

AUTOREFERAT

Imię i nazwisko: JULIEN GUTHMULLER
Data urodzenia: 04.07.1979
Narodowość: francuska
Adres: Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Katedra Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej
Politechnika Gdańska (PG),
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska
Tel: (+48) 58 347 28 89
E-mail: jguthmuller@mif.pg.gda.pl

WYKSZTAŁCENIE

Październik 2003 – **Doktorat z fizyki** (w dziedzinie fizyki molekularnej)
Październik 2006 Uniwersytet Claude Bernard Lyon I (UCBL), Lion, Francja.
Tytuł rozprawy: *Theoretical study of conjugated molecules of biological interest for nonlinear optics.*
Opiekun naukowy: Prof. Daniel Simon
Data obrony: 17.10.2006

Październik 2002 – **Magister fizyki** (DEA Particles, Nuclei, Atoms and Photons)
Lipiec 2003 Uniwersytet Claude Bernard Lyon I (UCBL), Lion, Francja.
Tytuł pracy: *Excited states of conjugated molecules. Application to nonlinear optics.*
Promotor: Prof. Daniel Simon

Październik 1997 – **Licencjat i Maîtrise DEUG z fizyki**
Lipiec 2002 Uniwersytet Louisa Pasteura (ULP), Strasbourg, Francja.



PRZEBIEG KARIERY NAUKOWEJ

- Od października 2011 **Adiunkt** zatrudniony w Katedrze Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, Polska.
Grupa Prof. Józefa E. Sienkiewicza
- Lipiec 2009 – **Staż postdoktorski** -Instytut Chemii Fizycznej,
Wrzesień 2011 Uniwersytet Friedricha Schillera w Jenie, Niemcy.
Grupa Prof. Leticii González
- Styczeń 2007 – **Staż postdoktorski** -Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée,
Czerwiec 2009 Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgia
Grupa Prof. Benoît Champagne
- Luty 2003 – Praca badawcza i przygotowanie prac **magisterskiej i doktorskiej** w
Październik 2006 Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM),
Uniwersytet Claude Bernard Lyon I (UCBL), Lion, Francja.
Grupa Prof. Daniela Simona



TYTUŁ ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Teoretyczne badania elektronowej i oscylacyjnej spektroskopii organicznych barwników i związków kompleksowych metali przejściowych

JEDNOTEMATYCZNY CYKL WYBRANYCH PUBLIKACJI DO PREZENTACJI W PRZEWODZIE HABILITACYJNYM

H1. J. Guthmuller and B. Champagne, *Time dependent density functional theory investigation of the resonance Raman properties of the julolidinemalononitrile push-pull chromophore in various solvents.*

J. Chem. Phys. **127** (2007) 164507

H2. J. Guthmuller and B. Champagne, *Resonance Raman Spectra and Raman Excitation Profiles of Rhodamine 6G from Time-Dependent Density Functional Theory.*

ChemPhysChem **9** (2008) 1667-1669

H3. J. Guthmuller, B. Champagne, C. Moucheron and A. Kirsch-De Mesmaeker, *Investigation of the Resonance Raman Spectra and Excitation Profiles of a Monometallic Ruthenium(II) $[Ru(bpy)_2(HAT)]^{2+}$ Complex by Time-Dependent Density Functional Theory.*

J. Phys. Chem. B **114** (2010) 511-520

H4. J. Guthmuller, *Assessment of TD-DFT and CC2 methods for the calculation of resonance Raman intensities: Application to o-nitrophenol.*

J. Chem. Theory Comput. **7** (2011) 1082-1089

H5. S. Kupfer, M. Wächtler, **J. Guthmuller**, J. Popp, B. Dietzek and L. González, *A Novel Ru(II) Polypyridine Black Dye Investigated by Resonance Raman Spectroscopy and TDDFT Calculations.*

J. Phys. Chem. C **116** (2012) 19968-19977



- H6.** S. Kupfer, **J. Guthmuller** and L. González, *An Assessment of RASSCF and TDDFT Energies and Gradients on an Organic Donor-Acceptor Dye Assisted by Resonance Raman Spectroscopy.*
J. Chem. Theory Comput. **9** (2013) 543-554
- H7.** **J. Guthmuller**, F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans and B. Champagne, *Theoretical Simulation of Vibrational Sum-Frequency Generation Spectra from Density Functional Theory: Application to p-Nitrothiophenol and 2,4-Dinitroaniline.*
ChemPhysChem **10** (2009) 2132-2142
- H8.** F. Cecchet, D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, Y. Caudano, C. Silien, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *Orientational Analysis of Dodecanethiol and p-Nitrothiophenol SAMs on Metals with Polarisation-Dependent SFG Spectroscopy.*
ChemPhysChem **11** (2010) 607-615
- H9.** F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, A. Peremans, B. Champagne and **J. Guthmuller**, *Density functional theory-based simulations of sum frequency generation spectra involving methyl stretching vibrations: effect of the molecular model on the deduced molecular orientation and comparison with an analytical approach.*
J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 124110
- H10.** **J. Guthmuller**, F. Zutterman and B. Champagne, *Prediction of Vibronic Coupling and Absorption Spectra of Dimers from Time-Dependent Density Functional Theory: The Case of a Stacked Streptocyanine.*
J. Chem. Theory Comput. **4** (2008) 2094-2100
- H11.** **J. Guthmuller**, F. Zutterman and B. Champagne, *Multimode simulation of dimer absorption spectra from first principles calculations: Application to the 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide dimer.*
J. Chem. Phys. **131** (2009) 154302

OPIS GŁÓWNYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

W ostatnich dziesięcioleciach dużo pracy poświęcono w celu rozwinięcia skutecznych oraz efektywnych metod teoretycznych do obliczeń właściwości cząsteczek i ich agregatów. Tego rodzaju metody, polegają głównie na metodach typu *ab initio* (wykorzystujących funkcje falowe) lub na metodzie funkcjonału gęstości (wykorzystującej gęstość elektronową). Niewątpliwie przyczyniły się one do istotnych osiągnięć w zrozumieniu zjawisk fizycznych zachodzących w cząsteczkach. W szczególności, obliczenia danych spektroskopowych (czyli widm) cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem, ponieważ otrzymane w ten sposób wyniki mogą być bezpośrednio porównane z danymi uzyskanymi doświadczalnie. Dokładne obliczenia mogą służyć do interpretacji danych doświadczalnych, mogą dostarczyć pożytecznych informacji o badanych związkach chemicznych i budowie strukturalnej wchodzących w ich skład cząsteczek. Odgrywają one również coraz większą rolę w projektowaniu nowych związków i materiałów o pożądanych właściwościach. Mój wkład naukowy do tej dziedziny polega na rozwoju oraz na zastosowaniu metod obliczeniowych w celu otrzymania widm elektronowych i oscylacyjnych w różnych, ale jednak dość pokrewnych dziedzinach. W czasie przygotowania mojej rozprawy doktorskiej na Uniwersytecie Clauda Bernarda w Lionie zapoznałem się i zdobyłem doświadczenie w zakresie metod chemii kwantowej, w tym metod typu *ab initio*, metody funkcjonału gęstości (z ang. Density Functional Theory, DFT) oraz zależnej od czasu metody funkcjonału gęstości (z ang. Time Dependent DFT, TDDFT), jak również w zakresie szeregu zagadnień występujących w fizyce molekularnej. W mojej pracy doktorskiej zbadałem i obliczyłem nieliniowe właściwości różnych chromoforów otrzymanych w badaniach spektroskopowych wykorzystujących drugą harmoniczną. Badania te są konieczne do zaprojektowania nieliniowych cząsteczek w celu dokonania pomiarów enzymatycznej aktywności białek zakotwiczonych na warstwie granicznej membrany [1, 2, 4]. Następnie, w 2007 roku rozpoczynając staż postdoktorski dołączyłem do grupy badawczej Prof. Benoît Champagne na Uniwersytecie w Namur (Belgia), gdzie rozwinąłem szereg teoretycznych procedur do obliczeń rezonansowej spektroskopii ramanowskiej (z ang. Resonance Raman, RR) oraz spektroskopii generacji częstości poprzez jej sumowanie (z ang. Sum Frequency Generation, SFG). W trakcie pobytu w Namur, byłem również zaangażowany we współpracę ze światowym liderem w produkcji materiałów fotograficznych i urządzeń poligraficznych oraz medycznych, prywatną firmą AGFA-Gevaert, dla której rozwinąłem metodę do badania



struktury oscylacyjnej sprzężonych dimerów cząsteczek. Następnie, w połowie 2009 roku, dołączyłem do grupy Prof. Leticii González z Instytutu Chemii Fizycznej, Uniwersytetu Friedricha Schillera w Jenie (Niemcy), gdzie kontynuowałem i rozwinąłem moje podejście do symulacji spektroskopii RR. Następnie zastosowałem zaproponowane przeze mnie podejście do badania związków będących w zakresie zainteresowań miejscowych grup eksperymentalnych. Podczas pobytu w Jenie zostałem nagrodzony dwuletnim, prestiżowym grantem postdoktorskim zatytułowanym "*Light-induced charge transfer in organometallics studied by resonance Raman spectroscopy: Quantum simulations and interpretation*" finansowanym przez firmę Carl-Zeiss. Warto dodać, że finansowanych jest tylko 5 grantów postdoktorskich na rok w Niemczech. W październiku 2011 roku dołączyłem do grupy Prof. J. E. Sienkiewicza (Katedra Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej) z Politechniki Gdańskiej, gdzie obecnie jestem zatrudniony na stanowisku adiunkta. Kontynuuję i rozwijam moją działalność naukową w ramach przyznanego grantu naukowego Marie Curie Career Integration Grant zatytułowanego "*Theoretical simulation of vibrational spectroscopies based on the Raman effect*" finansowanego przez 7 Program Ramowy Unii Europejskiej, jak również poprzez aktywny udział w akcjach COSTu (z ang. European Cooperation in Science and Technology): PERSPECT-H₂O zatytułowanej "*Supramolecular photocatalytic water splitting*" (jako reprezentant Polski w Komitecie Sterującym, pełnię również funkcję sprawozdawcy finansowego akcji) oraz w akcji Nano-IBCT zatytułowanej "*Nano-scale Insights into Ion Beam Cancer Therapy*".

