ostatecznie zidentyfikowałem 5 trwałych izomerów $C_4H_2^+$. Zostały one przedstawione na Rys. 5.14.

Obliczenia jednoznacznie wskazują, że liniowy HC_4H^+ jest najtrwalszym kationem o wzorze sumarycznym $C_4H_2^+$. Kolejny, co do trwałości termodynamicznej, izomer **2** (Rys. 5.14) ma według obliczeń CCSD/cc-pVTZ energię większą o 19 kcal/mol. Związek ten zawiera płaski, czterocłonowy pierścień. Cała cząsteczka ma symetrię C_{2h} . Należy podkreślić, że wartość energii względnej tego izomeru silnie zależy od wybranej metody obliczeniowej i bazy funkcyjnej. Wyżej energetyczny jest izomer **3** o symetrii C_{2v} i energii względnej 38 kcal/mol. Składa się on z liniowego łańcucha węglowego i dwóch atomów wodorów, połączonych ze skrajnym atomem węgla. We wstępnych obliczeniach CCSD/6-31G (o których wspomniano w [10]) kation **3** był trwalszy od **2**. Kolejny co do trwałości izomer, jest analogiem cyjanowinylidenu – postulowanego izomeru cyjanoacetyleny (Rozdz. 5.2.1.3). Związek ten ma



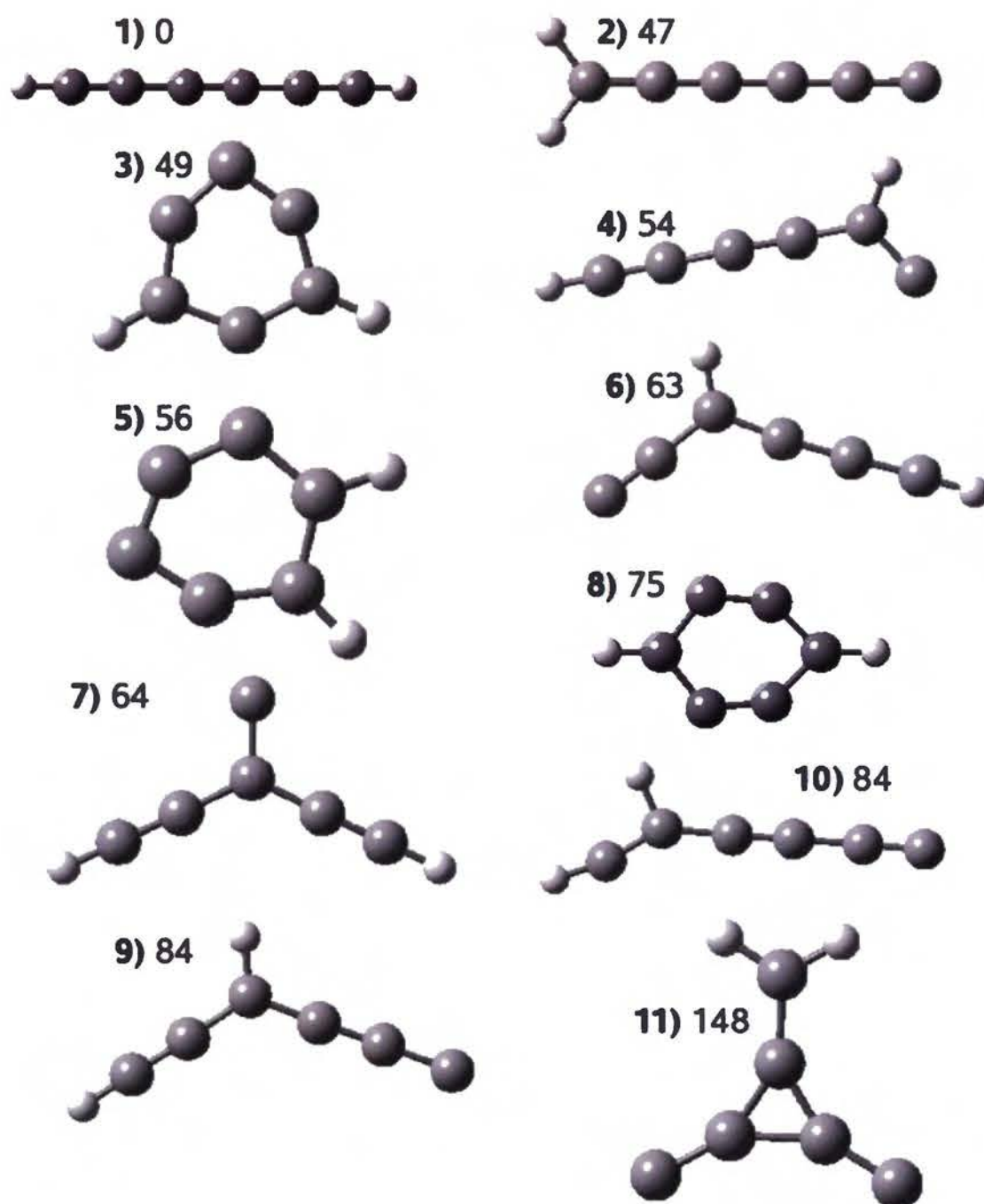
Rysunek 5.14. Izomery $C_4H_2^+$ wraz z względnymi energiami (kcal/mol) obliczonymi metodą CCSD/cc-pVTZ. Podane wartości zawierają korektę ZPE.

symetrię C_s . Wśród przewidzianych izomerów $C_4H_2^+$ znalazł się jeszcze jeden izomer cykliczny (5), o energii 66 kcal/mol, zawierający płaski trójczłonowy pierścień.

Odkrycie w przestrzeni międzygwiazdowej HC_4H^+ pozwala obecnie przypuszczać, że może tam również występować HC_6H^+ [10]. Dla kationu trójacetyleny, podobnie jak dla HC_4H^+ znane było laboratoryjne widmo elektronowe zarejestrowane w fazie gazowej w wysokiej zdolności rozdzielczej [130]. Widma astronomiczne pozwoliły oszacować jedynie górny limit obfitości HC_6H^+ .

Do oceny trwałości różnych izomerów $C_6H_2^+$ wykorzystałem metodę CCSD/6-31G. Zastosowanie tak małej bazy nie pozwala na wyciąganie głęboko idących wniosków, umożliwia jedynie wskazanie kilka termodynamicznie najtrwalszych izomerów. Analizie poddałem 13 istotnie różnych struktur. Ostatecznie zidentyfikowałem 11 trwałych izomerów $C_6H_2^+$.

Najtrwalszym związkiem okazał się liniowy kationorodnik HC_6H^+ . Kolejny izomer, według obliczeń, ma energie wyższą o 47 kcal/mol. Cząsteczka ta, o symetrii



Rysunek 5.15. Badane izomery $C_6H_2^+$ wraz z względnymi energiami (kcal/mol) obliczonymi metodą CCSD/6-31G.

C_{2v} , składa się z 6-atomowego liniowego łańcucha oraz dwóch atomów wodoru dołączonych do terminalnego atomu węgla. Moment dipolowy tej molekuly wynosi około 3 D, co powinno umożliwić obserwację poprzez spektroskopię rotacyjną.

Cykliczne izomery $C_6H_2^+$ są dość trwałe. Najtrwalszy z nich (3 na Rys. 5.15), o symetrii C_{2v} , ma energię względną 49 kcal/mol. Wartość tej energii może okazać się znacznie niższa w obliczeniach z większą bazą funkcyjną, podobnie jak miało to miejsce dla izomeru cyklicznego $C_4H_2^+$.

Oczywistą metodą uzyskiwania kationów takich, jak HC_4H^+ jest jonizacja cząsteczki obojętnej. Obliczona przeze mnie (CCSD/cc-pVTZ) energia jonizacji HC_4H wynosi 10 eV i jest bliska wartości eksperymentalnej wynoszącej 10.17 eV [131] odpo-

wiadającej 121.9 nm. Z astrochemicznego punktu widzenia jest istotne, że jonizacja HC_4H może więc być wywołana fotonami Ly_α (121.6 nm).

5.3 Przewidywanie spektroskopii elektronowej

5.3.1 Poszukiwanie nisko leżących stanów elektronowych

Większość spośród obecnie znanych rozmytych linii międzygwiazdowych leży w obszarze pomiędzy 700 nm, a 400 nm (Rozdz. 1.5). Poszukiwania cząsteczek odpowiedzialnych za te pasma są prowadzone głównie metodami eksperymentalnymi. W przypadku spektroskopii elektronowej, brak możliwości łatwego powiązania energii przejść z elementami strukturalnymi cząsteczek (z reguły ułatwiającego identyfikację w przypadku spektroskopii oscylacyjnej) skutecznie utrudnia poszukiwania. Również dokładność obliczeń teoretycznych jest zbyt niska, aby mogły one stanowić podstawę identyfikacji. Wykonane przeze mnie obliczenia miały na celu wyselekcjonowanie cząsteczek, które potencjalnie mogą być odpowiedzialne za DIB i w związku z tym zasługują na staranne badania eksperymentalne. Analizie poddano stany elektronowe anionów C_3N^- i C_5N^- , a także izomerów HC_3N i HC_5N .

W obliczeniach tych wykorzystywałem różne metody: CC2, CC3, MCSCF i TD DFT. Trudno obecnie wskazać, która z nich jest najdokładniejsza. Należy podkreślić, że dla zastosowań astrochemicznych lub spektroskopii w fazie gazowej praktyczne znaczenie ma energia przejść pomiędzy konkretnymi stanami wibronowymi w stanie podstawowym i wzbudzonym. Analizowane cząsteczki są małe, w związku z tym energie przejść wertykalnych mogą znacznie odbiegać od wartości mierzonych – ze względu na istotnie różną strukturę w stanach podstawowym i wzbudzonych. Wymusza to optymalizację parametrów geometrycznych cząsteczek oraz obliczanie częstotliwości drgań oscylacyjnych we wszystkich analizowanych stanach. Dlatego na ostateczną dokładność przewidywań teoretycznych ma wpływ dokładność obliczania energii przejść wertykalnych, parametrów geometrycznych oraz częstotliwości drgań. Powoduje to liczne problemy przy wyborze metody obliczeniowej. Optymalizacja parametrów geometrycznych stanów wzbudzonych jest o wiele bardziej kłopotliwa niż dla stanu podstawowego. Zdarzają się sytuacje, kiedy w trakcie optymalizacji następuje zmiana kolejności stanów elektronowych. Równocześnie, dla jednej cząsteczki trzeba badać kilka stanów wzbudzonych. Zastosowana metoda powinna być możliwie najtańsza, o wiele mniej kosztowna niż w obliczeniach dla stanu podstawowego i oczywiście powinna ona być możliwie najdokładniejsza. Brak wielu wiarygodnych danych eksperymentalnych na temat energii przejść wertykalnych uniemożliwia znalezienie głównych źródeł niedokładności obliczeń. Dotychczasowe analizy dokładności obliczeń opierały się o wyniki *ab initio* [132]. Aby ograniczyć kosztowność obli-

czeń starałem się łączyć różne metody. Dawało to też możliwość weryfikacji obliczeń i uniknięcia błędów.

Energie przejść wertykalnych są trudne do przewidzenia. W związku z tym, o ile była taka możliwość, starałem się przewidywać je metodami z rodziny *ab initio*. W obliczeniach stanu podstawowego często łączy się dwie metody obliczeniowe. Metodą mniej kosztowną obliczane się parametry geometryczne, a metodą wyższego rzędu – energia cząsteczki, przy zachowaniu parametrów geometrycznych z metody niższego rzędu. Próba zastosowania tej procedury w obliczeniach dla stanów wzbudzonych interesujących mnie cząsteczek nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Wynika to z faktu, że różnice parametrów geometrycznych wynikające ze zmiany metody obliczeniowej dla danego stanu elektronowego mogą być porównywalne z różnicami tych parametrów pomiędzy stanami elektronowymi, obliczonymi konkretną metodą. Stosowałem więc inną procedurę. Najpierw optymalizowałem parametry geometryczne w elektronowym stanie podstawowym i obliczałem energię przejść wertykalnych metodą wyższego rzędu. Następnie, wykorzystując metodę niższego rzędu, obliczałem różnice pomiędzy energią stanu wzbudzonego w pobliżu jego minimum energii, a energią tego stanu w pobliżu minimum energii stanu podstawowego:

$$\Delta E^{gr-exc} = \left(E^{exc}(R_{gr}^{HL}) - E^{gr}(R_{gr}^{HL}) \right) - \left(E^{exc}(R_{gr}^{LL}) - E^{exc}(R_{exc}^{LL}) \right) + \Delta ZPE^{LL} \quad (5.2)$$

gdzie R_Y^Z symbolizuje parametry geometryczne obliczane metodą rzędu Z (LL oznacza metodę niskiego rzędu, np. CASSCF z małą przestrzenią aktywną, a HL oznacza metodę wysokiego rzędu, np. CC3) dla stanu elektronowego Y (exc – stan wzbudzony, gr – stan podstawowy), natomiast $E^Y(R)$ to energia stanu elektronowego Y obliczona dla parametrów geometrycznych R . Wszystkie obliczenia wykonywałem w jednakowej bazie. W dalszej części pracy stosuję symbolikę $HL + LL$ /baza na oznaczenie wyników tego typu obliczeń.

Najczęściej energie wertyklane obliczałem metodą CC2 lub CC3, natomiast do ustalenia poprawki na zmianę geometrii pomiędzy stanami podstawowym i wzbudzonym stosowałem CASSCF. Szacuję, że dokładność takiej procedury wynosi około 0.2 eV.

Bardziej oczywistym podejściem jest korzystanie we wszystkich obliczeniach z jednej metody. TD DFT z funkcjonałem B3PW91 wykorzystywałem w obliczeniach tego typu. Należy się spodziewać, że dokładność tej metody jest gorsza od dokład-

ności przewidywania względnej energii poszczególnych izomerów (Rozdz. 5.2.2.1) i wynosi około 0.2 – 0.6 eV. Jest to wartość typowa dla obliczeń TD DFT [133].

W niniejszym rozdziale podałem również wartości siły oscylatora dla przejść do stanów singletowych. Były one obliczane różnymi metodami, przy zachowaniu struktury stanu podstawowego. Dla stanów trypletowych przewidziałem wartości radiacyjnych czasów życia uwzględniając parametry geometryczne odpowiedniego stanu trypletowego.

5.3.2 Analiza stanów elektronowych HC₃N

Wyniki obliczeń dotyczących singletowych stanów wzbudzonych przedstawiłem w Tab. 5.47. Przewidziana energia przejścia dla HC₃N pozostaje w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną wynoszącą 4.77 eV (260 nm) [36]. Podobnie wysoką energię wzbudzenia do pierwszego stanu elektronowego przewiduję dla izocyjanoacetyleny. W obu tych cząsteczkach przejście do pierwszego stanu elektronowego jest wzbronione przez reguły wyboru.

Tablica 5.47. Energie przejść $0 \rightarrow 0$ (CC2+CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ) oraz siły oscylatora dla przejść wertykalnych (CC2/cc-pvTZ) obliczone dla izomerów HC₃N.

stan	energia [eV]	siła oscylatora
HC ₃ N		
¹ A''	4.68	0
HC ₂ NC		
¹ A''	4.54	0
CC(H)CN		
¹ A''	2.97	0.0002
¹ A'	3.84	0.008
HNCCC		
¹ A''	2.26	0.014
¹ A'	2.86	0.0001
HCNCC		
¹ A''	3.05	0.009
¹ A'	3.91	0.009

Dla kolejnych izomerów przejścia do pierwszego i drugiego stanu wzbudzonego nie są wzbronione. Energie przejść do dwóch pierwszych stanów cyjanowinylidenu są stosunkowo niskie: 2.97 eV (418 nm) i 3.84 eV (323 nm). Pozwala to przypuszczać,

że cyjanowinylyden (jedyne niezaobserwowany związek spośród niskoenergetycznych izomerów HC_3N) może zostać wykryty poprzez spektroskopię elektronową. W wysokoenergetycznym izomerze HCNC_2 , energie stanów wzbudzonych są zbliżone do tych w cyjanowinylydenie. Ze względu na wartości energii przejść, omówione powyżej izomery cyjanoacetyleny nie mogą być odpowiedzialne za rozmyte linie międzygwiazdowe.