Najważniejsze wyniki mojej pracy naukowej, po otrzymaniu stopnia doktora, reprezentuje cykl przedstawionych poniżej 11 wybranych publikacji (oznaczonych numerami od H1 do H11). Aby zaprezentować moje osiągnięcie w systematyczny sposób, otrzymane wyniki podzieliłem na trzy części.

I) Obliczenia rezonansowych widm Ramana organicznych chromoforów i związków kompleksowych metali przejściowych (podsumowanie publikacji od H1 do H6).

W pierwszej części opisuję swój wkład do rozwoju teoretycznych i obliczeniowych metod stosowanych w opisie rezonansowych widm ramanowskich. Spektroskopia rezonansowego rozproszenia Ramana (RR) jest powszechnie używaną techniką doświadczalną, która jest znakomitym narzędziem do odkrywania i badania dynamiki i struktury istotnych z punktu widzenia fotofizyki elektronowych stanów wzbudzonych cząsteczek. Rezonansowa



spektroskopia ramanowska bada dynamikę krótko żyjącego (z ang. short-lived) stanu wzbudzonego w pobliżu punktu Francka-Condon (FC), która jest strukturalnie podobna do dynamiki stanu podstawowego. Obszar wokół punktu FC jest niezwykle ważny z tego względu, iż punkt ten wyznacza dalszy los stanu wzbudzonego np. jego ścieżkę relaksacji, którą układ podąża po fotowzbudzeniu. Co więcej, natężenia widm RR związane są z częstotliwościami oscylacji stanu podstawowego. Przenoszą one pewne informacje dotyczące struktury i dynamiki rezonansowych stanów elektronowych. Na przykład, identyfikacja modów oscylacyjnych z silnymi wzmocnieniami widm RR jest stosowana w układach wielochromoforowych, w celu wyznaczenia chromoforu zaangażowanego w proces wzbudzenia dla pewnej określonej długości fali oraz do określenia i ustalenia typu przejść elektronowych. Dodatkowo, należy pamiętać o tym, że widmo potrafi dostarczyć informacji o geometrycznej i elektronowej strukturze stanu wzbudzonego. Dlatego, analiza natężeń widm RR jest użyta w celu określenia przesunięć powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych względem stanu podstawowego. To pozwala na określenie zmian w długości wiązań w cząsteczce, które powstają wskutek wzbudzenia elektronowego i co jest potrzebne do obliczenia energii reorganizacji struktury tej molekuly np. w wyniku procesów transferu ładunku.

Interpretacja eksperymentalnych widm RR może być przeprowadzona z pomocą dokładnych obliczeń teoretycznych dających m.in. natężenia tych widm. W tym celu, cały szereg podejść i metod został zaproponowany w dostępnej literaturze, (np. w pozycji przeglądowej [25]), ale znane dotychczas metody rachunkowe stosowane do obliczenia natężeń RR są dalekie od doskonałości i niestety nie mogą być rozpatrywane jako rutynowe. Dlatego, po obronie mojej pracy doktorskiej skoncentrowałem się na rozwoju i wykorzystaniu technik obliczeniowych natężeń widm RR różnych układów cząstek. Moje podejście jest oparte na wibronowej teorii rozproszenia promieniowania ramanowskiego (z ang. vibronic theory of Raman scattering) oraz na obliczeniach typu *ab initio* z głównym zastosowaniem metody TDDFT. W takim podejściu do problemu, stworzyłem i rozwinąłem autorski program komputerowy, napisany w języku Fortran, w którym zaprogramowałem równania na rezonansowe rozproszenie Ramana, służące do obliczenia widm. Pierwsze zastosowanie mojego podejścia [H1] dotyczyło chromoforu typu „push-pull”, dla którego za pomocą metod DFT zostały zbadane efekty wynikające z obecności rozpuszczalnika. Ta praca pozwoliła na sprawdzenie i uwiarygodnienie metody, jak również na ustalenie dokładności przeprowadzonych obliczeń. Druga zaprezentowana praca [H2] dotyczy badań efektów sprzężeń wibronowych (elektronowo-oscylacyjnych) (z ang. vibronic coupling), jakie odgrywają istotną rolę w

wzmacnianiu natężeń widm RR. W tym celu, porównałem najdokładniejsze i dostępne w literaturze dane doświadczalne dla substancji barwiącej o nazwie rodamina 6G z przeprowadzonymi przeze mnie obliczeniami widm dla różnych długości fal wzbudzenia. Z kolei efekty pracy, zawarte w publikacji [H3] przedstawiają pierwsze zastosowanie rozwiniętego przeze mnie podejścia dla kompleksowych związków metali przejściowych. Są to związki chemiczne o bardzo dużym znaczeniu w zastosowaniach technologicznych, w szczególności do badania kompleksów zbierających energię świetlną (z ang. light-harvesting complexes) oraz konwersję tej energii. Obliczenie właściwości widm RR takich układów wymagało uogólnienia mojej metody, a także wzięcia pod uwagę wielu stanów wzbudzonych będących w rezonansie (z ang. excited states in resonance). Następna publikacja [H4] opisuje badania teoretyczne dotyczące wydajności różnych metod obliczeniowych do otrzymywania gradientów stanów wzbudzonych (z ang. excited state gradients). Gradienty stanów wzbudzonych są ważnymi wielkościami służącymi do określenia fotofizycznych właściwości układów molekularnych i mogą być bezpośrednio otrzymane poprzez obliczenia natężeń widm RR. W kolejności, artykuł [H5] ilustruje wyniki jednej z wielu wspólnie podjętych prac, łączącej badania doświadczalne i teoretyczne dotyczące związków kompleksowych rutenu. Badania te przeprowadziłem w ścisłej współpracy z grupą doświadczalników. Celem była analiza właściwości fotofizycznych złożonych kompleksów. Natomiast ostatnia publikacja [H6], jest głównie poświęcona porównaniu pomiędzy różnymi metodami, a mianowicie metodą TDDFT oraz metodami wielokonfiguracyjnymi (z ang. multiconfigurational methods) służącymi do określenia energii stanów wzbudzonych, ich gradientów oraz natężeń widm RR. Takiego typu podejścia są niezbędne do określenia, które z zastosowanych metod obliczeniowych są najbardziej odpowiednie do badania poszczególnych układów.

Rozwój mojej metody oraz jej zastosowanie do teoretycznych obliczeń rezonansowej spektroskopii Ramana zaowocowało opublikowaniem (od roku 2007) w sumie 17 prac [3, 5, 7, 11, 13, 17, 18, 19, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33] recenzowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Najważniejsze rezultaty 6 wybranych przeze mnie artykułów są szczegółowo przedstawione poniżej.



H1. J. Guthmuller and B. Champagne, *Time dependent density functional theory investigation of the resonance Raman properties of the julolidinemalononitrile push-pull chromophore in various solvents.*

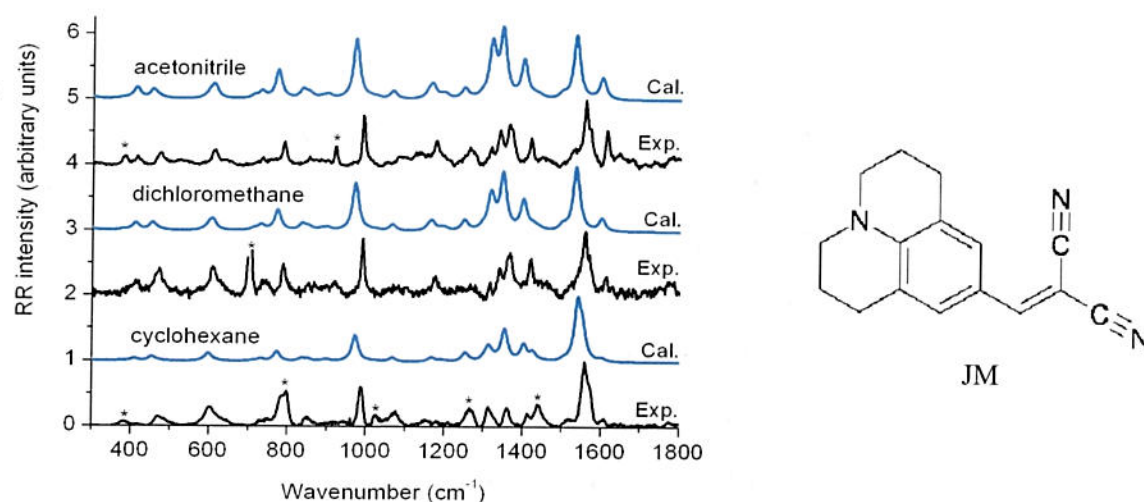
J. Chem. Phys. **127** (2007) 164507

► Własny wkład do publikacji: rozwój teorii, napisanie programu komputerowego w języku Fortran 90 do obliczenia natężeń widm RR, wykonanie wszystkich potrzebnych obliczeń kwantowomechanicznych metodami chemii kwantowej, a w szczególności metodą TDDFT dla związku chemicznego julolidinemalononitrylu, analiza oraz interpretacja otrzymanych wyników, napisanie i redakcja publikacji, a także nadzorowanie całego procesu publikacji manuskryptu, współpraca z edytorem i recenzentami.