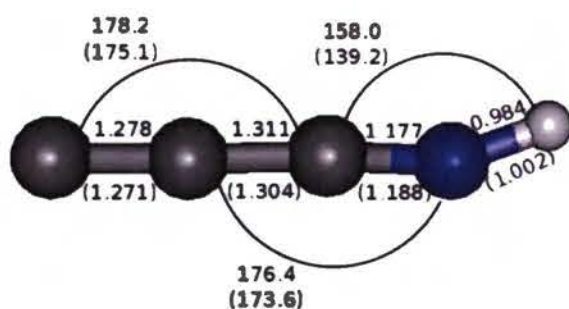
Na szczególną uwagę zasługuje jednak imina. Jak już dyskutowałem w Rozdz. 5.2.1.1 izomer ten został zaobserwowany w przestrzeni międzygwiazdowej. Zgodnie z moimi obliczeniami może on odpowiadać za jedną z rozmytych linii międzygwiazdowych. Wskazuje na to zarówno energia przejścia, odpowiadająca 548 nm^2 , jak również siła oscylatora. Dla zaobserwowanego w przestrzeni międzygwiazdowej kationu HC_4H^+ siła oscylatora była podobnego rzędu [130]. W przeciwieństwie do stanu podstawowego, wartość momentu dipolowego iminy w pierwszym stanie wzbudzonym jest niska i wynosi około 1.3 D. Geometria cząsteczki C_3NH w pierwszym stanie wzbudzonym znacznie odbiega od tej dla stanu podstawowego (Rys. 5.16 i 5.17).

Na Rys. 5.16 – 5.33 przedstawiłem struktury izomerów obliczone metodą CAS-SCF(14,9 4), w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych. Dla stanów podstawowych podałem również najdokładniejsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych, według procedury opisanej w Rozdz. 5.1.1. Zgodność wartości parametrów geometrycznych była dla mnie testem na jakość przestrzeni aktywnej. Dla wszystkich izomerów zastosowana przestrzeń aktywna gwarantuje wystarczającą dokładność obliczeń. Duże wątpliwość budzi wartość kąta H-N=C w iminie, jednak również w obliczeniach CCSD(T) dla stanu podstawowego wartość tego kąta zależy w sposób bardzo silny (i nieregularny) od wybranej bazy. Dla długości wiązań średnie odchylenie absolutne ³ od najdokładniejszych obliczeń wynosi 0.01 \AA , natomiast odchylenie średnie wynosi 0.002 \AA . Są one porównywalne z wartościami błędów podanymi w Tab. 5.2 dla obliczeń CCSD(T).

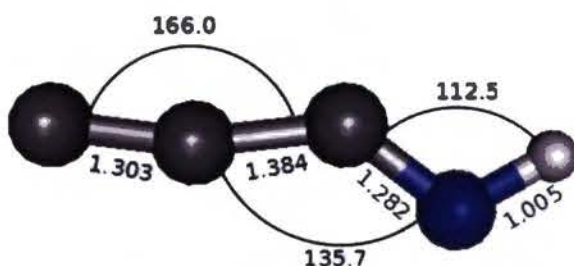
Wartości długości wiązań dla pierwszego stanu wzbudzonego HC_3N były już liczone metodą CIS i CASSCF [134]. Podane tam wartości (pochodzące z obliczeń CASSCF w bazie 6-31G(d): $r_{\text{N}\equiv\text{C}} = 1.191 \text{ \AA}$; $r_{\text{C}-\text{C}} = 1.377 \text{ \AA}$; $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1.388 \text{ \AA}$; $r_{\text{C}-\text{H}} = 1.081 \text{ \AA}$; $\angle_{\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}} = 173^\circ$; $\angle_{\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}} = 129.7^\circ$; $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}} = 121.0^\circ$) są bardzo zbliżone do wartości podanych przez mnie (Rys. 5.21). Wyniki z metod CIS i

²W tym obszarze znaleziono wiele bardzo interesujących linii rozmytych.

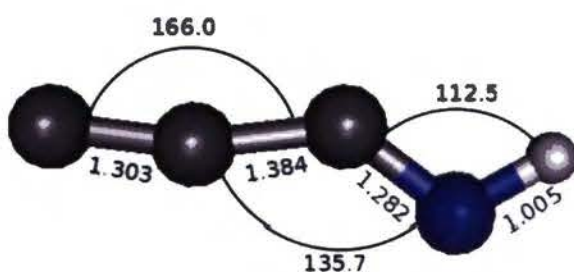
³Średnie absolutne odchylenie i średnie odchylenie zdefiniowałem analogicznie do średniego błędu absolutnego i średniego błędu z Rozdz. 3.5, przy czym zamiast wartości eksperymentalnych P_i^{exp} stosowałem możliwie najlepsze wartości teoretyczne, bliskie doświadczalnym.



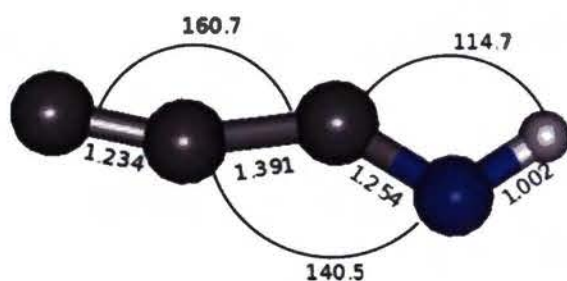
Rysunek 5.16. Parametry geometryczne C₃NH w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. W nawiasach podano najlepsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych oparte na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1). Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



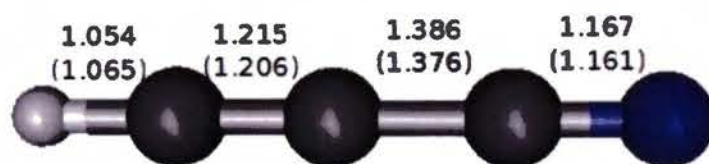
Rysunek 5.17. Parametry geometryczne C₃NH w stanie A ¹A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



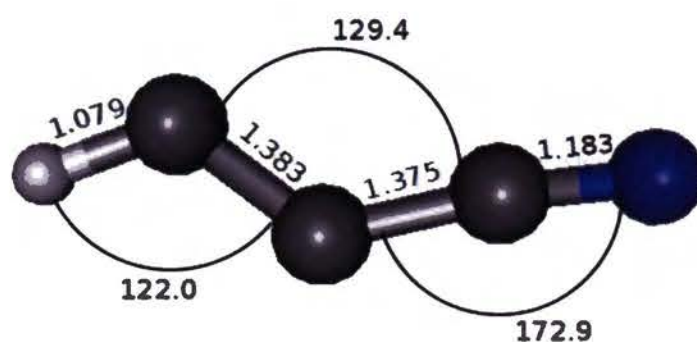
Rysunek 5.18. Parametry geometryczne C₃NH w stanie B ¹A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



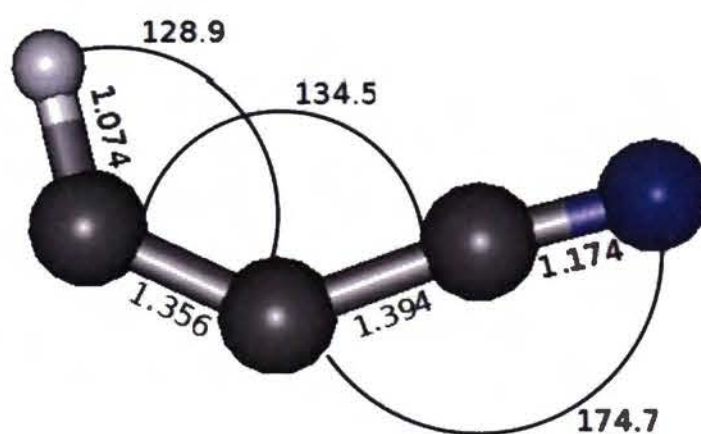
Rysunek 5.19. Parametry geometryczne C₃NH w stanie a ³A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



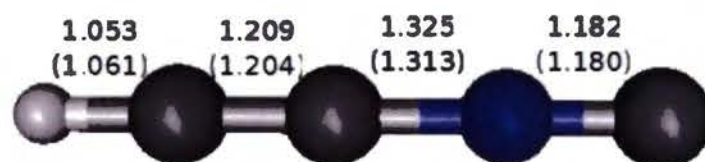
Rysunek 5.20. Parametry geometryczne HC_3N w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. W nawiasach podano najlepsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych oparte na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1). Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



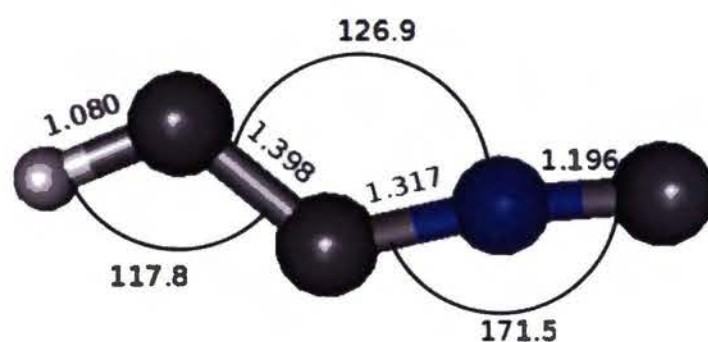
Rysunek 5.21. Parametry geometryczne HC_3N w stanie A^1A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



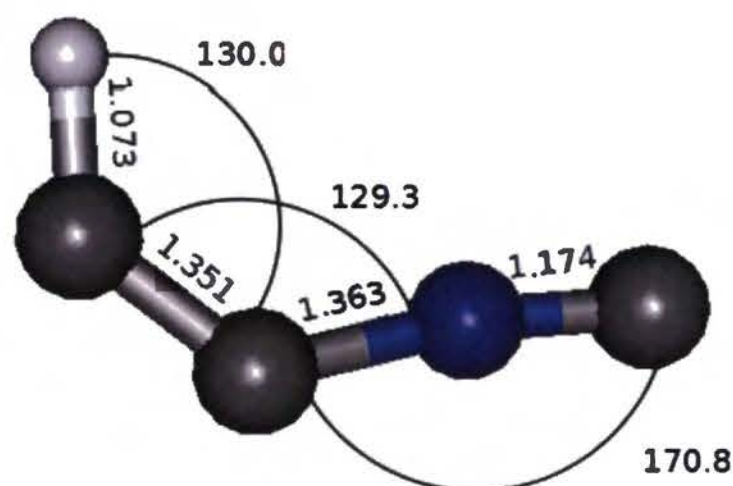
Rysunek 5.22. Parametry geometryczne HC_3N w stanie a^3A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



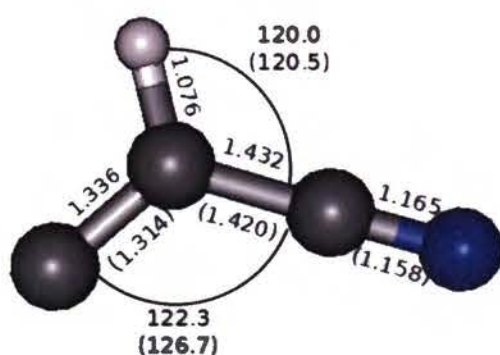
Rysunek 5.23. Parametry geometryczne HC₂NC w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. W nawiasach podano najlepsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych oparte na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1). Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



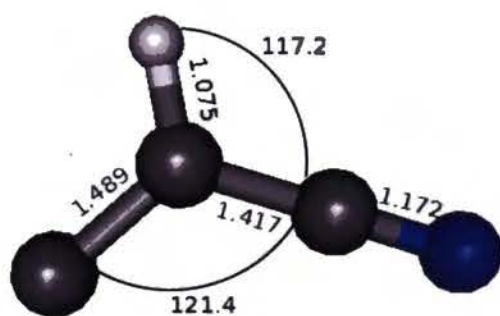
Rysunek 5.24. Parametry geometryczne HC₂NC w stanie A ¹A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



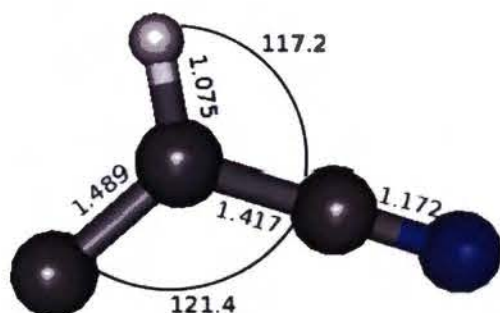
Rysunek 5.25. Parametry geometryczne HC₂NC w stanie a ³A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



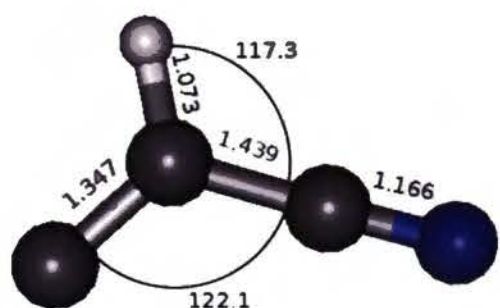
Rysunek 5.26. Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. W nawiasach podano najlepsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych oparte na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1). Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



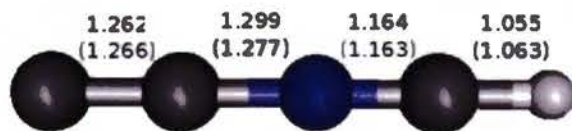
Rysunek 5.27. Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie $A\ ^1A''$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



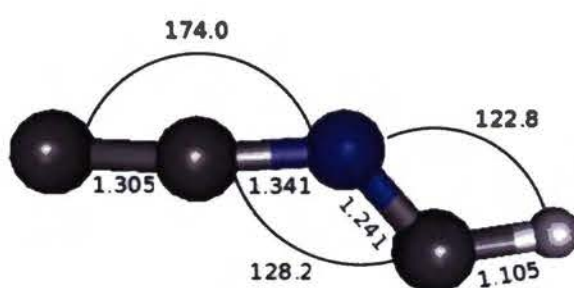
Rysunek 5.28. Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie $B\ ^1A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



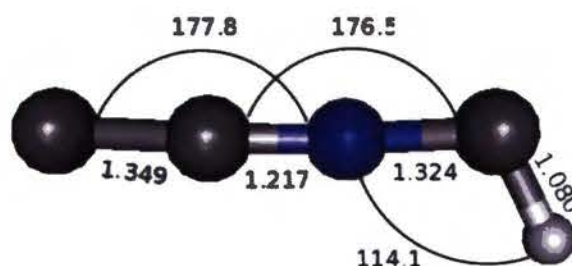
Rysunek 5.29. Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie $a\ ^3A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



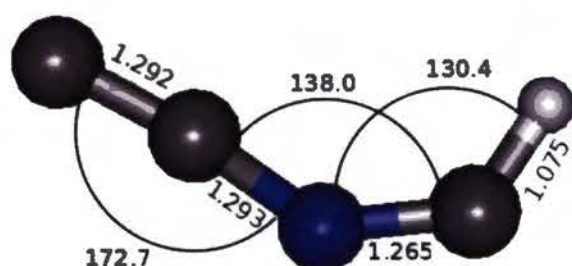
Rysunek 5.30. Parametry geometryczne HCNC₂ w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. W nawiasach podano najlepsze możliwe oszacowanie parametrów geometrycznych oparte na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ (szczegóły w Rozdz. 5.1.1). Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



Rysunek 5.31. Parametry geometryczne HCNC₂ w stanie *A* ¹A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



Rysunek 5.32. Parametry geometryczne HCNC₂ w stanie *B* ¹A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.



Rysunek 5.33. Parametry geometryczne HCNC₂ w stanie *a* ³A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ. Odległości międzyatomowe w Å, a kąty w stopniach.

TDDFT nie różni się istotnie od obliczeń CASSCF. Istnieją również oszacowania parametrów geometrycznych w pierwszym stanie wzbudzonym na podstawie widm elektronowych w fazie gazowej [36]: $r_{N\equiv C} = 1.16 \text{ \AA}$; $r_{C-C} = 1.40 \text{ \AA}$; $r_{C\equiv C} = 1.25 \text{ \AA}$; $r_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$; $\angle_{N\equiv C-C} = 180^\circ$; $\angle_{C-C\equiv C} = 143^\circ$; $\angle_{C\equiv C-H} = 164^\circ$. Główna różnica, w porównaniu z obliczeniami, dotyczy długości wiązania CC oraz kątów. Trudno jednoznacznie stwierdzić, czy jest to wynikiem niskiej dokładności pomiarów, czy też niedokładności obliczeń teoretycznych.

Wszystkie analizowane stany wzbudzone izomerów są nieliniowe. Wzbudzone stany singletowe HCCCN, HCCNC i HCNCC mają formę *trans*. Najniższe stany trypletowe tych izomerów przyjmują natomiast formę *cis*. Należy jednak podkreślić, że dla trypletów HC₃N i HC₂NC znalazłem również minima energetyczne odpowiadające formie *cis*. Różnice energetyczne między formą *cis* i *trans* są małe, wynoszą, odpowiednio dla HC₃N i HC₂NC: 0.40 i 0.34 eV (9.2, 7.8 kcal/mol) w obliczeniach B3LYP/cc-pVTZ.

W Tab. 5.48 – 5.52 przedstawiłem porównanie częstotliwości oscylacyjnych w stanie podstawowym i stanach wzbudzonych dla wszystkich izomerów poddanych badaniom. Podane wartości częstotliwości nie były skalowane, gdyż trudno jest wyznaczyć stały czynnik skalujący dla obliczeń CASSCF. Uzyskane wyniki pokazują raczej, jak zmieniają się częstotliwości drgań w zależności od stanu elektronowego. Nie zawsze można jednoznacznie przypisać do siebie mody w różnych stanach elektronowych o niejednakowej symetriach. Nie było wątpliwości w przypadku drgań rozciągających. W przypadku drgań zginających przypisanie może być wątpliwe.

Tablica 5.48. Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych HC₃N, obliczone metodą CASSCF(14, 9 4).

Σ		$^1A''$		$^3A'$	
sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω
σ	3591	A'	3276	A'	3322
σ	2341	A'	2012	A'	2128
σ	2095	A'	1514	A'	1605
σ	885	A'	872	A'	910
π	720	A'	991	A'	1052
π	521	A''	525	A''	646
		A'	523	A'	515
π	233	A''	312	A''	361
		A'	191	A'	207

Tablica 5.49. Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych HC₂NC, obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ.

Σ		¹ A''		³ A'	
sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω
σ	3598	A'	3275	A'	3339
σ	2281	A'	1970	A'	2065
σ	2063	A'	1460	A'	1649
σ	943	A'	915	A'	938
π	672	A'	1030	A'	1077
π	461	A'	471	A''	617
		A''	451	A'	499
π	218	A''	247	A''	283
		A'	219	A'	210

Tablica 5.50. Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych C₂(H)CN, obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ.

Σ		¹ A''		¹ A'		³ A'	
sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω
A'	3304	A'	3306	A'	3309	A'	3319
A'	2294	A'	2157	A'	2255	A'	2277
A'	1634	A'	1389	A'	1347	A'	1547
A'	1138	A'	1122	A'	1288	A'	1347
A'	957	A'	940	A'	982	A'	979
A'	450	A'	554	A'	602	A'	608
A'	203	A'	230	A'	250	A'	253
A''	698	A''	563	A''	864	A''	738
A''	381	A''	367	A''	378	A''	378

W zdecydowanej większości przypadków, częstotliwości drgań rozciągających wiązań wielokrotnych są znacząco niższe w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Z kolei częstotliwości drgań rozciągających pojedynczego wiązania C-C zazwyczaj rosną, bądź są bardzo zbliżone do wartości w stanie podstawowym. Te dwa fakty oznaczają, że w większości cząsteczek mamy do czynienia ze wzrostem delokalizacji elektronów w stanie wzbudzonym. Potwierdzają to również zmiany geometrii cząsteczek. Dla wszystkich stanów wzbudzonych zaobserwowałem wydłużenie wiązań wielokrotnych. Długości wiązań pojedynczych w stanach wzbudzonych były nie mniejsze niż w stanie podstawowym.

Tablica 5.51. Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych C_3NH , obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ.

Σ		$^1A''$		$^1A'$		$^3A'$	
sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω
A'	3996	A'	3692	A'	3747	A'	3723
A'	2282	A'	1750	A'	2343	A'	1953
A'	1939	A'	1492	A'	1744	A'	1762
A'	960	A'	1210	A'	1126	A'	1132
A'	570	A'	861	A'	869	A'	860
A'	230	A'	465	A'	530	A'	399
A'	141	A'	212	A'	324	A'	233
A''	573	A''	649	A''	756	A''	698
A''	145	A''	33	A''	192	A''	207

Tablica 5.52. Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych $HCNC_2$, obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ.

Σ		$^1A''$		$^1A'$		$^3A'$	
sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω	sym.	ω
σ	3585	A'	2958	A'	3261	A'	3299
σ	2145	A'	1935	A'	1808	A'	1888
σ	1975	A'	1754	A'	1343	A'	1610
σ	924	A'	905	A'	845	A'	959
π	509	A'	1174	A'	1030	A'	1128
π	495	A''	836	A'	412	A''	686
		A'	458	A'	289	A'	475
π	185	A''	383	A'	173	A''	300
		A'	201	A''	170	A'	204

Przewidywany jest znaczny wzrost częstotliwości drgań zginających $\equiv C-H$ w stanach wzbudzonych HC_3N , HC_2NC i $HCNC_2$. Zauważyłem, że zginaniu tego kąta w stanach wzbudzonych towarzyszy rozciąganie wiązania potrójnego $C\equiv C$ w HC_3N i w HC_2NC albo $N\equiv C$ w $HCNC_2$.

Jak pokazują ostatnie prace Zespołu Astrochemii Laboratoryjnej IChF PAN, luminescencja elektronowa jest źródłem cennych informacji na temat cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym. Widma emisyjne (fluorescencja, fosforescencja) są też dobrymi metodami wykrywania śladowych produktów fotolizy [101].

Aby ułatwić analizę widm fosforescencji należy przewidzieć energię stanów trypletowych oraz radiacyjny czas życia tej emisji. Wyniki dla izomerów HC₃N zostały przedstawione w Tab. 5.53. Najkrótszego czasu życia (a tym samym najintensywniejszej, być może mierzalnej, emisji) należy spodziewać się znowu dla iminy. Szacowany radiacyjny czas życia wynosi około 0.4 s. Przewidziana energia przejścia to zaledwie 1.6 eV, co odpowiada 800 nm. Radiacyjne czasy życia pozostałych izomerów są przynajmniej 10 razy większe niż dla iminy, a więc szanse zaobserwowania ich fosforescencji są zdecydowanie mniejsze. Dla trypletów HC₃N i HC₂NC w formie *trans* radiacyjne czasy życia były mniejsze niż dla *cis*. Ekstremalnie dużą różnicę zaobserwowałem dla HC₃N. Obliczone radiacyjne czasy życia w formie *cis* i *trans* wynosiły odpowiednio: 41 i 5.9 s (Tab. 5.53). Takie rozbieżności w czasach życia mogą mieć poważne konsekwencje dla możliwości detekcji fosforescencji, co oznacza, że przynajmniej jeden z tych konformerów łatwiej będzie można zaobserwować poprzez fosforescencję.

Tablica 5.53. Energie stanów trypletowych CC2+CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ) oraz radiacyjne czasy życia (s) dla przejść wertykalnych $T_1 \rightarrow S_0$ (MCSCF(14,9 4)/cc-pVTZ) izomerów cyjanoacetyleny. Dla HC₃N i HC₂NC podano (w nawiasach) czasy życia stanów trypletowych w formie *trans*.

stan	energia [eV]	radiacyjny czas życia [s]
HC ₃ N		
³ A'	3.34	41 (5.9)
HC ₂ NC		
³ A'	3.44	13 (6.8)
CC(H)CN		
³ A'	1.83	2.9
HNCCC		
³ A'	1.55	0.38
HCNCC		
³ A'	1.93	31

5.3.3 Analiza stanów elektronowych HC₅N

Obliczenia dla stanów wzbudzonych izomerów HC₅N wykonałem metodą B3PW91 w bazie cc-pVTZ. Zoptymalizowałem parametry geometryczne izomerów w stanie podstawowym i w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym. Dla niektórych cząsteczek wykonałem optymalizacje parametrów geometrycznych w wyższych stanach

elektronowych. W trakcie redagowania tej pracy są wykonywane obliczenia *ab initio* stanów elektronowych izomerów HC₅N. Do danych zaprezentowanych w Tab. 5.54 należy podchodzić z ostrożnością. Z obliczeniami TD DFT dla stanów wzbudzonych wiąże się wiele problemów opisanych szczegółowo w artykule [135]. Problemy te pogłębiał fakt, że korzystałem z funkcjonału dedykowanego obliczeniom dla stanu podstawowego.

Tablica 5.54. Energie wertykalne (E_{wert}), adiabatyczne $E_{0 \rightarrow 0}$ oraz wertykalne siły oscylatora obliczone metodą TD B3PW91/cc-pVTZ dla izomerów HC₅N

stan	E_{wert} [eV]	$E_{0 \rightarrow 0}$ [eV]	siła oscylatora
HC ₅ N			
¹ Σ ⁻	4.01	3.45	0
¹ Δ	4.15	3.65	0
HC ₄ NC			
¹ Σ ⁻	3.80	3.34	0
¹ Δ	3.96	—	0
C ₂ (H)C ₃ N			
¹ A''	2.58	2.26	0.0000
¹ A'	3.52	—	0.003
¹ A'	4.21	—	0.01
C ₄ (H)CN			
¹ A''	1.84	1.72	0.0000
¹ A'	2.97	—	0.008
¹ A'	4.23	—	0.06
HC ₃ (C)CN			
¹ A''	2.90	2.14	0.0003
¹ A'	4.23	—	0.024
¹ A'	5.06	—	0.052
HNC ₅			
¹ A''	2.47	2.23	0.0000
¹ A'	2.93	2.89	0.003
¹ A'	3.17	—	0.006
HC ₂ NC ₃			
¹ Σ ⁻	3.48	3.11	0
¹ Δ	3.63	3.28	0
¹ Σ ⁺	3.96	—	0.01

Stan podstawowy HC₅N to ¹Σ⁺, natomiast pierwszy singletowy stan wzbudzony ma symetrię ¹Σ⁻. Zgodnie z obliczeniami, energia przejścia (0 → 0) ¹Σ⁺ → ¹Σ⁻ wynosi 3.45 eV i jest mniejsza od wertykalnej energii przejścia o 0.56 eV. Wartość

zmierzona w fazie gazowej wynosi 4.041 eV [136], jest więc znacznie większa od teoretycznej. Zaniżanie energii wzbudzenia jest typowe dla obliczeń TD DFT [135].

Wśród izomerów HC₅N trudno cząsteczki, mogące być odpowiedzialne za rozmyte linie międzygwiazdowe. Nisko leżące stany elektronowe posiadają C₄(H)CN, HNC₅, CC(H)C₃N i HC₃(C)CN. Dla cząsteczek C₄(H)CN, HNC₅, CC(H)C₃N obliczona tu siła oscylatora przejścia $X\ ^1A' \rightarrow A\ ^1A''$ jest niezwykle mała. Z kolei przewidziana energia wzbudzenia dla stanu elektronowego $B\ ^1A'$ jest zbyt duża, nawet przy założeniu maksymalnego błędu obliczeń TD DFT. Pewne nadzieje można wiązać z przejściem $X\ ^1A' \rightarrow B\ ^1A''$ w C₄(H)CN. Nie udało mi się jednak znaleźć minimum energetycznego dla tego stanu. Może to być związane z problemami numerycznymi lub wielowyznacznikową strukturą elektronową stanu $B\ ^1A''$, powodującą niestabilność numeryczną metody TD DFT.

Godnym uwagi związkiem jest natomiast HC₃(H)CN. Siła oscylatora przejścia $X\ ^1A' \rightarrow A\ ^1A''$ jest bardzo mała, lecz niezerowa. Spośród wszystkich izomerów HC₅N, cząsteczka ta z największym prawdopodobieństwem może być odpowiedzialna za rozmyte linie międzygwiazdowe.

W stanach wzbudzonych elektronowo, podobnie jak dla HC₃N, znaczną zmianą ulegają częstotliwości drgań oscylacyjnych HC₅N (Tab. 5.55).

Tablica 5.55. Częstotliwości oscylacyjne dla różnych stanów elektronowych HC₅N, obliczone TD B3PW91/cc-pVTZ.

	$X\ ^1\Sigma^+$	$A\ ^1\Sigma^-$	$B\ ^1\Delta$
$\nu_1\ \sigma$	3326	3352	3319
$\nu_2\ \sigma$	2269	2140	2157
$\nu_3\ \sigma$	2200	1873	1914
$\nu_4\ \sigma$	2065	1729	1747
$\nu_5\ \sigma$	1157	1243	1238
$\nu_6\ \sigma$	605	624	621
$\nu_7\ \pi$	656	370	451
$\nu_8\ \pi$	534	440	464
$\nu_9\ \pi$	484	423	437
$\nu_{10}\ \pi$	266	252	261
$\nu_{11}\ \pi$	107	88	96

Pomimo dużego podobieństwa HC₃N i HC₅N należy podkreślić, że stany elektronowe tych cząsteczek oraz ich izomerów bardzo znacznie się różnią. Prawie wszystkie stany wzbudzone HC₃N (i jego liniowych izomerów) były zgięte, w przeciwieństwie

do HC₅N. Dla izomeru C₃NH przejście $X^1A' \rightarrow A^1A''$ ma zauważalną wartość siły oscylatora, podczas gdy dla, analogicznego przejścia C₅NH wartość ta jest zerowa.

5.3.4 Analiza stanów elektronowych w anionach C₃N⁻ i C₅N⁻

Jak już stwierdziłem w Rozdz. 5.2.3 aniony o znaczeniu astrochemicznym są „gorącym” tematem. Należało sprawdzić, czy mogą być one odpowiedzialne za rozmyte linie międzygwiazdowe. Omówione poniżej obliczenia wskazują jednak, że pierwsze stany wzbudzone C₃N⁻ i C₅N⁻ są zdecydowanie zbyt wysoko energetyczne, aby mogły być odpowiedzialne za DIB.

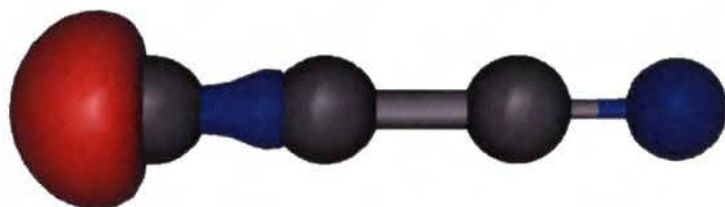
Tablica 5.56. Wyniki obliczeń stanów singletowych C₃N⁻. Podano wartości energii przejść wertykalnych T_v obliczone metodą CC3/cc-pVTZ, energie przejść (0 → 0) T_0 obliczone metodą CC3+CASSCF(14,5 4 4 0)/cc-pVTZ, siły oscylatora dla przejść wertykalnych f_v (CC2/cc-pVTZ), wartości momentów dipolowych obliczonych z zachowaniem parametrów geometrycznych stanu podstawowego μ_v (CC2/cc-pVTZ) oraz wartości równowagowego momentu dipolowego μ_e (CASSCF(14,5 4 4 0)/cc-pVTZ

stan	T_v [eV]	T_0 [eV]	f_v	μ_v	μ_e
$X^1\Sigma^+$	—	—	—	3.24	3.40
$A^1\Sigma^-$	5.01	4.47	0.00	1.88	1.33
$B^1\Delta$	5.16	4.70	0.00	2.14	1.80
$C^1\Pi$	5.67	—	0.03	-2.14	—

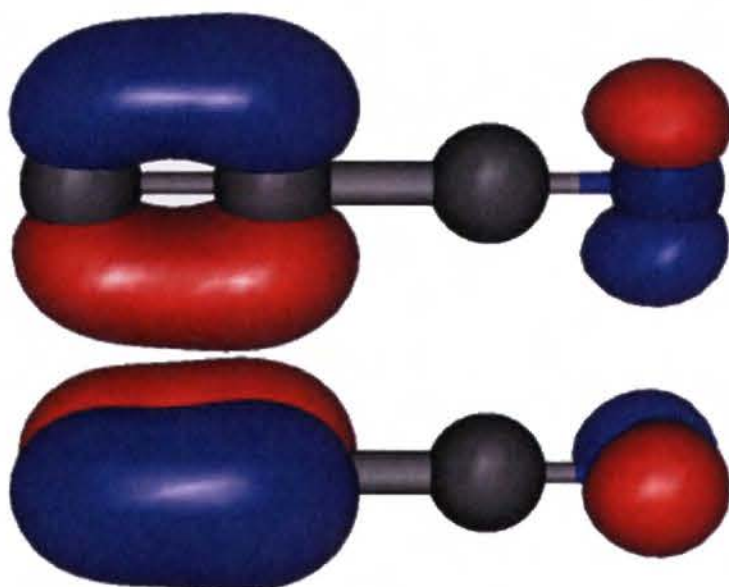
Tablica 5.57. Wyniki obliczeń stanów elektronowych C₅N⁻. Podano wartości energii przejść wertykalnych T_v obliczone metodą CC3/cc-pVTZ, energie przejść (0 → 0) T_0 obliczone metodą CC3/cc-pVTZ+CASSCF(4660/18)/cc-pVTZ, siły oscylatora dla przejść wertykalnych f_v (CC2/cc-pVTZ), wartości momentów dipolowych obliczonych z zachowaniem parametrów geometrycznych stanu podstawowego μ_v (CC2/cc-pVTZ).

stan	T_v [eV]	T_0 [eV]	f_v	μ_v	μ_e
$A^1\Sigma^-$	3.64	3.19	0.00	1.93	1.23
$B^1\Delta$	3.75	3.33	0.00	2.36	2.01
$C^1\Pi$	4.49	—	0.01	-4.14	—

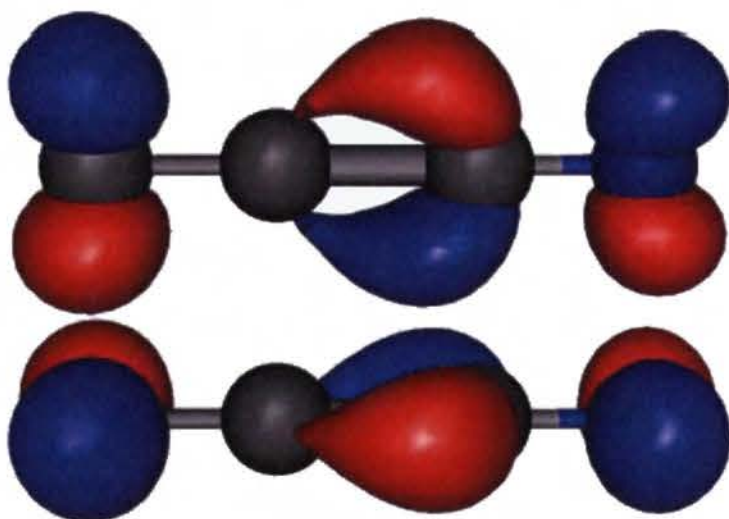
Stany elektronowe C₃N⁻ i C₅N⁻ mają bardzo podobną naturę. Orbitale molekularne anionu C₃N⁻ przedstawiłem na Rys. 5.34 – 5.36. W ujęciu teorii orbitali



Rysunek 5.34. Najwyżej energetyczny obsadzony orbital o symetrii σ w anionie C_3N^- . Odpowiada on wolnej parze elektronowej zlokalizowanej na atomie węgla.