► Streszczenie: **W tej pracy opisałem pierwsze zastosowanie zaimplementowanej przeze mnie metody do obliczeń natężeń rezonansowych widm ramanowskich.** W ogólności, rezonansowa spektroskopia Ramana odnosi się do nieelastycznego procesu rozpraszania, gdzie częstotliwość wzbudzającego promieniowania laserowego ω_L – będąca w rezonansie z jednym lub kilkoma elektronowymi stanami wzbudzonymi cząsteczki – jest rozpraszana z częstotliwością $\omega_L - \omega_i$ (pasma stokesowskie) lub $\omega_L + \omega_i$ (pasma antystokesowskie), gdzie ω_i jest częstotliwością odpowiadającą przejściu oscylacyjnemu układu. W mojej pracy, w celu zbadania tego rodzaju spektroskopii, wykorzystałem podejście oparte o wibronową teorię rozpraszania ramanowskiego (bazującą na metodzie sumy po stanach, z ang. sum-over-state) oraz o obliczenia kwantowe opisujące właściwości cząsteczek. Zatem, zaimplementowane przeze mnie w programie komputerowym, napisanym w języku Fortran, równania metody sumy po stanach, zostały wykorzystane do obliczeń widm RR. Opis właściwości cząsteczek uzyskałem z obliczeń metodą TDDFT i przy użyciu pakietu Gaussian. Zaprezentowana powyżej metoda pozwala na obliczenie rezonansowych widm Ramana dla szeregu długości fali powodujących wzbudzenie i zawiera sprzężenia wibronowe opisane przez czynniki Francka-Condon (z ang. Franck-Condon factors). Oddziaływanie z rozpuszczalnikiem również zostało uwzględnione za pomocą metody polaryzowalności ośrodka ciągłego w modelu PCM (z ang. polarizable continuum model).

Na początku, aby określić dokładność przeprowadzonych obliczeń, zastosowałem wspomnianą powyżej metodę, do chromoforu typu „push-pull”, cząsteczki julolidinemalononitrylu (JM), która została wcześniej zbadana eksperymentalnie w różnych

rozpuszczalnikach. Nasza publikacja prezentuje szczegółowe, teoretyczne badania struktury geometrycznej stanu podstawowego, jak również pierwszego, singletowego stanu wzbudzonego cząsteczki JM w różnych rozpuszczalnikach. Użyłem do tego całego szeregu funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych (z ang. exchange-correlation (XC) functionals) w obliczeniach metodą TDDFT. Energia wzbudzenia pierwszego stanu wzbudzonego i struktura wibronowa pierwszego pasma absorpcyjnego (z ang. the first absorption band) zostały również obliczone i porównane z doświadczeniem. Następnie, widma RR oraz krzywe wzbudzeń zostały policzone dla energii wzbudzenia będącej w rezonansie z energią pierwszego pasma widma absorpcji.



Rysunek 1: Porównanie obliczonego i otrzymanego doświadczalnie widma RR cząsteczki JM w różnych rozpuszczalnikach.

Analiza wyników pokazała, że zgodność w opisie struktury wibronowej stanu wzbudzonego i widm RR może być otrzymana tylko pod warunkiem, iż funkcjonał XC będzie zawierał odpowiednią ilość, zbliżoną do ok. 35%, dokładnej wymiany energii. Funkcjonał taki został przeze mnie przedstawiony w artykule i nazwany funkcjonałem B3LYP-35. Efekt zwiększania się polarności rozpuszczalnika jest dokładnie przedstawiony przy użyciu modelu PCM dla obu widm, zarówno widma absorpcyjnego i jak również widma RR. W szczególności, przedstawione przeze mnie obliczenia odtwarzają zaobserwowane zmiany względnych natężeń pasm w okolicy 1540 i 1600 cm^{-1} (patrz Rysunek 1). Zmiana tych natężeń jest spowodowana zmianą użytego rozpuszczalnika. Ponadto okazało się, że użyte przeze mnie przybliżenie krótkiego czasu (z ang. short time approximation), które zaniedbuje wpływ czynników Francka-Condon jest wystarczające do odtworzenia większości wyników bardziej zaawansowanej wibronowej teorii widm ramanowskich, która zawiera sumowanie po

wzbudzonych stanach oscylacyjnych dla obu widm oraz bada ich zależności od rozpuszczalnika.

H2. J. Guthmuller and B. Champagne, *Resonance Raman Spectra and Raman Excitation Profiles of Rhodamine 6G from Time-Dependent Density Functional Theory*.

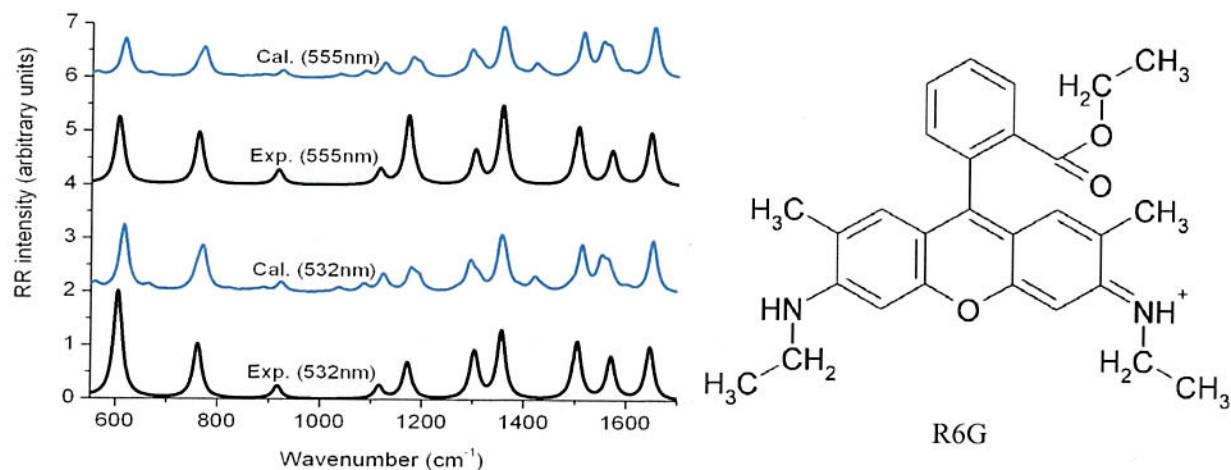
ChemPhysChem **9** (2008) 1667-1669

► Własny wkład do publikacji: wykonywanie wszystkich obliczeń, zarówno natężeń widm RR związku rodamininy 6G za pomocą poprzednio napisanego i rozwiniętego programu jak i metody TDDFT; analiza i interpretacja wyników, napisanie i zredagowanie manuskryptu publikacji, korespondencja z edytorem.

► Streszczenie: Ten artykuł jest rozszerzeniem mojej poprzedniej pracy [5] dotyczącej cząsteczki rodamininy 6G (R6G), której geometria, widma absorpcji i natężenia RR zostały obliczone dla pierwszego i trzeciego stanu wzbudzonego. Motywacją do opublikowania tej pracy były nowe dane doświadczalne, otrzymane przy użyciu stymulowanej impulssem femtosekundowym spektroskopii Ramana. Niewątpliwą zaletą tej techniki jest jej możliwość dokładnego obliczenia widm RR. Nawet w obecności silnej fluorescencji można dokładnie wyznaczyć zmiany w geometrii cząsteczki pomiędzy jej stanem podstawowym, a stanem wzbudzonym. Nowe dane eksperymentalne stworzyły możliwość dokonania wiarygodnego porównania z wynikami obliczeń teoretycznych przy użyciu stosowanych przeze mnie metod, głównie opartych na wibronowej teorii rezonansowych widm ramanowskich (z ang. vibronic theory of RR scattering).

W omawianym artykule dokonałem porównania pomiędzy widmami RR otrzymanymi doświadczalnie a otrzymanymi za pomocą obliczeń dla dwóch długości fali wzbudzeniowej, 555 i 532 nm (patrz Rysunek 2). Moja praca pozwala na wyznaczenie przejść oscylacyjnych, względnego przesunięcia stanu wzbudzonego w stosunku do stanu podstawowego oraz opisu absorpcyjnych i wzbudzeniowych widm ramanowskich z uwzględnieniem ich oscylacyjnej struktury. Na przykład, jak można zauważyć na Rysunku 2, obliczone i zmierzone widma RR prezentują dobrą zgodność, co podkreśla również dokładność i wydajność przyjętego przeze mnie podejścia teoretycznego. W szczególności, moje rachunki przewidują wzrost natężenia pasm o niższej częstotliwości, kiedy długość fali wzbudzenia zbliża się do maksymalnej. Zmiana długości fali światła laserowego z 555 nm na 532 nm powoduje wzrost natężenia widma absorpcji. W szczególności, można zauważyć wystąpienie wzmocnienia dla dwóch modów, w okolicach 614 i 771 cm^{-1} , których natężenia całkowicie zgadzają się z

eksperymentem. Potwierdza to fakt, że taki efekt wzmocnienia wynika z mechanizmu sprzężenia wibronowego, a nie jest związany ze stosowanym przybliżeniem krótkiego czasu (z ang. short-time approximation), które nie jest w stanie opisać zmian w natężeniach widm RR. Z tego wynika, że poprzez stosowanie samego przybliżenia krótkiego czasu otrzymanie takich wyników nie jest możliwe. W dalszej części artykułu pokazałem, że uwzględnienie opisu struktury wibronowej jest konieczne do prawidłowego określenia widma RR cząsteczki R6G, której energia pierwszego stanu wzbudzonego jest w bliskim rezonansie z energią maksimum absorpcji. **Wyniki moich badań są szczególnie istotne ze względu na to, iż jasno identyfikują wpływ efektów sprzężeń wibronowych na natężenia RR, co znajduje potwierdzenie w przeprowadzonych doświadczeniach.**



Rysunek 2: Porównanie między obliczonym, a otrzymanym doświadczalnie widmami RR dla R6G w rezonansie z pierwszym stanem wzbudzonym.