Rysunek 5.35. Najwyżej energetyczne obsadzone orbitale o symetrii π w anionie C_3N^- . Są to orbitale wiążące odpowiadające wiązaniu potrójnemu $C\equiv C$.



Rysunek 5.36. Najniżej energetyczne nieobsadzone orbitale w anionie C_3N^- . Są to antywiązące orbitale o symetrii π .


molekularnych, przejścia ze stanu $X^1\Sigma^+$ do stanów: $A^1\Sigma^-$, $B^1\Delta$ i $a^3\Sigma^+$ są typu $\pi \rightarrow \pi^*$. Z kolei przejście $X^1\Sigma^+ \rightarrow C^1\Pi$ jest typu $n \rightarrow \pi^*$ i jest to najniżej leżące przejście elektronowe, w którym uczestniczy wolna para elektronowa na atomie węgla. Energia jej orbitalu jest zbliżona (± 0.05 eV) do energii obsadzonych orbitali π . W związku z tym możemy mówić o quasi-degeneracji. Powoduje to stabilizację stanu podstawowego anionu, w wyniku czego energie wzbudzenia są tylko nieznacznie niższe od energii wzbudzenia cząsteczek HC_3N i HC_5N .

Tab. 5.56 i 5.57 podają wybrane parametry dla omawianych anionów. Widać wyraźnie, że energie wzbudzenia C_5N^- są około 1.5 eV niższe od energii wzbudzenia analogicznych stanów w C_3N^- . Są to jednak wartości zbyt duże, aby któryś z tych anionów mógł być odpowiedzialny za rozmyte linie międzygwiazdowe. Jeżeli trend byłby zachowany, odpowiednią energię mógłby mieć kolejny z anionów: C_7N^- . Jednak przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^-$ oraz $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Delta^-$ są wzbronione i nie należy się spodziewać, aby mogły być łatwo obserwowane przez spektroskopię elektronową.

Anion C_3N^- w pierwszym i drugim singletowym stanie wzbudzonym oraz w pierwszym trypletowym stanie wzbudzonym jest liniowy, w przeciwieństwie do izoelektronowego HC_3N . Również anion C_5N^- jest liniowy we wszystkich analizowanych singletowych stanach elektronowych: $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^-$, $B^1\Delta$. Wyróżnia się z tego pierwszy stan trypletowy a^3A' . Odpowiednie parametry geometryczne przedstawiłem na Rys. 5.37 – 5.39. Dla stanu podstawowego podałem również wyniki najdokładniejszych obecnie obliczeń. Parametry geometryczne pochodzące z CAS-SCF są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych przez Botschwinę i Ostwalda w obliczeniach CCSD(T) z bazą aug-cc-pV5Z (C_3N^-) lub aug-cc-pVQZ (C_5N^-). Można więc oczekiwać, że również obliczenia dla stanów wzbudzonych są wystarczająco dokładne. W stanach wzbudzonych widać wyraźny wzrost długości wiązań wielokrotnych i zmniejszenie długości wiązań pojedynczych. Świadczy to o większej, w porównaniu ze stanem podstawowym, delokalizacji elektronów w stanach wzbudzonych. Wniosek ten potwierdza również znaczny spadek częstotliwości drgań rozciągających wiązań wielokrotnych i wzrost częstotliwości drgań rozciągającego wiązanie pojedyncze (Tab. 5.58 i 5.59).


Anion C_3N^- został zaobserwowany eksperymentalnie poprzez fosforescencję [125]. Aby potwierdzić tę identyfikację wykonałem obliczenia CIS⁴ i BCCSD(T) w bazie cc-pVTZ. Na podstawie obliczeń metodą CIS oszacowałem wartość ZPE w stanie

⁴Wyniki obliczeń CIS nie są zamieszczone w tej rozprawie. Dokładniejszych, ale jakościowo zgodnych wartości, dostarczają zaprezentowane tutaj obliczenia CASSCF, wykonane już po opublikowaniu [125].



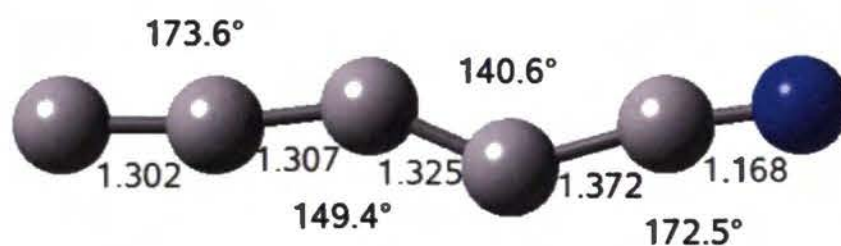
X $^1\Sigma^+$ CCSD(T)	(1.2513)	(1.3678)	(1.1708)
CASSCF	1.248	1.372	1.176
A $^1\Sigma^-$ CASSCF	1.347	1.311	1.233
B $^1\Delta$ CASSCF	1.345	1.315	1.231
a $^3\Sigma^+$ CASSCF	1.358	1.310	1.228
BCCSD(T)	1.360	1.316	1.232
b $^3\Delta$ CASSCF	1.353	1.310	1.229

Rysunek 5.37. Parametry geometryczne anionu C_3N^- w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych. Dla wszystkich stanów podano wyniki obliczeń CASSCF(14,5 4 4 0)/cc-pVTZ. Dla pierwszego stanu trypletowego podano również wynik obliczeń BCCSD(T)/cc-pVTZ. Dodatkowo, dla stanu podstawowego, podano wyniki obliczeń CCSD(T)/aug-cc-pV5Z [124].



X $^1\Sigma^+$ CCSD(T)	1.2620	1.3503	1.2343	1.3620	1.1729
CASSCF	1.253	1.352	1.223	1.367	1.173
A $^1\Sigma^-$ CASSCF	1.314	1.294	1.288	1.323	1.201
B $^1\Delta$ CASSCF	1.313	1.298	1.286	1.325	1.201

Rysunek 5.38. Parametry geometryczne anionu C_5N^- w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych. Dla wszystkich stanów podano wyniki obliczeń CASSCF(18,4 6 6 0)/cc-pVTZ. Dodatkowo dla stanu podstawowego podano wyniki obliczeń CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [126].



Rysunek 5.39. Parametry geometryczne stanu trypletowego a^3A' anionu C_5N^- obliczone CASSCF(14,8 6)/cc-pVTZ.

Tablica 5.58. Harmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych C_3N^- obliczone CAS-SCF(14,5 4 4 0/). W nawiasach podano wynik najdokładniejszych (opublikowanych dotychczas) obliczeń dla stanu podstawowego [124].

stan	$\sigma\nu_1$	$\sigma\nu_2$	$\sigma\nu_3$	$\pi\nu_4$	$\pi\nu_5$
$X^1\Sigma^+$	2244 (2210.3)	1957 (1964.8)	874 (875.6)	554 (532.8)	228 (203.0)
$A^1\Sigma^-$	1946	1400	874	437	254
$B^1\Delta$	1981	1437	877	423	206
$a^3\Sigma^+$	2003	1404	878	396	162
$b^3\Delta$	2021	1460	894	413	193

Tablica 5.59. Harmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych C_5N^- obliczone CAS-SCF(18,4 6 6 0)/cc-pVTZ. W nawiasach podano wynik najdokładniejszych (opublikowanych dotychczas) obliczeń dla stanu podstawowego [126].

stan	$\sigma\nu_1$	$\sigma\nu_2$	$\sigma\nu_3$	$\sigma\nu_4$	$\sigma\nu_5$	$\pi\nu_6$	$\pi\nu_7$	$\pi\nu_8$	$\pi\nu_9$
$X^1\Sigma^+$	2309 (2235.5)	2208 (2155.8)	2028 (1951.1)	1199 (1179.1)	632 (619.6)	512 (503.0)	477 (493.7)	213 (227.4)	36 (96.5)
$A^1\Sigma^-$	2081	1941	1720	1229	646	475	426	230	77
$B^1\Delta$	2072	1939	1732	1226	645	482	423	233	83

Tablica 5.60. Wynik obliczeń dla stanów trypletowych anionów C_3N^- i C_5N^- . Podano radiacyjne czasy życia (τ_v), równowagowe wartości momentów dipolowych (μ_e) oraz energie przejść $0 \rightarrow 0$ (T_0) dla C_3N^- i C_5N^- obliczone odpowiednio metodą CASSCF(14,5 4 4 0) i CASSCF(16,8 6) w bazie cc-pVTZ. Dla C_3N^- podano w nawiasach wartości energii przejść $0 \rightarrow 0$ obliczone metodą mieszaną CC3+CASSCF(5440/14)/cc-pVTZ.

		T_0 [eV]	τ_v [s]	μ_e [D]
C_3N^-	$a^3\Sigma^+$	3.02 (3.53)	0.90	3.30
	$b^3\Delta$	3.86 (4.19)	0.85	2.61
C_5N^-	$a A'$	3.19	7.7	4.91

podstawowym i stanie wzbudzonym. Ponieważ cząsteczka w każdym z analizowanych stanów jest liniowa w obliczeniach BCCSD(T) ograniczyłem się do optymalizacji długości wiązań. Pozwoliło to ocenić energię przejścia $0 \rightarrow 0$. Wartość wynikająca z obliczeń BCCSD(T)+CIS, 3.61 eV,⁵ bardzo dobrze zgodziła się z wartością eksperymentalną: 3.58 eV. Dodatkowego potwierdzenia poprawności identyfikacji C_3N^- dostarczają późniejsze obliczenia radiacyjnych czasów życia. Oszacowany w matrycy kryptonowej czas życia fosforescencji wynosi około 0.5 s i jest porównywalny z wartością teoretyczną: 0.9 s (Tab. 5.60). Dla anionu C_5N^- czas życia fosforescencji jest o prawie rząd wielkości dłuższy i wynosi 7.8 s. Zapewne z tego powodu, detekcja fosforescencji C_5N^- nie jest dotąd zrealizowana.

⁵Korekty związane z ZPE, pochodzące z obliczeń CASSCF i CIS, wynoszą odpowiednio -0.068 i -0.116 eV.

Rozdział 6

Co dalej?

6.1 Związki o znaczeniu astrochemicznym zawierające magnez

6.1.1 Dlaczego związki metaloorganiczne

Omawiane w Rozdz. 5 cząsteczki składały się z węgla, azotu, tlenu i wodoru. Nie są to jedyne pierwiastki wstępujące w przestrzeni międzygwiazdowej (Tab. 1.1). Do pierwiastków tych należy również magnez. Według obecnych szacunków występuje on około 70 razy rzadziej niż azot i 130 razy rzadziej niż węgiel, jest jednak najbardziej rozpowszechnionym metalem w przestrzeni międzygwiazdowej. Obecność kationów metali w obłokach międzygwiazdowych jest dobrze udokumentowana. W roku 2006 odkryto pierwsze aniony w tym środowisku [15]. Naturalnym wydaje się, że dodatnio naładowane kationy metali mogą reagować z anionami, przynajmniej na powierzchni pyłów międzygwiazdowych.

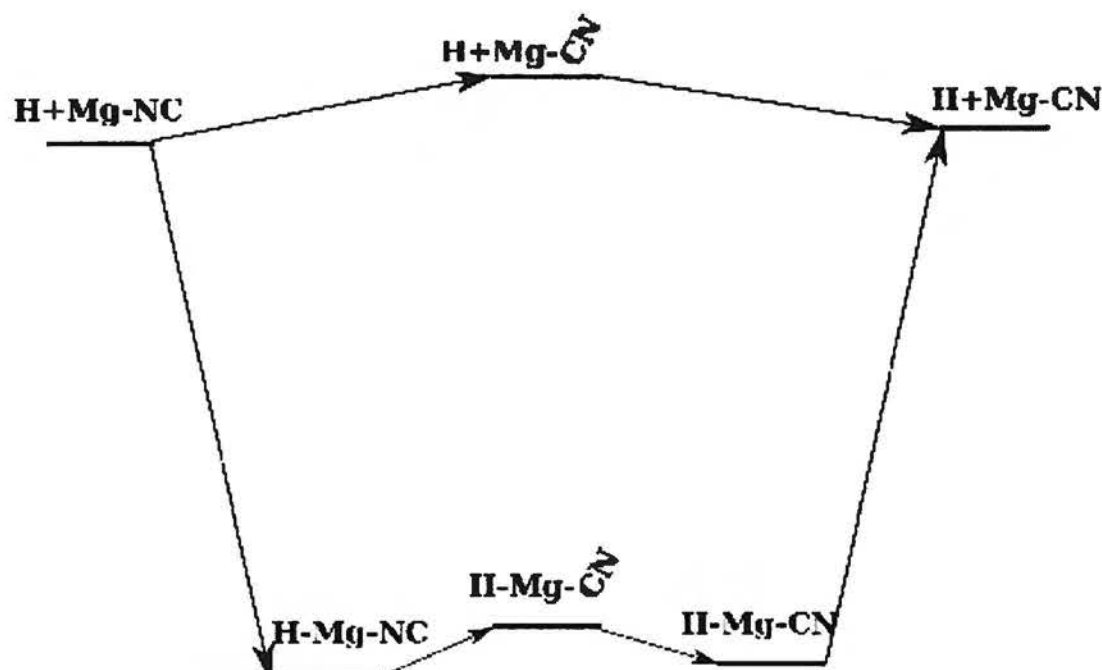
Dotychczas jednak nie odkryto w przestrzeni międzygwiazdowej wielu cząsteczek zawierających metale. Są to: NaCN, MgCN, MgNC, i AlNC wykryte radiospektroskopowo, w otoczce gwiazdy IRC +10 216 (tej samej, wokół której znaleziono anion C_3N^-).

Spektroskopia możliwych połączeń magnezu i wapnia z prostymi grupami organicznymi jak C_3N lub C_4H nie jest jednak znana. W literaturze istnieją nieliczne rozważania teoretyczne [22, 23] na temat związków typu NaC_3N , MgC_3N , CaC_3N lub AlC_3N będących formalnie solami jednododatnich kationów i reszty kwasowej C_3N^- (MgC_3N i CaC_3N są rodnikami) oraz na temat reakcji cyjanoacetyleny z kationami Na^+ i Mg^+ . Ciekawe i potrzebne wydaje mi się dokładniejsze zbadanie tych

cząstek — teoretyczne i eksperymentalne. Jak wykazałem w poprzednich rozdziałach zastosowanie metod teoretycznych jest cennym i wiarygodnym źródłem danych na tematy struktury i spektroskopii prostych molekuł. W tym miejscu przedstawiam moje pierwsze wyniki teoretyczne dla związków zawierających magnez, będące zapowiedzią planowanych badań, również doświadczalnych.

6.1.2 Obliczenia dla HMgNC i HMgCN


HMgNC i HMgCN są cząsteczkami stosunkowo prostymi lecz dotychczas nie zostały odkryte, ani nie były analizowane teoretycznie. Wykonałem dla nich obliczenia *ab initio*. Podstawowym celem było dokładne przewidzenie parametrów spektroskopowych, oraz względnej trwałości obu izomerów, a także zaproponowanie potencjalnej ścieżki reakcji prowadzącej do ich powstawania w przestrzeni międzygwiazdowej.



Rysunek 6.1. Schematyczna ścieżka reakcji powstawania oraz izomeryzacji HMgNC i HMgCN.


Zgodnie z obliczeniami CCSD/cc-pVTZ, HMgNC jest trwalszym z dwóch izomerów. Różnica energii jest jednak mała, zaledwie 1.5 kcal/mol. Stan przejściowy reakcji $\text{HMgNC} \rightarrow \text{HMgCN}$ ma energię 6.5 kcal/mol, co odpowiada temperaturze około 3300 K. HMgNC lub HMgCN mogą powstawać w wyniku reakcji wodoru z MgNC lub MgCN (cząsteczki te zostały już odkryte w przestrzeni międzygwiazdowej). Według obliczeń CCSD/cc-pVTZ, reakcja taka powinna zachodzić bez bariery energetycznej (Rys. 6.1).