[Handwritten signature]

H3. J. Guthmuller, B. Champagne, C. Moucheron and A. Kirsch-De Mesmaeker, *Investigation of the Resonance Raman Spectra and Excitation Profiles of a Monometallic Ruthenium(II) $[Ru(bpy)_2(HAT)]^{2+}$ Complex by Time-Dependent Density Functional Theory.* J. Phys. Chem. B **114** (2010) 511-520

► Własny wkład do publikacji: implementacja teorii w celu policzenia i znalezienia kilku stanów wzbudzonych związku kompleksowego $[Ru(bpy)_2(HAT)]^{2+}$, obliczenia natężeń widm RR przy użyciu napisanego przeze mnie programu i metody TDDFT, analiza i interpretacja wyników, napisanie i redakcja artykułu.

► Streszczenie: Praca przedstawia pierwsze zastosowanie wibronowej teorii rozpraszania RR do związku kompleksowego metalu przejściowego, jakim jest ruten. Obliczenia właściwości widm RR dla tego typu związków są niezmiernie istotne z uwagi na fotofizyczne właściwości związków kompleksowych metali przejściowych, powszechnie badanych doświadczalnie za pomocą spektroskopii RR. Dlatego, istnieje bardzo duże zapotrzebowanie na dostarczenie dokładnych metod obliczeniowych, które pozwalają na zrozumienie i interpretację danych doświadczalnych. Jedną z trudności spotykanych w badaniach związków kompleksowych metali przejściowych jest zależność widma RR od wkładów pochodzących z wielu stanów wzbudzonych. Z tego powodu, przedstawione do obliczeń podejście zostało najpierw uogólnione w celu wzięcia pod uwagę wkładu szeregu elektronowych stanów wzbudzonych będących w rezonansie oraz opisu możliwych efektów interferencyjnych pomiędzy nimi.

Właściwości związku kompleksowego $[(bpy)_2Ru(HAT)]^{2+}$ ($bpy = 2,2$ -bipirydyna i $HAT = 1,4,5,8,9,12$ -hexaazatrifenylen) zostały przeze mnie zbadane za pomocą obliczeń metodą TDDFT z wykorzystaniem wymiennie-korelacyjnego funkcjonału znanego pod nazwą B3LYP-35 oraz z uwzględnieniem efektów solwatacyjnych rozpuszczalnika (w tym przypadku wody) w ramach wspomnianego już wcześniej modelu PCM. Analiza elektronowych stanów wzbudzonych pokazała, że głównie cztery różne przejścia z przeniesieniem ładunku typu z metalu-do-ligandu (z ang. metal-to-ligand charge transfer, MLCT) wnoszą wkład do pierwszego pasma absorpcji badanego związku, rozpatrywanego w próżni oraz w wodzie. Obliczenia widm absorpcyjnych przy włączeniu struktury wibronowej stanów doprowadziło do zgodności z widmem eksperymentalnym dla tego związku w środowisku wodnym. Co więcej, pokazałem, że zastosowanie przybliżenia krótkiego czasu, które zakłada, iż tylko jeden stan wzbudzony jest w rezonansie, nie jest wystarczające do osiągnięcia odpowiedniej dokładności w obliczeniach widm RR pozostających w rezonansie z pierwszym pasmem absorpcji. Należy zaznaczyć, że konieczne jest uwzględnienie efektów

interferencyjnych pomiędzy różnymi dającymi wkład stanami. Zilustrowałem to za pomocą wibronowej teorii rozpraszania RR, w której dokonuje się sumowania po wszystkich czynnikach FC. Porównanie pomiędzy obliczonymi i zmierzonymi widmami RR dla długości fal 514 oraz 458 nm wykazało, że włączenie efektów solwatacyjnych do obliczeń prowadzi do znacznego ulepszenia opisu natężenia pasm widma RR, co z kolei pozwala na prawidłowe opisanie pasm oscylacyjnych. W końcu, wykonane przeze mnie rachunki odtwarzają zmiany w natężeniach widm RR, które są wyraźnie związane z oscylacjami ligandów typu bpy oraz HAT. **Przedstawiona publikacja stała się podstawą cyklu kolejnych badań nad dużymi związkami kompleksowymi rutenu**, które zostały wykonane w wyniku ścisłej współpracy z grupą doświadczalną z Uniwersytetu Friedricha Schillera w Jenie.

H4. J. Guthmuller, *Assessment of TD-DFT and CC2 methods for the calculation of resonance Raman intensities: Application to o-nitrophenol*.

J. Chem. Theory Comput. 7 (2011) 1082-1089

► Własny wkład do publikacji: obliczenie natężeń widm RR cząsteczki o-nitrofenol przy użyciu wcześniej napisanego i rozwiniętego przeze mnie programu oraz metod TDDFT i CC2, analiza i interpretacja wyników, napisanie i redakcja artykułu.

► Streszczenie: Praca zawiera opis teoretycznych badań przy wykorzystaniu różnych technik obliczeniowych w celu wyznaczenia zależności natężeń widm RR od własności stanu wzbudzonego. W szczególności, natężenia widm RR łączą się w bezpośredni sposób z gradientami stanu wzbudzonego oszacowanymi w punkcie Francka-Conдона. Gradienty stanu wzbudzonego są niezwykle ważne do prawidłowego opisu geometrii stanu wzbudzonego i powierzchni energii potencjalnej oraz w dalszej konsekwencji do lepszego badania dynamiki stanu wzbudzonego. W tym wypadku, wiedza o dokładności zastosowanych standardowych technik obliczeniowych jest bardzo pożądana. W związku z tym obliczenia natężeń widm RR i ich porównanie z danymi eksperymentalnymi dostarcza niezwyklej okazji do poszerzenia naszej wiedzy o możliwościach standardowych metod chemii kwantowej w wyznaczaniu gradientów stanu wzbudzonego.

W tym celu dokonałem oszacowania dokładności metody TDDFT oraz metody sprzężonych klasterów drugiego rzędu (z ang. second-order coupled cluster, CC2) ujętych do obliczeń natężeń widma RR średniej wielkości związku o-nitrofenol (oNP). Powodem wybrania przeze mnie tej cząsteczki była dostępność literaturowych danych doświadczalnych oraz fakt, że ma ona niewielki rozmiar, co umożliwia przeprowadzenie intensywnych obliczeń. Dokonana

przeze mnie analiza wykazała, że użycie funkcjonałów B3LYP oraz B2PLYP pozwala na bardzo dokładne oszacowanie właściwości stanu podstawowego, podczas gdy zastosowanie innych rozpatrywanych funkcjonałów prowadzi do otrzymania znacząco mniejszej dokładności wyników częstotliwości drgań oscylacyjnych i współrzędnych normalnych (z ang. normal coordinates). Wykazałem również, że użycie funkcjonału B3LYP razem z wymiennie-korelacyjnymi funkcjonalami zawierającymi większą ilość energii wymiany Hartree-Focka (HF) (M06-2X) do obliczeń właściwości stanu podstawowego, a także uwzględnienie dalekozasięgowych poprawek zawartych w funkcjonalach CAM-B3LYP oraz ω B97X do obliczeń gradientów stanu wzbudzonego, dają najdokładniejsze widma RR. Ponadto, okazało się, że natężenia widma RR obliczone z najlepszymi wymiennie-korelacyjnymi funkcjonalami wykazują porównywalną dokładność z wynikami otrzymanymi za pomocą metody CC2. Zaobserwowałem, iż dokładność gradientów stanu wzbudzonego nie jest skorelowana z dokładnością energii wzbudzeń i sił oscylatora, dla których funkcjonały XC ze zmniejszonym wkładem energii wymiany HF (B3LYP, M06 oraz HSE06) dają dokładniejsze wyniki w przypadku rozpatrywanej cząsteczki oNP. Oznacza to, że oszacowanie gradientów stanu wzbudzonego poprzez obliczenie natężeń widm RR może dostarczyć dodatkowych informacji odnośnie dokładności metod chemii kwantowej w przewidywaniu właściwości stanów wzbudzonych. **Praca ta dostarczyła informacji o dokładności całego szeregu metod obliczeniowych w celu określenia gradientów stanu wzbudzonego**, potrzebnych do obliczeń widm RR i właściwości większych związków, takich jak np. związki kompleksowe metali przejściowych.

H5. S. Kupfer, M. Wächtler, **J. Guthmuller**, J. Popp, B. Dietzek and L. González, *A Novel Ru(II) Polypyridine Black Dye Investigated by Resonance Raman Spectroscopy and TDDFT Calculations*.

J. Phys. Chem. C **116** (2012) 19968-19977

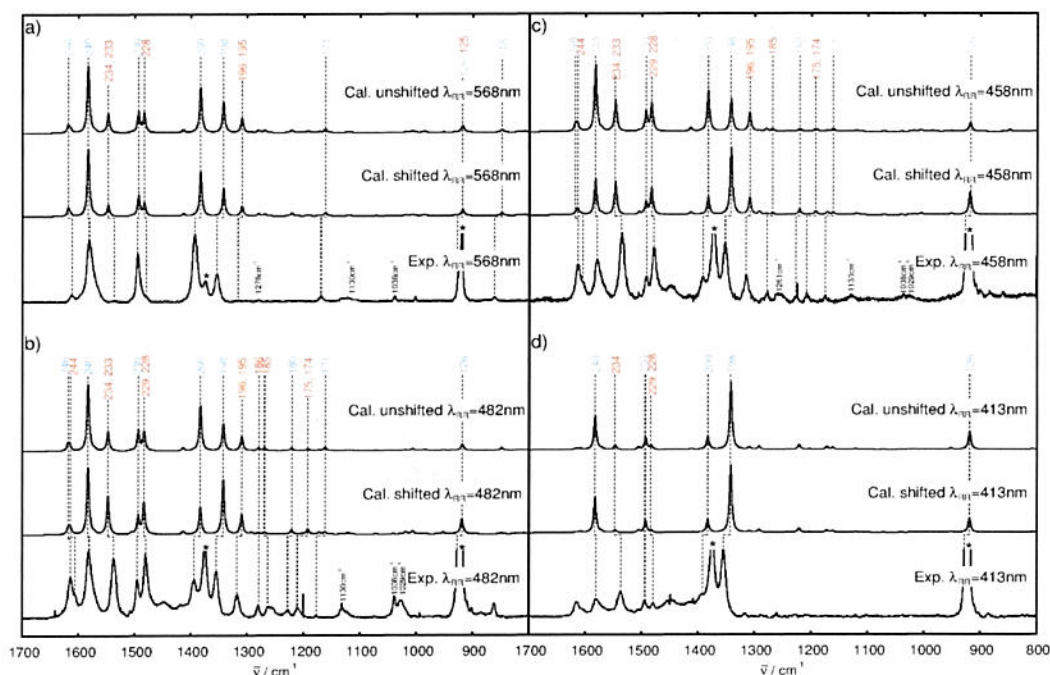
► Własny wkład do publikacji: opieka naukowa (wspólnie z Prof. L. González) nad pracą doktorską Stephana Kupfera, napisanie pewnych części artykułu dotyczących wyników teoretycznych, analiza i interpretacja wyników, współredagowanie artykułu, wprowadzanie poprawek do całości artykułu.

► Streszczenie: Artykuł ten wpisuje się w szereg doniesień o badaniach przeprowadzonych dla związków kompleksowych metali przejściowych [17, 18, 21, 22, 25], gdzie bardzo ważna jest bliska współpraca z partnerami doświadczalnymi, w tym wypadku z Uniwersytetu

Friedricha Schillera w Jenie. Przeprowadzone badania są niezmiernie istotne, ponieważ dostarczają szczegółowego zrozumienia i interpretacji fotofizycznych właściwości związków kompleksowych metali przejściowych, co ma duże znaczenie w projektowaniu nowych uczulaczy stosowanych do konstrukcji barwnikowych ogniw słonecznych (z ang. dye-sensitized solar cells, DSSC) oraz nowatorskich i oryginalnych fotokatalizatorów do produkcji cząsteczkowego wodoru. Poprzednie zastosowania dotyczyły obliczeń absorpcyjnych i ramanowskich właściwości fotokatalizatora o nazwie $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{tpphz})\text{PdCl}_2]^{2+}$. Wykonane w tych badaniach [17, 18] obliczenia były w stanie odtworzyć zależność natężenia widm RR ze względu na długość fali wzbudzenia. Stwierdzono zatem, że wzbudzenie związku falą bliższą maksimum absorpcji częściej prowadzi do przeniesienia ładunku do ligandu typu tbbpy, natomiast wzrost długości fali wzbudzenia głównie powoduje przejście CT do ligandu typu tpphz. Należy podkreślić, iż przeprowadzone obliczenia znacząco wspomogły interpretację doświadczalną oraz potwierdziły odkrycie, że wzbudzenie mostkowego ligandu tpphz jest silnie skorelowane z katalityczną wydajnością tego kompleksu. Dalsze badania [21, 22] dotyczyły widm absorpcji i RR nowych kompleksów rutenu z ligandami, takimi jak terpirydyna oraz 4H-imidazol, które są związkami bardzo obiecującymi jeśli chodzi o ich wykorzystanie jako uczulacze w DSSC. Wykonane badania przyczyniły się do odtworzenia efektów protonacji, jak również pozwoliły na oznaczenie pasm uzyskanych na drodze eksperymentu. Okazało się również, że protonacja zwiększa prawdopodobieństwo wzbudzenia CT do ligandu 4H-imidazolu, a także identyfikuje związki o różnym stopniu kwasowości. Chciałbym również zaznaczyć, że ostatnio rozwinięte przeze mnie podejście do obliczeń widm RR dla związków koordynacyjnych oraz jego zastosowanie podsumowałem w teoretyczno-doświadczalnej przeglądowej publikacji [25].

Niniejsza praca [H5] jest jedną z cyklu naszych ostatnich publikacji dotyczących badań kompleksów rutenu zawierającego jeden ligand 4H-imidazolu oraz dwa ligandy bipirydyny. Badany kompleks posiada wyjątkowo szerokie pasmo absorpcji w zakresie światła widzialnego, co jest obiecującą właściwością tego kompleksu i czyni z niego kandydata na dobrego absorbenta. Z tego powodu może być brany pod uwagę, jako obiecująca struktura do zastosowań w DSSC. Widma absorpcyjne protonowanej i deprotonowanej formy pokazują dwa pasma w zakresie światła widzialnego, które w moich obliczeniach metodą TDDFT zostały odpowiednio przypisane do stanu MLCT, oraz do superpozycji trzech stanów wzbudzonych o charakterze przejścia typu MLCT i przejść z transferem ładunku wewnątrz ligandu (z ang. intraligand charge transfer). Dodatkowo, analiza orbitali molekularnych oraz widm RR w rezonansie z pierwszym pasmem MLCT pokazuje, że efekty protonacji

zwiększają prawdopodobieństwa przejścia CT do ligandu 4H-imidazol. Widma RR obliczone dla szeregu długości fal wzbudzenia pokrywające zakres światła widzialnego znajdują się w znakomitej zgodności z danymi doświadczalnymi (patrz Rysunek 3). W szczególności, użycie przesuniętych energii wzbudzeń do skompensowania odchyłeń w metodzie TDDFT pozwala na odtworzenie zależności widm RR od długości fali. Zatem, otrzymane wyniki pokazują, iż głównym źródłem błędów w obliczeniach natężeń widm RR jest ograniczona dokładność energii wzbudzeń uzyskanych metodą TDDFT.



Rysunek 3: Doświadczalne i teoretyczne widma RR. Do obliczeń zastosowano nieprzesunięte i przesunięte energie wzbudzenia w rezonansie ze stanami S_5 , S_7 , S_8 i S_9 dla następujących, odpowiednich długości fali: 568, 482, 458 oraz 413 nm.

H6. S. Kupfer, J. Guthmuller and L. González, *An Assessment of RASSCF and TDDFT Energies and Gradients on an Organic Donor-Acceptor Dye Assisted by Resonance Raman Spectroscopy*.

J. Chem. Theory Comput. **9** (2013) 543-554

► Własny wkład do publikacji: opieka naukowa (wraz z Prof. L. González) nad pracą doktorską Stephana Kupfera, nadzór nad obliczeniami, pomoc w pisaniu pracy i redakcja publikacji, analiza i interpretacja wyników, poprawianie pracy.

► Streszczenie: Praca zawiera teoretyczne badania organicznych barwników typu donor-akceptor należących do rodziny związków chemicznych o bardzo dużych potencjalnych

możliwościach zastosowań np. jako ligandy zbierające energię świetlną lub jako chromofory w DSSC. Badania te są również kontynuacją poprzednich badań nad związkiem o nazwie o-nitrofenol [H4], ponieważ przedstawiają szczegółowe obliczenia geometrii stanu podstawowego jak również energii stanu wzbudzonego oraz gradientów przy pomocy TDDFT oraz metody ograniczonej przestrzeni aktywnej wraz z rachunkiem zaburzeń, ograniczonej metody przestrzeni aktywnej pola samouzgodnionego (odpowiednio z ang. the restricted active space perturbation theory i restricted active space self-consistent field RASPT2/RASSCF). W szczególności, jedno z oryginalnych osiągnięć publikacji polega na użyciu wielokonfiguracyjnej metody RASSCF do obliczenia energii wzbudzeń, gradientów stanu wzbudzonego i natężeń widma RR. Metoda RASSCF daje dodatkowe możliwości w konstrukcji funkcji falowej w porównaniu z dobrze znaną metodą zupełnej przestrzeni aktywnej pola samouzgodnionego (z ang. Complete Active Space SCF, CASSCF), czego niewątpliwą zaletą jest ograniczenie liczby funkcji konfiguracji stanu (z ang. configuration state functions). Taka redukcja kosztu obliczeniowego pozwala na rozszerzenie użycia metod wielokonfiguracyjnych do większych rozmiarowo związków lub dla cząsteczek wymagających uwzględnienia większych przestrzeni aktywnych.

Publikacja przedstawia energie wzbudzeń oraz gradienty dla stanu podstawowego i pierwszego stanu wzbudzonego nowego chromoforu typu donor-(π -mostek)-akceptor opartego na 4-metoxy-1,3-tiazolu. Obliczenia zostały wykonane przy użyciu metod RASPT2/RASSCF oraz metody TDDFT. Okazało się, że obie metody wskazują na silną zależność otrzymanych energii wzbudzenia od struktur będących w stanie równowagi. Pokazano również, że funkcjonały ze zwiększoną ilością dokładnej wymiany (z ang. exact exchange) dają najlepsze oszacowanie właściwości stanu podstawowego i wzbudzonego. Okazało się również, że funkcjonał B3LYP zawodzi, jeśli chodzi o obliczenie energii wzbudzenia, co jest spowodowane jego niedostatkami w opisie stanów typu CT. W tym samym czasie funkcjonały CAM-B3LYP oraz M06-2X dają dobrą zgodność z doświadczalnie wyznaczonym widmem absorpcji w zakresie widma bliskiego ultrafioletu-UV i światła widzialnego-Vis, czyli UV/Vis (z ang. ultraviolet-visible spectroscopy). Obliczone struktury natężeń rezonansowych widm ramanowskich zostały wykorzystane do wyznaczenia najlepszych gradientów stanu podstawowego i wzbudzonego. Otrzymane wyniki jasno wskazują, że gradienty energii stanu wzbudzonego otrzymane za pomocą obu metod, CAM-B3LYP oraz RASSCF, wraz z gradientami stanu podstawowego obliczonymi metodą CAM-B3LYP (geometria stanu) wystarczają do opisu stanów typu CT rozpatrywanego w publikacji

chromoforu. Należy podkreślić, iż publikacja prezentuje pierwsze zastosowanie metody RASSCF do obliczeń natężeń rezonansowych widm ramanowskich.

II) Obliczenie metodą generacji częstości poprzez jej sumowanie (z ang. sum frequency generation) natężeń widm IR/UV SFG dla samoorganizujących się monowarstw na metalach (streszczenie publikacji od H7 do H9).