W kolejnym kroku wykonałem obliczenia CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Ich celem było możliwie najdokładniejsze przewidzenie parametrów spektroskopowych. Istnieje niewiele danych eksperymentalnych na temat prostych związków metaloorganicznych, co uniemożliwiło ocenę dokładności obliczeń. Aby wyeliminować możliwie najwięcej źródeł błędów, w trakcie optymalizacji parametrów geometrycznych uwzględniłem wpływ niektórych efektów relatywistycznych. Rys. 6.2 i 6.3 przedstawiają przewidziane parametry geometryczne dla badanych związków. Widać, że uwzględnienie efektów relatywistycznych (MVD2) zauważalnie wpłynęło na długości wiązań H-Mg, Mg-C i Mg-N. Na podstawie oszacowanych długości wiązań wyznaczyłem wartości równowagowych stałych rotacyjnych kilku izotopomerów (Tab. 6.1).



CC2/aug-cc-pVTZ	1.678	1.923	1.178
CCSD/cc-pVTZ	1.692	1.927	1.177
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	1.668	1.915	1.179
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+MVD2	1.667	1.914	1.179

Rysunek 6.2. Parametry geometryczne HMgCN uzyskane różnymi metodami obliczeniowymi. Długości wiązań podano w Å.



CC2/aug-cc-pVTZ	1.681	2.044	1.166
CCSD/cc-pVTZ	1.693	2.061	1.163
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	1.672	2.044	1.166
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+MVD2	1.671	2.043	1.166

Rysunek 6.3. Parametry geometryczne HMgCN uzyskane różnymi metodami obliczeniowymi. Długości wiązań podano w Å.

Anharmoniczne obliczenia metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ pozwoliły przewidzieć częstotliwości oscylacyjne wraz z intensywnościami modów kombinacyjnych i stałymi sprzężenia rotacji z oscylacjami. W Tab. 6.3 i 6.4 podałem wartości stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami oraz ich poszczególne składowe. Wartości te można wykorzystać do oceny stałych podwojenia typu l oraz stałych rotacyjnych w dowolnym stanie oscylacyjnym. Na podstawie obliczonych stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami (Tab. 6.3 i 6.4) i równowagowych stałych rotacyjnych (Tab. 6.1) wyznaczyłem stałe rotacyjne w podstawowym stanie oscylacyjnym. Wynoszą one 5448.5 i 4733.6 MHz, odpowiednio dla HMgNC i HMgCN. W Tab. 6.5 podałem anharmoniczne częstotliwości drgań modów podstawowych i najsilniejszych modów

Tablica 6.1. Równowagowe stałe rotacyjne (MHz) obliczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+MVD2 dla różnych izotopomerów HMgCN i HMgNC. W nawiasach podano względną obfitość poszczególnych izotopów magnezu.

	HMgNC	HMgCN
^{24}Mg (79%)	5440.1	4723.0
^{25}Mg (10%)	5355.9	4647.8
^{26}Mg (11%)	5277.5	4577.9

Tablica 6.2. Stałe rotacyjne (MHz) oraz elektryczny moment dipolowy (D) HMgCN i HMgNC obliczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Stała	jednostka	HMgNC	HMgCN
$B_0 - B_e$	MHz	-8.4	-10.6
D_J	MHz	0.0018	0.0023
D_{JK}	MHz	-0.0036	-0.0046
μ	D	3.46	3.49

Tablica 6.3. Częstotliwości oscylacyjne HMgNC w przybliżeniu harmonicznym i stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (całkowite i rozdzielone na składowe), obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

	ω_i [cm^{-1}]	α_i [MHz]			
		Coriolis	harmoniczna	anharmoniczna	całkowite
$\pi \omega_5$	174.5	11.9	0	-41.9	-30.1
$\pi \omega_4$	422.9	7.2	0	-2.7	4.5
$\sigma \omega_3$	531.4	-2.4	-10.0	31.8	19.4
$\sigma \omega_2$	1804.8	-3.4	-0.1	13.7	10.0
$\sigma \omega_1$	2121.7	-2.6	-0.2	26.6	23.8

kombinacyjnych. Dla każdej z cząsteczek najintensywniejszy w widmie IR powinien być mod ν_4 , odpowiadający drganiu zginającemu H-Mg-. W obu izomerach intensywny jest mod ν_2 odpowiadający drganiu rozciągającemu H-Mg. Dla HMgNC pojawia się jeszcze intensywne pasmo ν_1 odpowiadające drganiu rozciągającemu $\text{C}\equiv\text{N}$. Wśród modów kombinacyjnych najsilniejsze są pasma $2\nu_2$ i $2\nu_4$.

Tablica 6.4. Częstotliwości oscylacyjne HMgCN w przybliżeniu harmonicznym i stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (całkowite i rozdzielone na składowe), obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

	ω_i [cm^{-1}]	α_i [MHz]			
		Coriolis	harmoniczna	anharmoniczna	całkowite
$\pi \omega_5$	168.4	9.2	0	-39.8	-30.6
$\pi \omega_4$	371.3	5.7	0	-3.6	2.1
$\sigma \omega_3$	489.7	-1.6	-8.3	33.7	23.5
$\sigma \omega_2$	1747.6	-2.6	-0.1	8.3	5.6
$\sigma \omega_1$	2199.2	-1.9	-0.1	23.8	21.8

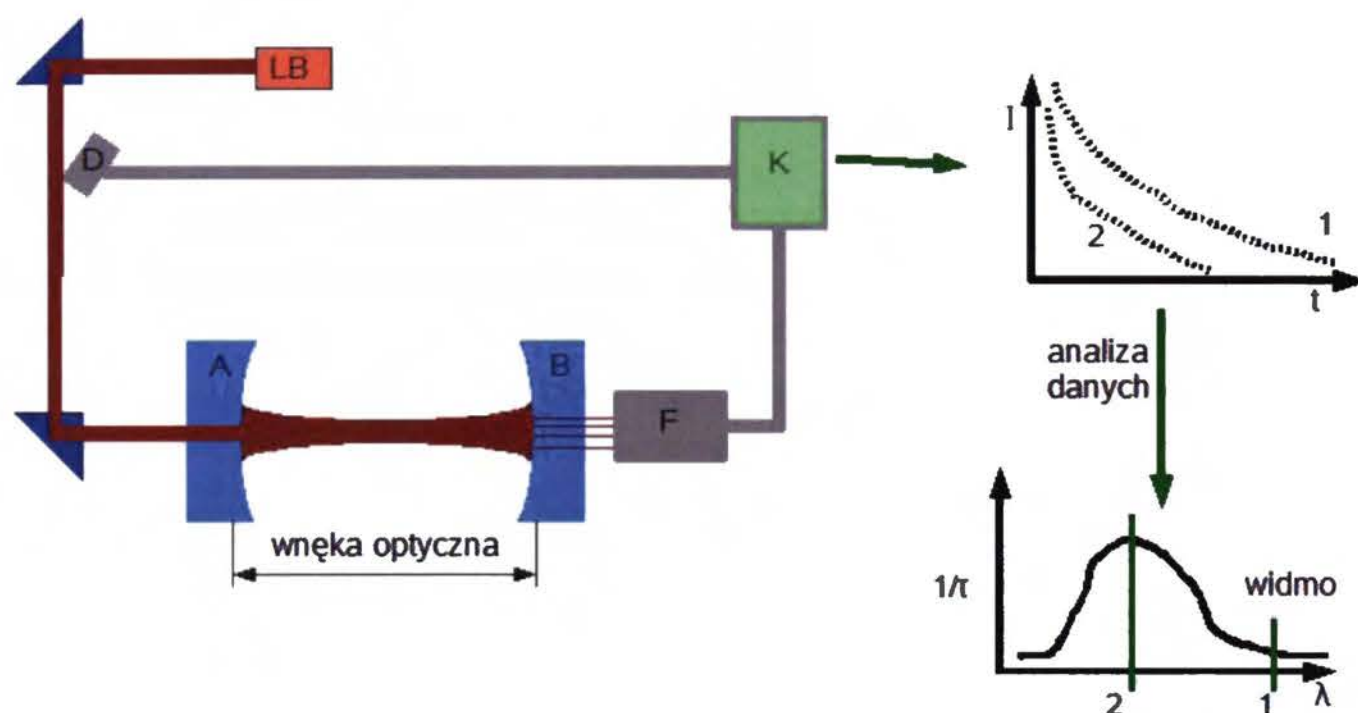
Tablica 6.5. Częstotliwości drgań modów podstawowych i najważniejszych kombinacyjnych wraz z intensywnościami, obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

mod	HMgNC		HMgCN	
	ν [cm^{-1}]	I_{IR} [km/mol]	ν [cm^{-1}]	I_{IR} [km/mol]
ν_5	153	9	170	6
ν_4	399	310	374	308
ν_3	538	79	496	65
ν_2	1713	146	1687	157
ν_1	2097	210	2173	30
$2\nu_5$	293	1	336	2
$2\nu_4$	790	4	753	5
$\nu_5 + \nu_1$	2248	1	2341	0
$\nu_1 + \nu_3$	2636	1	2547	0
$2\nu_2$	3354	2	3318	3
$2\nu_1$	4179	1	4321	0

6.2 Spektroskopia strat we wnęce, CRDS

6.2.1 Podstawy metody CRDS, zestaw eksperymentalny

Dużą niedogodnością pomiarów wykonywanych w matrycy argonowej jest problem z bezpośrednim porównaniem widm laboratoryjnych oraz pochodzących z ośrodka międzygwiazdowego. Aby porównanie takie umożliwić, potrzebne są pomiary w fazie gazowej. Stosowanie zwykłej spektroskopii absorpcyjnej wymaga jednak znacznych ilości badanej substancji, która, w przypadku wielu cząsteczek astrochemicznych, syntetyzowana jest często w ilościach śladowych. Rozwiązaniem jest spektroskopia strat we wnęce (ang. *cavity ring-down spectroscopy*, CRDS). Tech-



Rysunek 6.4. Zestaw doświadczalny do pomiarów CRDS. LB – przestrajalny laser barwnikowy, D – fotodioda, A,B – zwierciadła, F – fotopowielacz, K – komputer z kartą pomiarową.

nika CRDS została po raz pierwszy wykorzystana w 1988 [137]. Od tego czasu stosowano ją z powodzeniem do mierzenia widm elektronowych [138] oraz nadtonów oscylacyjnych [139, 140]. W trakcie pobytu w Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (Francja) uczestniczyłem w budowie przyrządu do pomiarów CRDS. Zasadniczą część układu stanowi wnęka optyczna, zbudowana z dwóch lekko wklęsłych zwierciadeł (A,B) o współczynniku odbicia nie gorszym niż 99.998%. Układ eksperymentalny przygotowany we współpracy z dr Stéphanem Douin przedstawiłem na Rys. 6.4. Jako źródło promieniowania wykorzystałem przestrajalny laser barwnikowy (LB) pompowany laserem ekscimerowym, pracujący z częstotliwością około 50 Hz.

Z lasera światło jest kierowane poprzez zwierciadło A (korzystając z jego przepuszczalności rzędu $10^{-3}\%$) do wnęki optycznej. Po przeciwnej stronie wnęki znajduje się fotopowielacz, rejestrujący intensywność promieniowania wydostającego się poprzez zwierciadło B. Fotopowielacz połączony jest z komputerem wyposażonym w kartę oscyloskopową. W każdym impulsie lasera mierzona jest intensywność przechodzącego promieniowania w funkcji czasu. Pomiar wyzwalany jest pojawieniem się impulsu z fotodiody. Dopasowywanie funkcji eksponencjalnej do sygnału z fotopowielacza pozwala wyznaczyć czas zaniku sygnału. We wnęce pozbawionej wszelkich substancji absorbujących wynosi:

$$\tau_0 = \frac{L}{c} \frac{1}{1 - R} \quad (6.1)$$

gdzie L to odległość między zwierciadłami, c – prędkość światła we wnęce optycznej, R – współczynnik odbicia dla zwierciadeł. Po wprowadzeniu substancji absorbującej, czas zaniku sygnału opisuje wzór:

$$\tau_1 = \frac{L}{c} \frac{1}{1 - R + \alpha L} \quad (6.2)$$

gdzie α to współczynnik absorpcji znajdującej się we wnęce rezonansowej, czyli wielkość poszukiwana. Wynosi on

$$\alpha = c \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (6.3)$$

Związany z molowym współczynnikiem absorpcji ϵ oraz molowym stężeniem badanej substancji c_{mol} równaniem:

$$\alpha = \frac{c_{mol} \epsilon}{\log e} \quad (6.4)$$

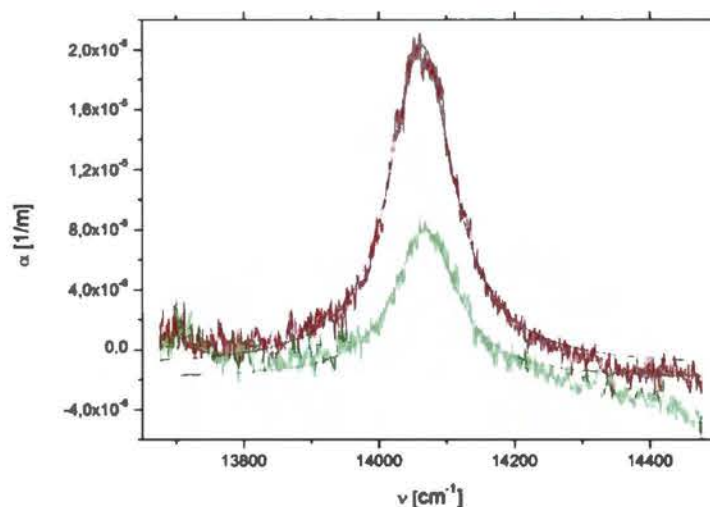
6.2.2 Procedura eksperymentalna

Zwierciadła A i B Rys. 6.4 domykają szklaną kuwetę o długości około 50 cm. Pośrodku kuwety wprowadzane są w sposób ciągły pary badanego związku. Na zwierciadła kierowany jest strumień gazu szlachetnego. Pomiar odbywa się przy stałym ciśnieniu w aparaturze, w przepływie gazu. Chroni to zwierciadła przed adsorpcją wprowadzanej substancji.

6.2.3 Testowe pomiary i wnioski

Pierwsze pomiary wykonałem dla nadtonu benzenu $5\nu_1$ z użyciem zwierciadeł pracujących w zakresie 690 – 730 nm. Sygnał CRDS w pobliżu 710 nm wynosił

35 μs dla pustej kuwety. Widmo zmierzone dla dwóch ciśnień benzenu 2 i 4.5 mbara, zostało przedstawione na Rys. 6.5. Liczba falowa odpowiadająca maksimum pasma wynosi $14064 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$. Błąd pomiaru częstotliwości będzie zdecydowanie zmniejszony po ulepszeniu synchronizacji układu przestrajania lasera z systemem naboru danych. Szerokość połówkowa pasma to $111 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ natomiast oszacowana siła oscylatora wynosi $(4 \pm 1) \cdot 10^{-10}$. Wartości te zgadzają się z danymi pochodzącymi z pomiarów fotoakustycznych [141] (Tab. 6.6). Stosunek sygnału do szumu jest rzędu 10:1 i mógłby być polepszony poprzez zwiększenie ciśnienia benzenu.



Rysunek 6.5. Pasma nadtonu $5\nu_1$ benzenu w czerwonym zakresie widma zmierzone metodą CRDS dla ciśnień benzenu 2 oraz 4.5 mbar. Przedstawiono dopasowanie pasm funkcją Lorentza.

Tablica 6.6. Porównanie położenia ν_0 , szerokości połówkowej w i siły oscylatora f dla pasma $5\nu_1$ w benzenie z obecnych pomiarów CRDS i pomiarów widm fotoakustycznych (PA) [141].

	ν_0 cm^{-1}	w cm^{-1}	f
PA [141]	14072	111	$4.1 \cdot 10^{-10}$
CRDS	14064	111	$4 \cdot 10^{-10}$

Uruchomioną aparaturę CRDS planuję wykorzystać w 2011 roku do pomiarów absolutnych intensywności nadtonów oscylacyjnych cyjanoacetylenów: HC_3N , C_4N_2 , HC_5N . Wyniki tych doświadczeń mogą być istotne dla spektroskopii niektórych atmosfer obiektów Układu Słonecznego, w szczególności atmosfery Tytana. W dalszej kolejności planowane są próby wykorzystania techniki CRDS do rejestrowania widm

produktów fotolizy cyjanoacetylenów w fazie gazowej – zarówno w widzialnym, jak i w podczerwonym zakresie widma.

Rozdział 7

Podsumowanie i wnioski

Wszystkie założone cele pracy udało mi się zrealizować. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w 10 publikacjach, a kolejne prace przygotowywane są do druku. Poniżej podsumowuję najważniejsze rezultaty.

1. Wykonane zostały obliczenia częstotliwości oscylacyjnych i stałych rotacyjnych dla podstawowych stanów elektronowych: OC_2NH , OC_3N , anionów C_3N^- , C_5N^- oraz izomerów HC_3N , HC_5N . Dzięki temu możliwe były identyfikacje produktów fotolizy HC_3N i HC_5N . Wysoka jakość wyników obliczeń wykonywanych umiarkowanie kosztowną metodą pozwoli na zastosowanie w przyszłości tej samej procedury do wielu innych związków.
2. Zaproponowałem „nowe” cząsteczki (HMgNC , HMgCN , OC_3N , OC_2NH , izomery HC_5N , C_4H_2^+) o potencjalnym znaczeniu astrochemicznym. Większość z nich nie była wcześniej badana.
3. W wyniku obliczeń dla elektronowych stanów wzbudzonych wskazałem, że zaobserwowana już w przestrzeni międzygwiazdowej imina C_3NH może być odpowiedzialna za rozmyte linie międzygwiazdowe. Wymaga to weryfikacji poprzez obserwację widma laboratoryjnego.
4. Podałem wartości radiacyjnych czasów życia stanów trypletowych izomerów HC_3N i HC_5N oraz anionów C_3N^- i C_5N^- .
5. Podałem przewidywania wartości parametrów geometrycznych, częstotliwości oscylacyjnych w przybliżeniu harmonicznym i elektrycznych momentów dipolowych dla anionów C_3N^- i C_5N^- , izomerów HC_3N oraz izomerów HC_5N w elektronowych stanach wzbudzonych.

6. Zidentyfikowałem, na podstawie widma absorpcji IR, izomer cyjanoacetyleny HCNC₂ wśród produktów fotolizy HC₃N w matrycy argonowej. Podałem wstępną identyfikację OC₃N oraz wyjaśniłem część wątpliwości związanych z wykryciem C₃N⁻ w matrycy argonowej.

Dodatek A

Obliczenia DFT dla 15 izomerów HC₅N

Dla każdego izomeru podano częstotliwości oscylacyjne i intensywności w podczerwieni w przybliżeniu harmonicznym. Częstotliwości były skalowane przez czynnik 0.96. Przedstawione dane, będące wynikiem obliczeń B3LYP/6-311++G**, są zdecydowanie mniej dokładne niż prezentowane w głównej części Rozprawy, lecz obejmują one większą grupę związków. Cząsteczki zostały ponumerowane zgodnie z Rys. 5.8.

Tablica A.1. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HC₅N (1): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	σ	3330	125
ν_2	σ	2263	104
ν_3	σ	2193	1
ν_4	σ	2057	0
ν_5	σ	1155	1
ν_6	π	665	46
ν_7	σ	603	0
ν_8	π	590	3
ν_9	π	497	0
ν_{10}	π	274	8
ν_{11}	π	110	0

Tablica A.2. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HC₄NC (**2**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		HC ₄ NC		HC ₄ N ¹³ C	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	σ	3333	124	3333	124
ν_2	σ	2253	12	2253	10
ν_3	σ	2119	75	2112	54
ν_4	σ	2005	141	1980	159
ν_5	σ	1196	4	1188	3
ν_6	π	652	100	651	100
ν_7	σ	623	0	616	0
ν_8	π	523	1	522	1
ν_9	π	428	2	427	2
ν_{10}	π	252	8	249	8
ν_{11}	π	115	0	113	0

Tablica A.3. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej C₂(H)C₃N (**3**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		C ₂ (H)C ₃ N		C ₂ (H)C ₂ ¹³ CN	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	A'	2848	49	2848	
ν_2	A'	2284	102	2260	
ν_3	A'	2167	3	2137	
ν_4	A'	1671	89	1671	
ν_5	A'	1143	2	1142	
ν_6	A'	940	1	939	
ν_7	A'	630	3	625	
ν_8	A''	610	14	610	
ν_9	A'	544	1	534	
ν_{10}	A''	529	0	518	
ν_{11}	A'	369	11	366	
ν_{12}	A''	343	10	341	
ν_{13}	A'	172	7	171	
ν_{14}	A''	139	0	139	
ν_{15}	A'	81	15	81	

Tablica A.4. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej $C_3(H)CN$ (4): częstotliwości harmoniczne (cm^{-1} , skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		$C_3(H)CN$		$C_3(H)^{13}CN$	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	A'	3006	39	3006	39
ν_1	A'	2240	6	2187	3
ν_1	A'	2081	1000	2080	1000
ν_1	A'	1653	13	1652	13
ν_1	A'	1231	2	1230	2
ν_1	A'	1011	1	1009	1
ν_1	A'	854	2	853	1
ν_1	A'	683	31	680	31
ν_1	A'	579	0	573	0
ν_1	A'	478	0	477	0
ν_1	A'	395	1	387	1
ν_1	A'	376	0	368	0
ν_1	A'	194	2	194	2
ν_1	A'	188	0	188	0
ν_1	A'	90	12	90	12

Tablica A.5. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej $HC_3(C)CN$ (5): częstotliwości harmoniczne (cm^{-1} , skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		$HC_3(C)CN$		$HC_3(C)^{13}CN$	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	A'	3327	83	3327	83
ν_2	A'	2258	15	2204	14
ν_3	A'	2086	16	2086	16
ν_4	A'	1581	31	1581	31
ν_5	A'	1108	3	1107	3
ν_6	A'	737	31	737	31
ν_7	A'	707	3	703	3
ν_8	A''	589	46	587	51
ν_9	A''	559	13	554	8
ν_{10}	A'	534	2	523	2
ν_{11}	A''	367	10	363	10
ν_{12}	A'	331	17	328	16
ν_{13}	A''	202	3	201	3
ν_{14}	A'	139	4	139	4
ν_{15}	A'	84	1	84	1

Tablica A.6. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej C₅NH (**6**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		C ₅ NH		C ₄ ¹³ CNH	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	A'	3512	467	3512	461
ν_1	A'	2204	3945	2181	4092
ν_1	A'	2114	343	2091	18
ν_1	A'	1829	498	1818	571
ν_1	A'	1241	4	1241	3
ν_1	A'	642	28	638	22
ν_1	A'	595	6	592	6
ν_1	A'	593	439	586	385
ν_1	A'	569	159	571	244
ν_1	A'	519	3	513	2
ν_1	A'	479	187	473	159
ν_1	A'	222	4	223	4
ν_1	A'	216	8	216	8
ν_1	A'	96	5	97	4
ν_1	A'	92	2	93	1

Tablica A.7. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HC₂NC₃ (**7**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		HC ₂ NC ₃		HC ¹³ CNC ₃		HC ₂ N ¹³ CC ₂	
		ν	I_{IR}	ν	I_{IR}	ν	I_{IR}
ν_1	σ	3338	164	3337	162	3338	165
ν_1	σ	2256	1994	2252	2098	2218	1638
ν_1	σ	2150	210	2105	113	2141	537
ν_1	σ	1914	277	1909	269	1911	230
ν_1	σ	1202	0	1201	0	1190	0
ν_1	σ	663	2	659	2	663	4
ν_1	π	619	99	619	99	619	100
ν_1	π	504	32	503	31	491	29
ν_1	π	412	0	401	0	412	0
ν_1	π	196	11	195	11	195	11
ν_1	π	84	2	84	2	83	2

Tablica A.8. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HC₃NC₂ (**8**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	σ	3324	192
ν_1	σ	2236	535
ν_1	σ	2092	396
ν_1	σ	1926	681
ν_1	σ	1178	8
ν_1	σ	653	2
ν_1	π	650	46
ν_1	π	488	0
ν_1	π	414	6
ν_1	π	232	3
ν_1	π	105	3

Tablica A.9. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej C₄(H)NC (**9**): częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	A'	3026	32
ν_1	A'	2091	625
ν_1	A'	2073	334
ν_1	A'	1643	67
ν_1	A'	1263	4
ν_1	A'	1054	7
ν_1	A'	862	4
ν_1	A''	699	20
ν_1	A'	575	1
ν_1	A''	460	0
ν_1	A'	318	0
ν_1	A''	289	2
ν_1	A''	190	0
ν_1	A'	187	2
ν_1	A'	92	10

Tablica A.10. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej C₂(H)C₂NC (**10**):
 częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	A'	2783	51
ν_1	A'	2273	17
ν_1	A'	2047	222
ν_1	A'	1709	58
ν_1	A'	1174	2
ν_1	A'	915	1
ν_1	A'	633	8
ν_1	A''	577	11
ν_1	A'	467	1
ν_1	A''	446	1
ν_1	A'	312	8
ν_1	A''	295	5
ν_1	A'	163	8
ν_1	A''	143	0
ν_1	A'	63	22

Tablica A.11. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej izomeru cyklicznego (**11**): częstotliwości harmoniczne (cm^{-1} , skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm^{-1}	km/mol
ν_1	A'	3160	30
ν_1	A'	2237	21
ν_1	A'	1833	10
ν_1	A'	1581	156
ν_1	A'	980	3
ν_1	A'	883	4
ν_1	A'	835	14
ν_1	A''	753	21
ν_1	A'	591	2
ν_1	A''	504	4
ν_1	A'	502	4
ν_1	A''	355	4
ν_1	A'	241	1
ν_1	A''	203	0
ν_1	A'	115	14

Tablica A.12. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej izomeru cyklicznego **12**: częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	A'	3147	7
ν_1	A'	1675	208
ν_1	A'	1557	31
ν_1	A'	1160	0
ν_1	A'	1074	17
ν_1	A'	1044	18
ν_1	A'	946	10
ν_1	A'	862	63
ν_1	A''	747	26
ν_1	A'	652	49
ν_1	A'	603	159
ν_1	A''	571	1
ν_1	A''	550	0
ν_1	A'	531	28
ν_1	A''	443	1

Tablica A.13. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej izomer cykliczny **13**: częstotliwości harmoniczne (cm^{-1} , skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm^{-1}	km/mol
ν_1	A'	3075	2
ν_1	A'	1784	420
ν_1	A'	1575	306
ν_1	A'	1304	5
ν_1	A'	1292	37
ν_1	A'	1198	3
ν_1	A'	1091	17
ν_1	A'	910	34
ν_1	A''	832	9
ν_1	A'	703	10
ν_1	A'	583	57
ν_1	A''	564	11
ν_1	A''	521	0
ν_1	A'	391	37
ν_1	A''	386	2

Tablica A.14. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HCNC_4 (**15**): częstotliwości harmoniczne (cm^{-1} , skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm^{-1}	km/mol
ν_1	σ	3335	722
ν_1	σ	2202	3186
ν_1	σ	2118	264
ν_1	σ	1885	460
ν_1	σ	1269	4
ν_1	σ	650	10
ν_1	π	500	11
ν_1	π	460	1
ν_1	π	241	76
ν_1	π	205	3
ν_1	π	81	0

Tablica A.15. Wyniki DFT dla spektroskopii oscylacyjnej HC₃(C)NC (**15**):
 częstotliwości harmoniczne (cm⁻¹, skalowane) oraz intensywności IR (km/mol).

		częstotliwość	intensywność
		cm ⁻¹	km/mol
ν_1	A'	3327	81
ν_1	A'	2103	198
ν_1	A'	2078	49
ν_1	A'	1582	15
ν_1	A'	1115	23
ν_1	A'	744	33
ν_1	A'	734	3
ν_1	A''	580	62
ν_1	A''	539	2
ν_1	A'	499	12
ν_1	A''	318	2
ν_1	A'	285	9
ν_1	A''	193	2
ν_1	A'	138	3
ν_1	A'	101	0

Dodatek B

Obliczenia CASSCF dla C₃N

Rodnik C₃N jest jednym z najbardziej prawdopodobnych produktów fotolizy HC₃N [39]. C₃N został zaobserwowany w widmie gwiazdy węglowej IRC +10 216 [142], co zostało potwierdzone poprzez widma laboratoryjne [143]. W roku 2007 zaobserwowano jego fluorescencję [144]. Prawdopodobnie zidentyfikowano również pasmo oscylacyjne ν_1 C₃N w matrycy z gazu szlachetnego [109]. Błędnie przypisano rodnikowi C₃N fosforescencję produktu fotolizy HC₃N w matrycy kryptonowej, którym okazała się być cząsteczka C₆N₂ [145], [101].

Jak wykazały obliczenia Sadlej i Roosa [146], energia pierwszego stanu elektronowego wynosi około 0.5 eV. Bliskie położenie stanu $X^2\Sigma^+$ i $A^2\Pi$ powoduje, że przybliżenie Borna-Oppenheimera może nie być spełnione. Z tego powodu obliczenia dla C₃N nie zostały zaprezentowane w zasadniczej części Rozprawy.

W tym rozdziale przedstawię wynik obliczeń CASSCF dla $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ i $a^4\Sigma^+$. Zoptymalizowałem dla nich parametry geometryczne i obliczyłem częstotliwości drgań w przybliżeniu harmonicznym. Obliczona energia przejścia $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ wynosi około 0.6 eV (4840 cm⁻¹). Wartość ta jest zgodna z wynikami MRCI+Q (0.5 eV) [146] i CCSD(T) (0.3 eV) [147]. Przejście $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ powinno występować w podczerwieni. Obliczona wartość siły oscylatora dla tego przejścia wynosi $5 \cdot 10^{-4}$, co odpowiada intensywności absolutnej prawie 2700 km/mol¹. Stan $a^4\Sigma^+$ ma energię 4.6 eV.

Każdy z analizowanych stanów jest liniowy (Rys. B.1). Długości wiązań C≡C i C≡N w stanach $A^2\Pi$ oraz $a^4\Sigma^+$ są znacząco większe, niż w $X^2\Sigma^+$. Z kolei długość pojedynczego wiązania C–C jest zdecydowanie mniejsza, co oznacza znaczny wzrost delokalizacji elektronów w stanach wzbudzonych.

¹Nie można wykluczyć, że linia odpowiadająca temu przejściu istnieje na zarejestrowanych już widmach IR, a dotychczas nie została poprawnie zinterpretowana.



$X^2\Sigma^+$ exp	(1.2116)	(1.3746)	(1.1609)
CCSD(T)	(1.2098)	(1.3768)	(1.1602)
CASSCF	1.222	1.384	1.167
$A^2\Pi$ CCSD(T)	(1.3108)	(1.3599)	(1.1770)
	1.307	1.367	1.175
$a^4\Sigma^+$ CASSCF	1.346	1.312	1.214

Rysunek B.1. Parametry geometryczne rodnika C_3N w stanach $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ i $a^4\Sigma^+$. Podano wyniki obliczeń CASSCF(15,6 4 4 0)/cc-pVTZ i porównano je z danymi eksperymentalnymi oraz wynikami CCSD(T)/aug-cc-pV5Z [147].

Obliczone częstotliwości oscylacji prezentuje Tab. B.1. Ze względu na efekt Rennera–Teller dla stanu $A^2\Pi$, nie podałem wartości częstotliwości drgań zginających. Intensywności przejść odpowiadające modom rozciągającym są zdecydowanie większe niż dla stanu podstawowego. Częstotliwości drgań rozciągających $C\equiv C$ i $C\equiv N$ maleją po wzbudzeniu elektronowym, z kolei częstotliwość drgań rozciągających $C-C$ pozostają praktycznie na tym samym poziomie, co potwierdza wniosek o wzroście delokalizacji elektronów we wzbudzonych stanach elektronowych.