Ta część dotyczy rozwoju i zastosowań metody do obliczenia oscylacyjnej, nieliniowej spektroskopii IR/UV SFG (z ang. infrared/ultraviolet sum frequency generation spectroscopy). W ostatnich latach, spektroskopia SFG okazała się doskonałym narzędziem do badania struktury i organizacji warstw molekularnych, a to dzięki jej wysokiej czułości umożliwiającej badanie powierzchni takich próbek. Za pomocą tej metody możemy również gruntownie poznać konformację adsorbowanej cząsteczki na różnych warstwach granicznych takich jak ciecz-gaz, ciecz-ciecz, ciało stałe-ciecz oraz ciało stałe-gaz. Natężenia IR/UV mogą być związane z orientacją w przestrzeni adsorbowanych cząstek na powierzchni. Technika ta może być zastosowana np. do badania właściwości konformacyjnych oraz orientacyjnych samoorganizujących się monowarstw. Jednakże, uzyskanie danych dotyczących położenia i orientacji cząstek na powierzchni wymaga połączenia wyników doświadczalnych z teoretycznymi obliczeniami natężeń SFG.

W ramach tego, napisałem program komputerowy w języku Fortran do wykonywania obliczeń widm IR/UV SFG w połączeniu z obliczeniami DFT. Metoda ta została zastosowana do analizy samoorganizujących się monowarstw na powierzchniach metalicznych. Nawiązałem współpracę z grupą doświadczalników z Uniwersytetu w Namur (Belgia). Głównym celem użycia podstawowych metod *ab initio* do obliczeń natężeń SFG jest chęć poprawy dokładności danych strukturalnych, jakie można pozyskać z przeprowadzonych doświadczeń. Pierwsza zaprezentowana o tej tematyce praca [H7] przedstawia szczegółowy opis teorii dotyczącej spektroskopii IR/UV SFG oraz obliczeń DFT. Praca ta posłużyła do zdefiniowania różnych przybliżeń niezbędnych w obliczeniach natężeń SFG oraz badania dokładności różnych odmian DFT. Z kolei następna publikacja [H8] jest pracą, która łączy razem badania doświadczalne z teoretycznymi, i w szczególności skupia się na wyznaczeniu orientacji molekuł adsorbowanych na powierzchni metalicznej za pomocą zależnej od polaryzacji spektroskopii SFG. W końcu, publikacja [H9] jest pracą teoretyczną, która zawiera badania dokładności szeregu modeli molekularnych opartych na różnych metodach

DFT w celu wyznaczenia orientacji cząsteczki. Takie badania są konieczne do oszacowania jakości informacji o orientacji cząstki wykrytych metodami teoretycznymi.

Rozwój i zastosowania teoretycznych obliczeń w spektroskopii IR/UV SFG pozwoliło na opublikowanie 7 artykułów [9, 10, 14, 15, 16, 23, 30] w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Główne wyniki przedstawione zostały w 3 wybranych artykułach, które reprezentują główny nurt badań.

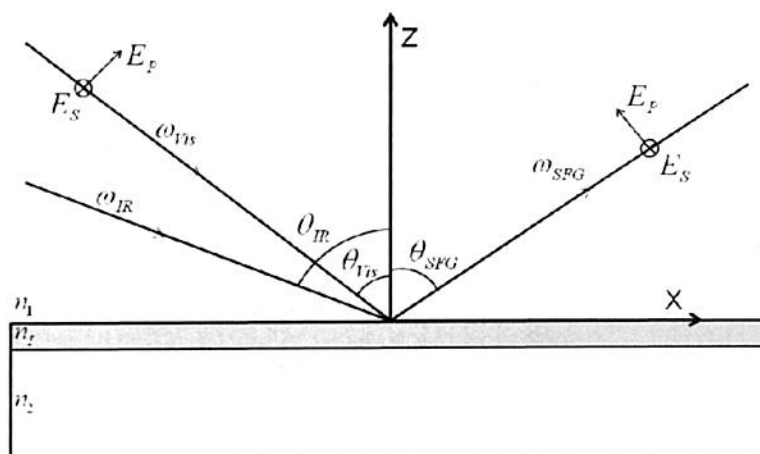
H7. J. Guthmuller, F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans and B. Champagne, *Theoretical Simulation of Vibrational Sum-Frequency Generation Spectra from Density Functional Theory: Application to p-Nitrothiophenol and 2,4-Dinitroaniline*.

ChemPhysChem **10** (2009) 2132-2142

► Własny wkład do publikacji: rozwój teorii, napisanie programu komputerowego w języku Fortran 90 do obliczenia natężeń widm SFG, obliczenia kwantowomechaniczne za pomocą metod chemii kwantowej w szczególności DFT dla związków *p*-nitrotiofenol oraz 2,4-dinitroanilina, analiza oraz interpretacja otrzymanych rezultatów, napisanie i redagowanie publikacji.

► Streszczenie: Praca przedstawia szczegółowy opis teorii dotyczącej spektroskopii IR/UV SFG oraz jej zastosowania do cząsteczek: *p*-nitrotiofenolu oraz 2,4-dinitroaniliny. W spektroskopii IR/UV SFG wykorzystany jest nieliniowy proces, w którym foton o częstotliwości ω_{IR} oraz foton o częstotliwości ω_{UV} zostają przekształcone w jeden pojedynczy foton o częstotliwości $\omega_{SFG} = \omega_{IR} + \omega_{UV}$ (Rysunek 4). W przybliżeniu dipolowym cały proces generacji częstotliwości poprzez sumowanie jest tylko dozwolony w środowisku, w którym brakuje symetrii centrowej. Dlatego, ta technika znalazła szeroki zakres zastosowań w naukach zajmujących się badaniem powierzchni, głównie ze względu na jej specyfikę i uwzględnienie wnętrza tych powierzchni, struktur granicznych i warstw granicznych. W przypadku pojedynczego rezonansu SFG, wiązka promieniowania ultrafioletowego posiada ustaloną częstotliwość odstrojoną od częstotliwości rezonansowej cząsteczki, natomiast wiązka w podczerwieni (z ang. infrared (IR) spectroscopy) jest dostrojona do przejść oscylacyjnych adsorbowanej cząsteczki. W takim przypadku można pokazać, że natężenia otrzymane w spektroskopii SFG mogą być obliczone z natężeń z zakresu IR oraz z nierezonansowych natężeń Ramana.

Oznacza to, że tylko te oscylacje, które są jednocześnie aktywne w widmie podczerwieni i ramanowskim mogą pojawić się w widmie SFG. Co ważne, względne natężenia widma IR/UV SFG mogą być bezpośrednio związane z orientacją adsorbowanych molekuł na powierzchni. Zatem, przedstawiona technika może być wykorzystana do badania konformacyjnych i orientacyjnych właściwości samoorganizujących się monowarstw (z ang. self-assembled monolayers, SAM). **Jednakże, orientacja cząstki może być tylko wyznaczona poprzez połączenie danych doświadczalnych z wynikami obliczeń komputerowych.** Wychodząc naprzeciw takim zapotrzebowaniom napisałem program do obliczeń natężeń widm SFG. Otrzymuję odpowiednie tensory cząsteczki przez wykonanie numerycznych obliczeń pochodnej momentu dipolowego oraz polaryzowalności we współrzędnych normalnych.



Rysunek 4: Geometria eksperymentu SFG. P oznacza polaryzację wiązki wejściowej w płaszczyźnie XZ, natomiast S oznacza polaryzację w płaszczyźnie prostopadłej.

Artykuł zawiera opis teoretycznej metodologii wykorzystanej do obliczeń widm SFG dla różnych układów polaryzacji. Ta technika jest oparta na wykorzystaniu wektorów IR i tensorów Ramana, które otrzymałem z obliczeń metodą DFT oraz przy pomocy zaimplementowanego przeze mnie programu. Zależność struktury oscylacyjnej SFG względem orientacji cząsteczki została obliczona dla cząsteczek *p*-nitrotiofenolu oraz 2,4-dinitroaniliny. Ustaliłem, że prawidłowy wybór baz funkcyjnych jak również odpowiedni dobór funkcjonu XC są konieczne, aby poprawnie przeprowadzić obliczenia natężeń widm SFG. Dzięki temu dostarczają bardzo dokładne oszacowanie orientacji adsorbowanej cząsteczki. Okazuje się, że obliczenia wykonane na poziomie przybliżenia B3LYP/6-311++G(d,p) prowadzą do dobrej zgodności z eksperymentalnie uzyskanymi natężeniami widm IR i Ramana. W szczególności, zostało pokazane, że użycie funkcji polaryzacyjnych i

rozmytych jest konieczne do odtworzenia widm IR i Ramana, a w konsekwencji także do opisu oscylacyjnego widma SFG takich układów jak *p*-nitrotiofenol. Ponadto, badane funkcyjały wymiennie-korelacyjne potwierdziły swój wpływ na względne natężenia. **Według mojej oceny przedstawione badania mogą stanowić podstawę do dalszych prac nad efektywnym wykorzystaniem spektroskopii SFG.** W szczególności chciałbym podkreślić bliską współpracę z kolegami doświadczalnikami z Uniwersytetu w Namur.