Tablica B.1. Częstotliwości oscylacyjne (wraz z intensywnościami przejść w nawiasach) obliczone w przybliżeniu harmonicznym dla stanów $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ i $a^4\Sigma^+$ rodnika C_3N . W nawiasach kwadratowych podano wynik obliczeń CCSD(T) dla stanu podstawowego [147].

stan	$\sigma \omega_1$	$\sigma \omega_2$	$\sigma \omega_3$	$\pi \omega_4$	$\pi \omega_5$
$X^2\Sigma^+$	2324(3) [2311.8]	2092(0.1) [2116.6]	896(0.4) [885.1]	473(1.5) [414.1]	212(3.2) [147.2]
$A^2\Sigma^+$	2158(4)	1819(61)	853(12)	—	—
$a^4\Sigma^+$	1943(28)	1413(33)	876(4.1)	365(4.0)	20(0.002)

Dodatek C

Spis publikacji własnych

Jestem współautorem prac wymienionych w Bibliografii:

- [10] Evidence for diacetylene cation as the carrier of a diffuse interstellar band, J. Krelowski, Y. Beletsky, G. A. Galazutdinov, R. Kołos, M. Gronowski, G. L. LoCurto, *Astrophys. J. Lett.*, 2010, **714**, L64
- [111] Prospects for the detection of interstellar cyanovinylidene, R. Kołos, M. Gronowski, J. Cz. Dobrowolski, *Astrophys. J.*, 2009, **701**, 488
- [113] Isomers of cyanodiacetylene: Theoretical structures and IR spectra, M. Gronowski, R. Kołos, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **428**, 245
- [118] Spectroscopy of cyanodiacetylene in solid argon and the photochemical generation of isocyanodiacetylene, A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, *J. Phys. Chem.*, 2007, **126**, 164301
- [119] C_5N^- anion and new carbenic isomers of cyanodiacetylene: A matrix isolation IR study, A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 154303
- [120] Isomers of cyanodiacetylene: Predictions for the rotational, infrared and Raman spectroscopy, M. Gronowski, R. Kołos, *J. Mol. Struct.*, 2007, **834-836**, 102
- [124] Matrix isolation IR spectroscopic and ab initio studies of C_3N^- and related species, R. Kołos, M. Gronowski, P. Botschwina, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 154305

- [125] The C_3N^- anion: First detection of its electronic luminescence in rare gas solids, M. Turowski, M. Gronowski, S. Boyé-Péronne, S. Douin, L. Monéron, C. Crépin, R. Kołos, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 164304
- [136] Electronic absorption and phosphorescence of cyanodiacetylene, M. Turowski, C. Crépin, M. Gronowski, J.-C. Guillemin, A. Coupeaud, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, R. Kołos, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074310
- [145] Tentative identification of C_3N radical luminescence in solid krypton, C. Crépin, L. Monéron, S. Douin, S. Boyé-Péronne, R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski, J. Sepioł, Y. Bénilan, M.-C. Gazeau, *Polish J. Chem.*, 2008, **82**, 741

Na międzynarodowych konferencjach, prezentowałem komunikaty:

- Gronowski, M., Kołos, R., *Electronic spectroscopy of C_3N^- and C_5N^- . Theoretical predictions*, Gordon Research Conferences on Matrix Isolated Species, Oxford 2009
- Kołos, R., Gronowski, M., Dobrowolski J. Cz., *Theoretical predictions on cyanovinylidene – spectroscopic properties and the prospects for an interstellar detection*, Polish Photoscience Seminar, Warszawa 2008
- Kołos, R., Gronowski, M., Dobrowolski J. Cz., *Prospects for the detection of interstellar cyanovinylidene*, Molecules in Space and Laboratory, Paryż 2007

Bibliografia

- [1] J. Hartmann, *Astrophys. J.*, 1904, **19**, 268.
- [2] E. E. Barnard, *Astrophys. J.*, 1919, **49**, 1.
- [3] N. Grevesse, A. Noels, *Origin and Evolution of the Elements*, N. Prantzos, É. Vangioni-Flam, M. Cassé (Eds.), Cambridge University Press, New York, 1993, chapter Cosmic Abundances of the Elements.
- [4] N. Grevesse, D. L. Lambert, A. J. Sauval, E. F. van Dishoeck, C. B. Farmer, R. H. Norton, *Astron. Astrophys.*, 1991, **242**, 488.
- [5] C. A. Prieto, D. L. Lambert, M. Asplund, *Astrophys. J.*, 2001, **556**, L63.
- [6] E. Anders, N. Grevesse, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, **53**, 197.
- [7] B. D. Savage, K. R. Sembach, *Ann. Rev. Astron. and Astrophys.*, 1996, **34**, 279.
- [8] K. Ferriere, *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**, 1031.
- [9] S. Kwok, *Physics and chemistry of the interstellar medium*, University Science Books, 2007.
- [10] J. Krelowski, Y. Beletsky, G. A. Galazutdinov, R. Kołos, M. Gronowski, G. Lo-Curto, *Astrophys. J.*, 2010, **714**, L64.
- [11] M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, C. Kahane, E. Roueff, J. Kłos, F. J. Aoiz, F. Lique, N. Marcelino, J. R. Goicoechea, M. G. García, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astron. Astrophys.*, 2010, **517**, L2.
- [12] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brünken, M. C. McCarthy, M. Agúndez, M. Guélin, J. Cernicharo, *Astrophys. J.*, 2008, **677**, 1132.

BIBLIOGRAFIA

- [13] J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 2008, **688**, L83.
- [14] J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, K. Kawaguchi, M. McCarthy, P. Thaddeus, *Astron. Astrophys.*, 2007, **467**, L37.
- [15] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 2006, **652**, L141.
- [16] S. Brünken, H. Gupta, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 2007, **664**, L43.
- [17] B. E. Turner, *Astrophys. J.*, 1971, **163**, L35.
- [18] L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, H. W. Kroto, *Astrophys. J.*, 1976, **205**, L173.
- [19] H. W. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, *Astrophys. J.*, 1978, **219**, L133.
- [20] N. W. Broten, T. Oka, L. W. Avery, J. M. MacLeod, H. W. Kroto, *Astrophys. J.*, 1978, **223**, L105.
- [21] M. B. Bell, P. A. Feldman, M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1997, **483**, L61.
- [22] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek, *Science*, 2010, **329**, 1180.
- [23] M. B. Bell, P. A. Feldman, J. K. G. Watson, M. C. McCarthy, M. J. Travers, *Astrophys. J.*, 1999, **518**, 740.
- [24] K. Kawaguchi, Y. Kasai, S. Ishikawa, N. Kaifu, *Publ. Astronom. Soc. Jap.*, 1995, **47**, 853.
- [25] R. Kołos, J. C. Dobrowolski, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**, 75.
- [26] Y. Osamura, K. Fukuzawa, R. Terzieva, E. Herbst, *Astrophys. J.*, 1999, **519**, 697.
- [27] C.-H. Hu, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10681.
- [28] R. Kołos, *Carbon-Nitrogen Chain Molecules in the Laboratory and in Interstellar Medium*, Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warsaw, 2003.

- [29] P. Botschwina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3337.
- [30] K. Kawaguchi, S. Takano, M. Ohishi, S. Ishikawa, K. Miyazawa, N. Kaifu, K. Yamashita, S. Yamamoto, S. Saito, Y. Ohshima, Y. Endo, *Astrophys. J.*, 1992, **396**, L49.
- [31] Y. Hirahara, Y. O. Y. Endo, *Astrophys. J.*, 1993, **403**, L83.
- [32] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S. Ishikawa, N. Kaifu, *Astrophys. J.*, 1992, **386**, L51.
- [33] A. J. Alexander, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mol. Spec.*, 1976, **62**, 175.
- [34] K. M. T. Yamada, R. A. Creswell, *J. Mol. Spec.*, 1986, **116**, 384.
- [35] M. Khlifi, F. Raulin, E. Arie, G. Graner, *J. Mol. Spec.*, 1990, **143**, 209.
- [36] V. A. Job, G. W. King, *J. Mol. Spec.*, 1966, **19**, 155.
- [37] J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, L. B. F. M. Waters, *Astrophys. J.*, 2001, **546**, L123.
- [38] H. Okabe, V. H. Dibeler, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2430.
- [39] J. B. Halpern, G. E. Miller, H. Okabe, W. Nottingham, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1988, **42**, 63.
- [40] Z. Guennoun, I. Counturier-Tamburelli, N. Piétri, J.-P. Aycard, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **368**, 574.
- [41] A. M. Smith-Glickhorn, M. Lorenz, R. Kołos, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 7534.
- [42] C. F. Pau, W. J. Hehre, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 321.
- [43] H. Liszt, R. Lucas, *Astron. Astrophys.*, 2001, **370**, 576.
- [44] M. Ohishi, W. Irvine, N. Kaifu, *Proceedings of the 150th Symposium of the International Astronomical Union*, Kluwer, Sao Paulo, Brazil, 1992, chapter Astrochemistry of cosmic phenomena.
- [45] W. D. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, 1976, **48**, 513.
- [46] Y. Osamura, K. Fukuzawa, R. Terzieva, E. Herbst, *Astrophys. J.*, 1999, **519**, 697.

BIBLIOGRAFIA

- [47] P. D. Gensheimer, *Astrophys. and Space Science*, 1997, **251**, 199.
- [48] M. L. Heger, *Lick Obs. Bull.*, 1922, **337**, 141.
- [49] J. Langer, *Encyklopedia Szkolna. Fizyka z astronomią.*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2002.
- [50] 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, *Astrophys. J.*, 2009, **705**, 32.
- [51] B. M., H. K., *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, New York, 1954.
- [52] L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [53] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 2004.
- [54] H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 91.
- [55] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave spectroscopy*, Courier Dover Publications, New York, 1975.
- [56] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014108.
- [57] B. A. H. Jr., L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 709.
- [58] D. Michalska, R. Wysokiński, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**, 211.
- [59] H. Ågren, O. Vahtras, B. Minaev, *Adv. Quantum Chem.*, 1996, **27**, 71.
- [60] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, T. Helgaker, J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 9178.
- [61] C. Michauk, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 044106.
- [62] W. Klopper, *J. Comp. Chem.*, 1997, **18**, 20.
- [63] F. Pawłowski, A. Halkier, P. Jørgensen, K. L. Bak, T. Helgaker, W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2539.
- [64] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimmentel, *J. Chem. Phys.*, 1954, **209**, 1943.

- [65] I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques - A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, 2002.
- [66] M. E. Jacox, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 108.
- [67] R. Kołos, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **247**, 289.
- [68] J. Szczepański, W. Personette, M. Valla, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **185**, 324.
- [69] A. Thoma, B. E. Wurfel, R. Schlachta, G. M. Lask, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7231.
- [70] M. E. Jacox, *Chem. Phys.*, 1976, **12**, 7231.
- [71] F. A. Miller, D. H. Lemmon, *Spectrochim. Acta A*, 1967, **23**, 1415.
- [72] R. Kołos, J. C. Dobrowolski, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**, 75.
- [73] F. Pawłowski, P. Jorgensen, J. Olsen, F. Hegelund, T. Helgaker, J. Gauss, K. Bak, J. Stanton, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 6482.
- [74] C. Puzzarini, M. Heckert, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 194108.
- [75] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**, 11683.
- [76] C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 828.
- [77] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, L. S. Rothman, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2254.
- [78] C. P. Smyth, K. B. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1697.
- [79] C. Degli Espostia, G. Cazzolia, D. Damiania, P. Faveroa, F. Strumia, *Infrared Phys.*, 1998, **20**, 21.
- [80] H. M. Pickett, E. A. Cohen, B. J. Drouin, J. C. Pearson, *Submillimeter, Millimeter, and Microwave Spectral Line Catalog*, <http://spec.jpl.nasa.gov>, 2003.
- [81] W. Hocking, M. Gerry, G. Winnewisser, *Can. J. Phys.*, 1975, **53**, 1869.
- [82] M. Krüger, H. Dreizler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 1644.

BIBLIOGRAFIA

- [83] A.J.Remijan, J.M.Hollis, F.J.Lovas, W.D.Stork, P.R.Jewell, D. Meier, *Astrophys. J.*, 2008, **679**, L85.
- [84] R.D.Brown, P.D.Godfry, *Aust. J. Chem.*, 1984, **37**, 1951.
- [85] L. Meerts, F. H. De Leeuw, A. Dymanus, *Chem. Phys.*, 1977, **22**, 319.
- [86] S. S. Brown, H. Berghout, F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9764.
- [87] J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, L. J. Schaad, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 753.
- [88] S. S. Brown, H. L. Berghout, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9764.
- [89] K. Yamada, *J. Mol. Spec.*, 1980, **79**, 323.
- [90] J. R. Durig, X. Zhou, N. E. Durig, D. Nguyen, D. T. Durig, *J. Mol. Struct.*, 2009, **917**, 37.
- [91] R. L. Brown, *Astrophys. J.*, 1981, **248**, L119–L122.
- [92] L. E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.*, 1972, **177**, 619.
- [93] D. Buhl, L. E. Snyder, J. Edrich, *Astrophys. J.*, 1972, **177**, 625.
- [94] M. Bogey, C. Demuynck, J. L. D. and Y. Vallee, *J. Mol. Spec.*, 1995, **172**, 344.
- [95] C. C. Costain, J. R. Morton, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 389.
- [96] W. M. Irvine, R. D. Brown, D. M. Cragg, P. Friberg, P. D. Godfrey, N. Kaifu, H. E. Matthews, M. Ohishi, H. Suzuki, H. Takeo, *Astrophys. J.*, 1988, **335**, L89.
- [97] J. M. Hollis, P. R. Jewell, F. J. Lovas, A. Remijan, H. Møllendal, *Astrophys. J.*, 2004, **610**, L89.
- [98] C. Moureu, J. C. Bongrand, *Ann. Chim. (Paris)*, 1920, **14**, 47.
- [99] Y. Hirahara, Y. Ohshima, Y. Endo, *Astrophys. J.*, 1993, **403**, L83.
- [100] R. Kołos, A. L. Sobolewski, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **344**, 625.
- [101] M. Turowski, *prywatna informacja oraz przygotowywana przez niego rozprawa doktorska.*

- [102] M. Uyemura, S. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, **47**, 2930.
- [103] M. Uyemura, S. Deguchi, Y. Nakada, T. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1982, **55**, 384.
- [104] C. Vigouroux, A. Fayt, A. Guarnieri, A. Huckauf, H. Bürger, D. Lentz, , D. Preugschat, *J. Mol. Spec.*, 2000, **202**, 1.
- [105] D. L. H. Bürger, S. Sommer, D. Preugschat, *J. Mol. Spec.*, 1992, **156**, 360.
- [106] A. Guarnieri, R. Hinze, M. Krüger, H. Zerbe-Foese, *J. Mol. Spec.*, 1992, **156**, 39.
- [107] A. Huckauf, A. Guarnieri, D. Lentz, A. Fayt, *J. Mol. Spec.*, 1998, **188**, 109.
- [108] R. Kołos, J. Waluk, *J. Mol. Struct.*, 1997, **408/409**, 473.
- [109] L. Khriachtchev, A. Lignell, H. Tanskanen, J. Lundell, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, **110**, 11876.
- [110] N. Goldberg, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3080.
- [111] R. Kołos, M. Gronowski, J. C. Dobrowolski, *Astrophys. J.*, 2009, **701**, 488.
- [112] D. J. Goebbert, D. Khuseynov, A. Sanov, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 2259.
- [113] M. Gronowski, R. Kołos, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **428**, 245.
- [114] P. Botschwina, Ä. Heyl, W. Chen, M. C. McCarthy, J.-U. Grabow, M. J. Travers, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 3108.
- [115] F. Zhang, S. Kim, R. I. Kaiser, A. Jamal, A. M. Mebel, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 234308.
- [116] R. Kołos, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 2063.
- [117] R. Kołos, Z. R. Grabowski, *Astrophys. and Space Science*, 2000, **271**, 65.
- [118] A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 164301.
- [119] A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 154303.
- [120] M. Gronowski, R. Kołos, *J. Mol. Struct.*, 2006, **834-836**, 102.

BIBLIOGRAFIA

- [121] P. Botschwina, M. Horn, J. Flugge, S. Seeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 2219.
- [122] C. D. Esposti, L. Bizzocchi, P. Botschwina, K. Yamada, G. Winnewisser, S. Thorwirth, P. Förster, *J. Mol. Spec.*, 2005, **230**, 185.
- [123] K. Yamada, C. D. Esposti, P. Botschwina, P. Förster, L. Bizzocchi, S. Thorwirth, G. Winnewisser, *Astron. Astrophys.*, 2004, **425**, 767.
- [124] R. Kołos, M. Gronowski, P. Botschwina, *J. Phys. Chem.*, 2008, **128**, 154305.
- [125] M. Turowski, M. Gronowski, S. Boyé-Péronne, S. Douin, L. Monéron, C. Crépin, R. Kołos, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 164304.
- [126] P. Botschwina, R. Oswald, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044305.
- [127] Y. Sumiyoshi, H. Takada, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **387**, 116.
- [128] T. Yoshikawa, Y. Sumiyoshi, H. Takada, K. Hoshina, Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, 2008, **204308**, 128.
- [129] D. Sengupta, J. Peeters, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **283**, 91.
- [130] T. Motylewski, H. Linnartz, O. Vaizert, J. P. Maier, G. A. Galazutdinov, F. A. Musaev, J. Krelowski, G. A. H. Walker, D. A. Bohlender, *Astrophys. J.*, 2000, **531**, 312.
- [131] C. Baker, D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A*, 1968, **308**, 19.
- [132] M. Schreiber, M. R. Silva-Junior, S. P. A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134110.
- [133] D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2420.
- [134] G. Fischer, I. G. Ross, *J. Phys. Chem.*, 2003, **107**, 10631.
- [135] N. T. Maitra, K. Burke, H. Appel, E. K. U. Gross, R. van Leeuwen, *Reviews of Modern quantum Chemistry*, K. D. Sen (Ed.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2002, chapter Ten Topical Questions in Time-Dependent Density Functional Theory.