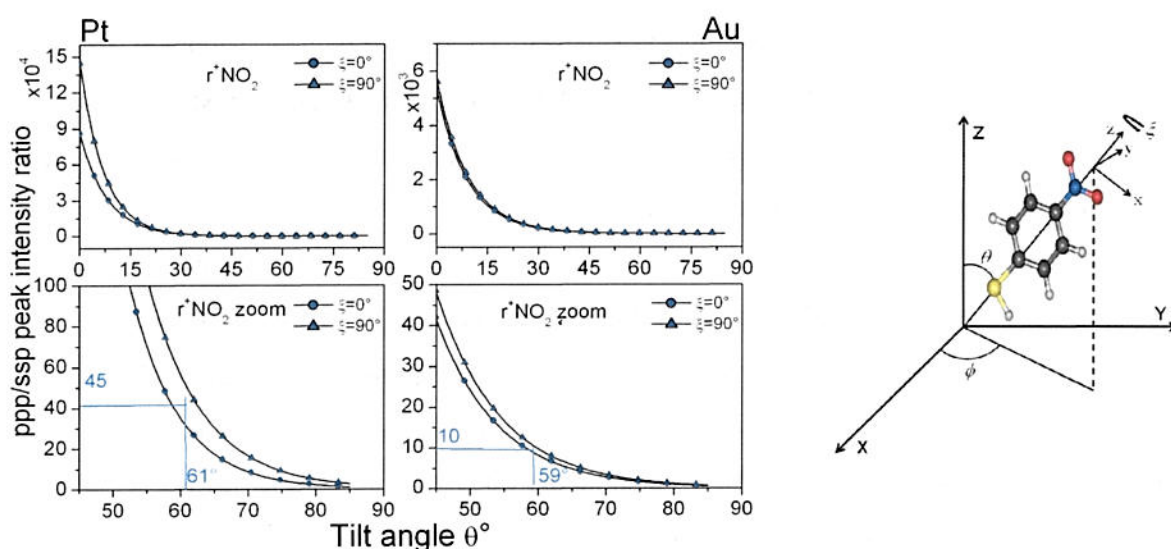
H8. F. Cecchet, D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, Y. Caudano, C. Silien, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *Orientational Analysis of Dodecanethiol and p-Nitrothiophenol SAMs on Metals with Polarisation-Dependent SFG Spectroscopy*. ChemPhysChem **11** (2010) 607-615

► Własny wkład do publikacji: obliczenia za pomocą metod chemii kwantowej, w szczególności DFT oraz wyliczenie tensorów widm IR i Ramana koniecznych do obliczeń natężeń widm SFG przy wykorzystaniu metody generacji częstości poprzez sumowanie, analiza i interpretacja wyników, napisanie części teoretycznej i poprawki do manuskryptu.

► Streszczenie: Opisana poprzednio metoda służąca do obliczeń widm SFG została z powodzeniem zastosowana do kilku związków chemicznych i jest wynikiem wspólnych doświadczalnych i teoretycznych badań. Obecna praca wykorzystuje poprzednio opisane metody teoretyczne służące do obliczeń widm SFG, które zostały zastosowane do badania całego szeregu związków. Praca służy również jako przykład bardzo ścisłej współpracy fizyków teoretycznych i doświadczalnych. Zajmujemy się badaniem samoorganizującej się cienkiej warstwy alkanetiolowej [9] oraz określeniem orientacji cząstki *p*-nitrotiofenolu (*p*-NTP) SAM na powierzchniach platyny i złota, a także SAM dodekanetiolu (DDT), którą badamy przy użyciu zależnej od polaryzacji spektroskopii SFG [14, **H8**]. Również przedstawiamy analizę struktury oscylacyjnej widma SFG polarnej główki modelowanego lipidu, tworzącego membranę biologiczną [16, 30]. Przeprowadzone badania wskazują na to, jak cenne mogą być wyniki teoretyczne przy interpretacji danych eksperymentalnych ze względu na informacje dotyczące orientacji cząsteczki.

Publikacja opisuje wyniki badań orientacji cząsteczek na powierzchniach metalicznych przy pomocy zależnej od polaryzacji spektroskopii SFG. W szczególności, samoorganizujące się monowarstwy DDT i *p*-NTP wyhodowane na powierzchni platyny i złota zostały wybrane jako przykłady pokazujące możliwości połączenia różnych kombinacji polaryzacji typu ppp i ssp, reprezentujące polaryzacje biorących udział wiązek w standardowej kolejności, tzn. SFG,

UV/Vis oraz IR (patrz Rysunek 4). Celem jest otrzymanie informacji o orientacji cząsteczek położonych w warstwie granicznej. Wykazaliśmy, że użycie danych odnoszących się tylko do układu typu ppp, jak to się zwykle robi dla powierzchni metalicznych, nie wystarcza do pełnego określenia orientacji cząstek na powierzchni. Jednakże, byliśmy w stanie pokazać, że dosyć proste połączenie polaryzacji typu ppp i ssp umożliwia wyznaczenie odpowiednich kątów: kąta nachylenia (θ) i kąta obrotu (ξ) grupy metylowej dla DDT SAMs. W przypadku, gdy mamy do czynienia z *p*-NTP, aktywne oscylacje uwzględnione w natężeniach SFG, wykryte tylko dla polaryzacji typu ppp, nie dostarczają informacji o orientacji cząstki. Zmierzanie stosunków natężeń pików ppp/ssp i obliczenie odpowiednich natężeń widm SFG pozwala na odtworzenie kąta nachylenia (θ) cząsteczki *p*-NTP 1,4 do osi (patrz Rysunek 5). **W podsumowaniu można stwierdzić, że pomimo, iż informacje o orientacji uzyskane za pomocą zależnych od polaryzacji pomiarów były już obszernie używane w izolowanych warstwach granicznych, praca ta stanowi ich pierwszą aplikację do powierzchni metalicznych zarówno w aspekcie teoretycznym jak i doświadczalnym.**



Rysunek 5: Teoretyczna zależność stosunków natężeń ppp do ssp od kąta nachylenia θ dla modu r^+NO_2 , gdy kąt rotacji ξ jest ustalony i równy odpowiednio 0° i 90° na powierzchniach platyny (Pt) i złota (Au). Kąty nachylenia zostały wyznaczone dla powierzchni Pt i Au i wynoszą odpowiednio, 61° oraz 59° .

Q+

H9. F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, A. Peremans, B. Champagne and **J. Guthmuller**, *Density functional theory-based simulations of sum frequency generation spectra involving methyl stretching vibrations: effect of the molecular model on the deduced molecular orientation and comparison with an analytical approach*.

J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 124110

► Własny wkład do publikacji: obliczenia za pomocą metod chemii kwantowej, w szczególności DFT oraz wyliczenie tensorów widm IR i Ramana potrzebnych do obliczeń natężeń metodą sumowania częstości, analiza i interpretacja wyników, współredagowanie i poprawki do manuskryptu.

► Streszczenie: Praca została opublikowana w specjalnym wydaniu poświęconym warstwom granicznym typu ciec-ciało stałe i omawia efekt modelu cząsteczkowego na podstawie wyznaczonej orientacji cząstek. Praca dostarcza również porównania pomiędzy wynikami obliczeń przeprowadzonymi za pomocą DFT i metodą analityczną opartą na modelu addytywnych wiązań. Taka praca jest ważna z punktu widzenia oszacowania dokładności zaprogramowanych metod obliczeniowych służących do określenia orientacji cząstek. W takim sensie, wiedza na temat elementów pierwszego tensora hyperpolaryzowalności grupy cząstek jest istotna do dokonania jakościowej interpretacji widm SFG na cienkich organicznych warstwach i warstwach granicznych.

Na podstawie obliczeń przeprowadzonych na poziomie przybliżeń metody DFT, zinterpretowaliśmy widmo SFG grupy metylowej, ułożonej na końcu monowarstwy DDT i jego wpływ na widmo całej cząsteczki. W szczególności, rachunki DFT zostały przeprowadzone dla trzech różnych klas modeli łańcuchów alifatycznych. Pierwsza klasa modeli zawiera łańcuchy alifatyczne, posiadające od 3 do 12 atomów węgla C, w których tylko jedna z grup metylowych może dowolnie drgać, gdy reszta łańcucha jest zamrożona w wyniku silnej nadwyżki ilości atomów C i H. Pozwala to na znalezienie modów wibracyjnych na grupie metylowej. W drugiej klasie, tylko jedna grupa metylowa jest zamrożona, podczas gdy cały pozostały łańcuch może dokonywać drgań. Taka sytuacja pozwala na analizę wpływu łańcucha alifatycznego na drgania rozciągające metylu. W końcu, rozważaliśmy cząsteczkę DDT, dla której rozpatrywaliśmy efekty dwóch przykładowych dielektryków, n-heksanu i n-dodekanu za pomocą modelu PCM. Obliczenia zostały wykonane przy użyciu różnych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych XC celem oszacowania zastosowanych przybliżeń DFT. Używając uzyskanych przy pomocy DFT wektorów podczerwieni i tensorów ramanowskich, obliczono widmo SFG cząsteczki DDT, a następnie wyznaczono orientację

grupy metylowej i porównano ją z otrzymaną z modelu addytywnych wiązań. Przeprowadzona analiza pokazała, że wtedy, kiedy używamy metody DFT do opisu właściwości cząstek, przewidywana orientacja końcowej grupy metylowej zależy od długości łańcucha alkilowego. Wykazano również, że efekt łańcucha jak również wpływ właściwości środowiska dielektryka są małe. **Zamiast tego, zaobserwowano znaczące różnice pomiędzy numerycznymi wynikami otrzymanymi za pomocą metody DFT a tymi uzyskanymi metodą analityczną. Wskazuje to wagę obliczeń elementów tensora hyperpolaryzowalności dla grupy metylowej za pomocą metod chemii kwantowej.**

III) Obliczenia widm absorpcyjnych dimerów cząsteczek za pomocą modelu ekscytonowego (streszczenie publikacji H10 oraz H11).