- [136] M. Turowski, C. Crépin, M. Gronowski, J.-C. Guillemin, A. Coupeaud, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, R. Kołos, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074310.
- [137] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**, 2544.
- [138] A. Teslja, P. J. Dagdigian, M. Banck, W. Einfeld, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, **424**, 7.
- [139] D. Romanini, K. K. Lehmann, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 6287.
- [140] M. Metsälä, J. Guss, O. Vaittinen, R. Z. Martinez, L. Halonen, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **424**, 7.
- [141] K. V. Reddy, D. F. Heller, M. J. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 15.
- [142] M. Guelin, P. Thsdsdeus, *Astrophys. J.*, 1977, **212**, L81.
- [143] C. A. Gottlied, E. W. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1977, **275**, 916.
- [144] K. Hoshina, Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 184304.
- [145] C. Crépin, L. Monéron, S. Douin, S. Boyé-Péronne, R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski, J. Sepioł, Y. Bénilan, M.-C. Gazeau, *Polish J. Chem.*, 2008, **82**, 741.
- [146] J. Sadlej, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**, 81.
- [147] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, P. Botschwina, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 7820.

Spis rysunków

1.1	Widmo IR cyjanoacetyleny w matrycy argonowej.	30
1.2	Widmo mgławicy planetarnej CRL 618 w zakresie średniej podczerwieni.	30
1.3	Widmo elektronowe cyjanoacetyleny w fazie gazowej i w matrycy argonowej.	31
1.4	Absorpcja promieniowania przez atmosferę ziemską.	33
1.5	Laboratoryjne widmo $C_4H_2^+$ oraz ekstynkcji ośrodka międzygwiazdowego.	34
3.1	Krzywe energii potencjalnej CN^-	52
3.2	Odchylenie wybranych krzywych z Rys. 3.1 od krzywej energii potencjalnej obliczonej metodą FCI.	52
4.1	Schematyczne przedstawienie eksperymentu CWRD.	57
4.2	Widmo w podczerwieni HC_2NC , C_3NH , $HCNC_2$, OC_3N , CN^- , C_3N^- powstającymi w trakcie eksperymentu CWRD w matrycy argonowej z równomolowej mieszaniny $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$	58
4.3	Schemat aparatury pomiarowej.	59
5.1	Struktura $C_2(H)CN$ i $C_2(H)C_2H$ bazująca na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ.	73
5.2	Struktura C_3NH bazująca na obliczeniach CCSD(T)/aug-cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ.	84
5.3	Efekt fotolizy równomolowej mieszaniny $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$ w matrycy Ar.	87
5.4	Różnica widm produktów fotolizy (CWRD) $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$ przed i po naświetlaniu filtrowanym promieniowaniem lampy ksenonowej. . .	87
5.5	Struktura cyjanowinyliedu wraz ze składowymi elektrycznymi momentami dipolowymi oraz ładunkami na poszczególnych atomach.	88

5.6	Schematyczna prezentacja proponowanej ścieżki reakcji prowadzącej do powstania cyjanowinylidenu.	90
5.7	Parametry geometryczne oraz wartości momentów dipolowych obliczone CCSD/TZVP dla cząsteczek o stechiometrii C_3H_2N	92
5.8	Przewidziane teoretycznie związki o stechiometrii C_5HN	94
5.9	Najniżej energetyczne izomery HC_5N	94
5.10	Widmo absorpcji IR uzyskane w wyniku fotolizy mieszaniny 1:1 $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$	109
5.11	Badane izomery OC_3N wraz z względnymi energiami i wartościami elektrycznego momentu dipolowego.	113
5.12	Widmo IR produktów fotolizy równomolowej mieszaniny $HC_3^{14}N$ i $HC_3^{15}N$ w matrycy argonowej w obszarze $2000 - 2150\text{ cm}^{-1}$	114
5.13	Rekomendowana geometria OC_2NH	117
5.14	Izomery $C_4H_2^+$	120
5.15	Badane izomery $C_6H_2^+$	121
5.16	Parametry geometryczne C_3NH w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	127
5.17	Parametry geometryczne C_3NH w stanie $A\ ^1A''$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	127
5.18	Parametry geometryczne C_3NH w stanie $B\ ^1A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	127
5.19	Parametry geometryczne C_3NH w stanie $a\ ^3A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	127
5.20	Parametry geometryczne HC_3N w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	128
5.21	Parametry geometryczne HC_3N w stanie $A\ ^1A''$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	128
5.22	Parametry geometryczne HC_3N w stanie $a\ ^3A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	128
5.23	Parametry geometryczne HC_2NC w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	129
5.24	Parametry geometryczne HC_2NC w stanie $A\ ^1A''$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	129
5.25	Parametry geometryczne HC_2NC w stanie $a\ ^3A'$ obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	129

5.26	Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	130
5.27	Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie A^1A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	130
5.28	Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie B^1A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	130
5.29	Parametry geometryczne $C_2(H)CN$ w stanie a^3A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	130
5.30	Parametry geometryczne $HCNC_2$ w stanie podstawowym obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	131
5.31	Parametry geometryczne $HCNC_2$ w stanie A^1A'' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	131
5.32	Parametry geometryczne $HCNC_2$ w stanie B^1A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	131
5.33	Parametry geometryczne $HCNC_2$ w stanie a^3A' obliczone metodą CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ.	131
5.34	Najwyżej energetyczny obsadzony orbital o symetrii σ w anionie C_3N^- .	139
5.35	Najwyżej energetyczne obsadzone orbitale o symetrii π w anionie C_3N^- .	139
5.36	Najniżej energetyczne nieobsadzone orbitale w anionie C_3N^-	139
5.37	Parametry geometryczne anionu C_3N^- w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych.	141
5.38	Parametry geometryczne anionu C_5N^- w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych.	141
5.39	Parametry geometryczne stanu trypletowego a^3A' anionu C_5N^- obliczone CASSCF(14,8 6)/cc-pVTZ.	141
6.1	Schematyczna ścieżka reakcji powstawania oraz izomeryzacji HMgNC i HMgCN.	146
6.2	Parametry geometryczne HMgCN uzyskane różnymi metodami obliczeniowymi.	147
6.3	Parametry geometryczne HMgCN uzyskane różnymi metodami obliczeniowymi.	147
6.4	Zestaw doświadczalny do pomiarów CRDS.	150
6.5	Pasmo nadtonu $5\nu_1$ benzenu w czerwonym zakresie widma zmierzone metodą CRDS dla ciśnień benzenu 2 oraz 4.5 mbar. Przedstawiono dopasowanie pasm funkcją Lorentza.	152

B.1 Parametry geometryczne rodnika C_3N w stanach $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ i $a^4\Sigma^+$.168

Spis tablic

1.1	Obfitości pierwiastków najczęściej występujących w przestrzeni międzygwiazdowej.	24
1.2	Względne obfitości $H(CC)_nCN$ i $(CC)_{n+1}H$ w TMC-1.	28
1.3	Porównanie gęstości kolumnowych (cm^{-2}) różnych molekuł w IRC+10216.	28
1.4	Najtrwalsze izomery HC_3N . Porównanie energii przewidywanych różnymi metodami teoretycznymi.	29
3.1	Porównanie kosztowności i dokładności metod <i>ab initio</i>	45
5.1	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń stałych sprzężenia rotacji z oscylacjami.	64
5.2	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń długości wiązań pomiędzy ciężkimi atomami metodą $CCSD(T)/cc-pVTZ$	64
5.3	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń długości wiązań H-C i H-N atomami metodą $B3LYP/aug-cc-pVTZ$ i $CCSD(T)/cc-pVTZ$	65
5.4	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń częstotliwości oscylacyjnych $B3LYP$ i $CCSD(T)+B3LYP$. Wartości eksperymentalne, z którymi porównywano, obliczenia pochodzą z fazy gazowej.	67
5.5	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń częstotliwości oscylacyjnych $B3LYP$ i $CCSD(T)+B3LYP$. Wartości eksperymentalne, z którymi porównywano obliczenia, pochodzą z matrycy argonowej.	68
5.6	Parametry statystyczne opisujące dokładność obliczeń momentu dipolowego metodą $CCSD/cc-pVTZ$	69
5.7	Stałe spektroskopowe dla HNC0: częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami	70

5.8	Przesunięcia izotopowe, zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR i aktywności ramanowskiej dla HNCO.	71
5.9	Wartości stałych rotacyjnych dla HNCO i izotopomerów.	72
5.10	Porównanie stałych rotacyjnych dla OC(H)CCH OC(H)CN z wartościami eksperymentalnymi.	74
5.11	Stałe spektroskopowe dla HC ₃ N: częstotliwości harmoniczne i anharmoniczne, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, absolutna intensywność IR.	76
5.12	Przesunięcia izotopowe, zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej dla HC ₃ N	77
5.13	Stałe spektroskopowe dla HC ₂ NC: częstotliwości harmoniczne i anharmoniczne, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, absolutna intensywność IR	78
5.14	Przesunięcia izotopowe, zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej dla HC ₂ NC	79
5.15	Stałe spektroskopowe dla C ₃ NH: częstotliwości harmoniczne i anharmoniczne, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, absolutna intensywność IR	80
5.16	Przesunięcia izotopowe, zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej dla C ₃ NH	81
5.17	Stałe spektroskopowe dla HCNC ₂ : częstotliwości harmoniczne i anharmoniczne, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, absolutna intensywność IR	82
5.18	Przesunięcia izotopowe, zmiany izotopowe absolutnej intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej dla HCNC ₂	83
5.19	Stałe rotacyjne HNCCC i DNCCC	85
5.20	Stałe odkształcenia odśrodkowego oraz elektryczny moment dipolowy dla cyjanowinylidenu.	91
5.21	Stałe rotacyjne oraz anharmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych dla izotopomerów cyjanowinylidenu.	91
5.22	Stałe spektroskopowe cyjanowinylidenu: częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami.	93

5.23	Stałe rotacyjne (równowagowe oraz w podstawowym stanie oscylacyjnym) odpowiadające poszczególnym osiom głównym oraz wartości równoległych do nich składowych momentu dipolowego dla izomerów HC ₅ N.	97
5.24	Stałe spektroskopowe dla HC ₅ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	98
5.25	Stałe spektroskopowe dla ² HC ₅ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	99
5.26	Stałe spektroskopowe dla HC ₅ ¹⁵ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	99
5.27	Stałe spektroskopowe dla HC ₄ ¹³ CN: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	100
5.28	Stałe spektroskopowe dla HC ₃ ¹³ C-CN: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	100
5.29	Stałe spektroskopowe dla HC ₂ ¹³ CC ₂ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	101
5.30	Stałe spektroskopowe dla HC ¹³ CC ₃ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	101
5.31	Stałe spektroskopowe dla H ¹³ CC ₄ N: częstotliwości harmoniczne, częstotliwości anharmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone metodą B3LYP/aug-cc-pVTZ.	102

5.32	Stałe spektroskopowe dla HC ₄ NC: równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	103
5.33	Stałe spektroskopowe dla C ₂ (H)C ₃ N: równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	104
5.34	Stałe spektroskopowe dla C ₄ (H)CN: równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	105
5.35	Stałe spektroskopowe dla HC ₃ (C)CN: równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	106
5.36	Stałe spektroskopowe dla C ₅ NH: równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	107
5.37	Stałe spektroskopowe dla HC ₂ NC ₃ : równowagowe stałe rotacyjne, częstotliwości harmoniczne, absolutna intensywność IR, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami, przesunięcia izotopowe i zmiany izotopowe intensywności IR oraz aktywności ramanowskiej.	108
5.38	Częstotliwości oscylacyjne anionu C ₃ N ⁻ uzyskane różnymi metodami.	110
5.39	Stałe rotacyjne anionów C ₃ N ⁻ i C ₅ N ⁻ .	110
5.40	Przesunięcia izotopowe dla C ₃ N ⁻ oraz stowarzyszone zmiany absolutnej intensywności IR obliczone CCSD/cc-pVTZ.	111
5.41	Częstotliwości oscylacyjne oraz stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami dla anionu C ₅ N ⁻ .	112

- 5.42 Stałe spektroskopowe dla OC_3N : częstotliwości harmoniczne, aktywność ramanowska, stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami – obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ oraz częstotliwości harmoniczne i absolutna intensywność IR – obliczone metodą CCSD/cc-pVTZ. 116
- 5.43 Wartości przesunięć izotopowych oraz stowarzyszone zmiany absolutnej intensywności przejść oscylacyjnych w podczerwieni dla OC_3N – obliczone metodą CCSD/cc-pVTZ i B3LYP/aug-cc-pVTZ w przybliżeniu harmonicznym. 116
- 5.44 Wartości równowagowych stałych rotacyjnych (GHz) dla izotopomerów OC_2NH 117
- 5.45 Obliczone stałe rotacyjne oraz elektryczny moment dipolowy OC_2NH . 118
- 5.46 Częstotliwości drgań oscylacyjnych obliczone metodą mieszaną CCSD(T)+B3LYP, absolutne intensywności IR oraz stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami obliczone B3LYP/aug-cc-pVTZ. 118
- 5.47 Energie przejść $0 \rightarrow 0$ (CC2+CASSCF(14,9 4)/cc-pVTZ) oraz siły oscylatora dla przejść wertykalnych (CC2/cc-pVTZ) obliczone dla izomerów HC_3N 125
- 5.48 Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych HC_3N , obliczone metodą CASCSF(14, 9 4). 132
- 5.49 Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych HC_2NC , obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ. 133
- 5.50 Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych $\text{C}_2(\text{H})\text{CN}$, obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ. 133
- 5.51 Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych C_3NH , obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ. 134
- 5.52 Częstotliwości oscylacyjne w najniższych stanach elektronowych HCNC_2 , obliczone metodą CASCSF(14, 9 4)/cc-pVTZ. 134
- 5.53 Energie stanów trypletowych oraz radiacyjne czasy życia izomerów cyjanoacetyleny. 135
- 5.54 Energie wertykalne, adiabatyczne oraz wertykalne siły oscylatora obliczone metodą TD B3PW91/cc-pVTZ dla izomerów HC_5N 136
- 5.55 Częstotliwości oscylacyjne dla różnych stanów elektronowych HC_5N , obliczone TD B3PW91/cc-pVTZ. 137
- 5.56 Wyniki obliczeń stanów $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^-$, $B^1\Delta$, $C^1\Pi$ anionu C_3N^- . . . 138
- 5.57 Wyniki obliczeń stanów $A^1\Sigma^-$, $B^1\Delta$, $C^1\Pi$ anionu C_5N^- 138

5.58	Harmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych C_3N^- obliczone CASSCF(14,5 4 4 0/).1	42
5.59	Harmoniczne częstotliwości drgań oscylacyjnych w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych C_5N^- obliczone CASSCF(18,4 6 6 0)/cc-pVTZ.	142
5.60	Wynik obliczeń dla stanów trypletowych anionów C_3N^- i C_5N^- .	142
6.1	Równowagowe stałe rotacyjne obliczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+MVD2 dla różnych izotopomerów HMgCN i HMgNC.	148
6.2	Stale rotacyjne oraz elektryczny moment dipolowy HMgCN i HMgNC obliczone metodą CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	148
6.3	Częstotliwości oscylacyjne HMgNC w przybliżeniu harmonicznym i stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (całkowite i rozdzielone na składowe), obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	148
6.4	Częstotliwości oscylacyjne HMgCN w przybliżeniu harmonicznym i stałe sprzężenia rotacji z oscylacjami (całkowite i rozdzielone na składowe), obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	149
6.5	Częstotliwości drgań modów podstawowych i najważniejszych kombinacyjnych wraz z intensywnościami obliczone CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	149
6.6	Porównanie położenia, szerokości połówkowej i siły oscylatora dla pasma $5\nu_1$ w benzenie z obecnych pomiarów CRDS i pomiarów widm fotoakustycznych.	152
A.1	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR HC_5N (<u>1</u>) obliczone DFT.	157
A.2	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR HC_4NC (<u>2</u>) obliczone DFT.	158
A.3	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $C_2(H)C_3N$ (<u>3</u>) obliczone DFT.	158
A.4	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $C_3(H)CN$ (<u>4</u>) obliczone DFT.	159
A.5	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $HC_3(C)CN$ (<u>5</u>) obliczone DFT.	159
A.6	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR C_5NH (<u>6</u>) obliczone DFT.	160
A.7	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR HC_2NC_3 (<u>7</u>) obliczone DFT.	160

A.8	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR HC_3NC_2 (<u>8</u>) obliczone DFT.	161
A.9	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $\text{C}_4(\text{H})\text{NC}$ (<u>9</u>) obliczone DFT.	161
A.10	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $\text{C}_2(\text{H})\text{C}_2\text{NC}$ (<u>10</u>) obliczone DFT.	162
A.11	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR izomeru cyklicznego (<u>11</u>) obliczone DFT.	163
A.12	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR izomeru cyklicznego <u>12</u> obliczone DFT.	164
A.13	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR izomer cykliczny <u>13</u> obliczone DFT.	165
A.14	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR HCNC_4 (<u>15</u>) obliczone DFT.	165
A.15	Częstotliwości harmoniczne i intensywności IR $\text{HC}_3(\text{C})\text{NC}$ (<u>15</u>) obliczone DFT.	166
B.1	Częstotliwości oscylacyjne wraz z intensywnościami przejść IR dla stanów $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ i $a^4\Sigma^+$ rodnika C_3N	168

B, 428/11



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.428/11



90000000114434