Ta część opisuje dwie publikacje [H10, H11], które głównie koncentrują się na obliczeniach widm absorpcji dla wybranych, sprzężonych dimerów cząsteczek. Rozwój metod teoretycznych do przewidywania spektroskopowych właściwości dimerów, agregatów i organizujących się cząstek przy pomocy podstawowych obliczeń typu *ab initio*, pozostaje ciągle bardzo współczesnym i atrakcyjnym tematem, w szczególności dlatego, ponieważ takie przewidywanie zawiera w sobie wiele teoretycznych wyzwań. Jednym z tych wyzwań jest opis struktury wibronowej widm absorpcji poszczególnych dimerów. W ramach tego tematu, napisałem program do obliczenia wielowymiarowych czynników FC w połączeniu z obliczeniami metodą TDDFT. Również stworzyłem, rozwinąłem i zaimplementowałem wibronową teorię ekscytonowo sprzężonych dimerów cząsteczek, w celu stosowania w obliczeniach widm absorpcji. Określenie struktury wibronowej łączy się z rozwojem wspomnianej już poprzednio rezonansowej spektroskopii ramanowskiej, wykorzystującej również czynniki Francka-Condon. Pierwsza z prac [H10] prezentuje pierwsze zastosowanie nowego podejścia, w którym to porównano metody supramolekularne i ekscytonowe, aby mieć możliwość scharakteryzowania dokładności metod. Druga publikacja [H11] przedstawia udoskonalenie opisu struktury wibronowej poprzez rozszerzenie rozmiaru bazy funkcyjnej dla dimeru. Tak więc, aby oszacować metodę ekscytonową, we wspomnianej publikacji dokonałem szczegółowego porównania pomiędzy widmami uzyskanymi doświadczalnie, a tymi uzyskanymi w wyniku obliczeń przy wykorzystaniu przybliżeń na różnych poziomach.



Rozwój i zastosowanie teoretycznych obliczeń widm absorpcji dimerów cząsteczek zaowocowało powstaniem dwóch publikacji [H10, H11] w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

H10. J. Guthmuller, F. Zutterman and B. Champagne, *Prediction of Vibronic Coupling and Absorption Spectra of Dimers from Time-Dependent Density Functional Theory: The Case of a Stacked Streptocyanine*.

J. Chem. Theory Comput. **4** (2008) 2094-2100

► Własny wkład do publikacji: rozwój teorii, napisanie programu komputerowego do obliczania widm absorpcji dimerów cząstek, obliczenia za pomocą metod chemii kwantowej, w szczególności TDDFT dla cząsteczki streptocyjaniny, analiza i interpretacja wyników, napisanie i redagowanie manuskryptu.

► Streszczenie: Praca nad tą tematyką została zapoczątkowana we współpracy z firmą AGFA-Gevaert i polegała na przewidywaniu optycznych właściwości kryształów organicznych. W ramach tej pracy rozwinąłem metodę do obliczeń struktur wibronowych sprzężonych dimerów cząstek. Podstawowym celem tej pracy było zastosowanie metody do rozmiarowo mniejszego modelu związków chemicznych, zanim zostaną rozpatrzone większe agregaty. Zaproponowane przeze mnie podejście jest oparte na modelu ekscytonowym, który wymaga następujących obliczeń (i) widma absorpcji monomeru otrzymanego za pomocą czynników FC i obliczeń TDDFT, (ii) przesunięcia ekscytonowego opisującego oddziaływanie pomiędzy monomerami, oraz (iii) wartości i wektorów własnych Hamiltonianu wzbudzonego dimeru ekscytonowego, z którego może być obliczone widmo absorpcji. W tym celu, napisałem program obliczający wielomodowe czynniki FC cząstek włączając w to tzw. efekt Duschinsky'ego (tzn. mieszanie modu pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym) i przy użyciu rekurencyjnych wzorów zaproponowanych przez Doktorova. Mój program również zawiera procedurę do tworzenia i diagonalizacji wibronowego Hamiltonianu dimeru jak również może generować widmo absorpcji dimeru. Kopia programu została dostarczona firmie AGFA-Gevaert po zakończeniu projektu.

Omawiana publikacja opisuje pierwsze zastosowanie wspomnianej procedury do obliczeń widm absorpcyjnych dla streptocyjaniny i jej połączonym wiązaniem kowalencyjnym dimerem. Dwie metody oparte na wielomodowych czynnikach FC zostały zastosowane do testowania dokładności modelu ekscytonowego. W pierwszym podejściu monomer i dimer są traktowane jako pojedyncze cząsteczki i dla obu układów wylicza się czynniki FC. Drugie

podejście jest oparte na diagonalizacji Hamiltonianu dimeru, jaki jest zbudowany z czynników FC dla monomeru i wielkości opisujących sprzężenie elektronowe pomiędzy monomerami. Oba podejścia z powodzeniem odtworzyły przesunięcie hypsochromowe maksimum absorpcji pojawiające się pod wpływem dimeryzacji z dokładnością do 0.05 eV. Struktura wibronowa monomeru prezentuje dobrą zgodność z doświadczeniem i słabo zależy od włączenia rotacyjnych efektów Duschinsky'ego. Kształt i względne natężenie widma dimeru są jakościowo odtworzone przez oba podejścia, każde z nich jest w stanie opisać większość właściwości wibronowych. Co więcej, uwzględnienie efektów solwatacyjnych w obliczeniu sprzężenia elektronowego wewnątrz monomeru, poprawia zgodność z doświadczeniem. Zgodność ta przejawia się po pierwsze, w odpowiednim zmniejszeniu intensywności w maksimum, a po drugie przez przesunięcie widma w kierunku dłuższych długości fal. **Badania przedstawione w tym artykule pokazują efektywność obliczeń przeprowadzonych za pomocą metod chemii kwantowej do przewidywania absorpcyjnych widm dimerów.** Z tego powodu mogą one być użyte jako pierwszy krok do opisu sprzężeń wibronowych w agregatach cząsteczek.

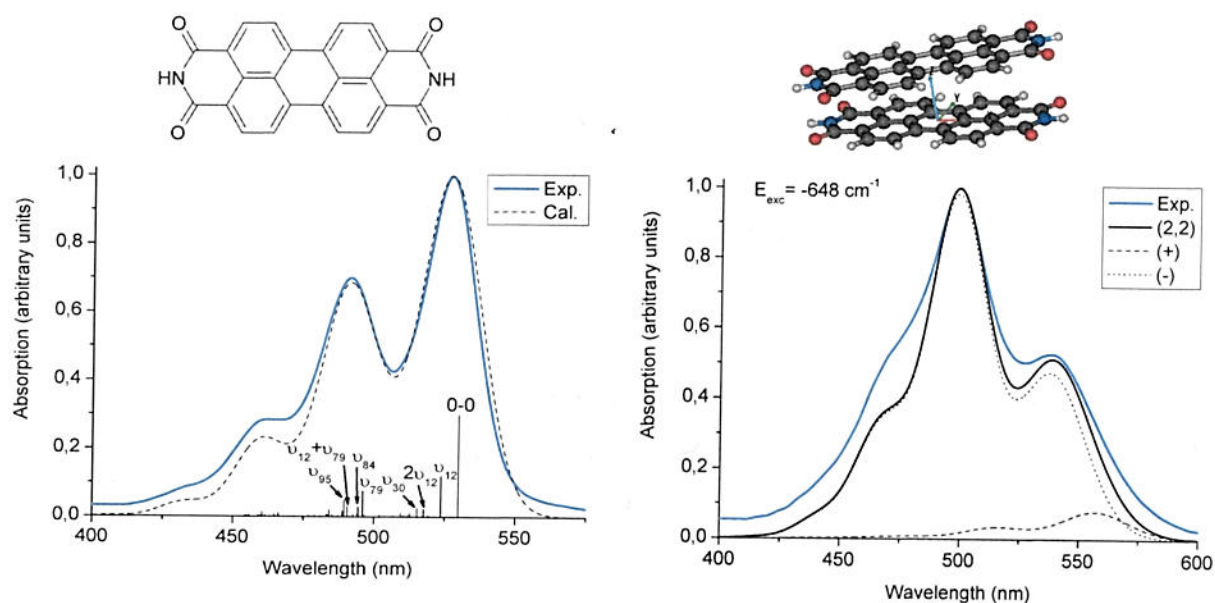
H11. J. Guthmuller, F. Zutterman and B. Champagne, *Multimode simulation of dimer absorption spectra from first principles calculations: Application to the 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide dimer.*

J. Chem. Phys. **131** (2009) 154302

► Własny wkład do publikacji: udoskonalenie teorii i napisanie odpowiedniego programu, wykonanie obliczeń kwantowochemicznych z wykorzystaniem metod TDDFT i TDHF dla dimeru, 4,9,10-perylenetetrakarboksylowego diimidu, analiza i interpretacja wyników, napisanie i redakcja publikacji.

► Streszczenie: Praca jest przykładem drugiego zastosowania obliczeń widm absorpcji dimerów cząstek opartych o metodę typu *ab initio* połączoną z wielomodową wibronową teorią sprzężonych identycznych monomerów. W porównaniu do poprzedniej pracy [H10], gdzie wzbudzenia oscylacyjne są powiązane ściśle ze wzbudzeniami elektronowymi, tutaj model wibronowy został uogólniony w taki sposób, że wibronowa baza funkcyjna zawiera wzbudzenia oscylacyjne dla obu stanów elektronowych tzn. podstawowego i wzbudzonego. Do ilustracji zagadnienia wykonano obliczenia dla dimeru perylenetetrakarboksylowego diimidu (PDI) z wykorzystaniem poprzednio opublikowanej geometrii układu, określonej za pomocą rachunków w DFT uwzględniających dodatkowo empiryczne poprawki energii

dyspersji. Na początku, widmo absorpcji monomeru zostało uzyskane w oparciu o obliczenia metodą TDDFT, a jego struktura wibronowa w bardzo dobrym stopniu zgadza się z przeprowadzonym eksperymentem (patrz Rysunek 6). Następnie, widma dimeru zostały obliczone przy użyciu energii sprzężenia ekscytonowego, określonych na różnych poziomach przybliżeń, np. z metodą TDDFT lub TDHF, jak również z uwzględnieniem i bez uwzględnienia efektów solwacyjnych używając modelu PCM. Obliczone widmo absorpcji dimeru okazało się zależne od wartości energii sprzężenia ekscytonowego, jak również od włączenia oscylacyjnych wzbudzeń stanu podstawowego do bazy. Pokazaliśmy również, że wzięcie pod uwagę tylko fundamentalnych wzbudzeń oscylacyjnych dla elektronowego stanu podstawowego prowadzi do prawie całkowitej zbieżności widm i z tego powodu może być używane jako bardzo dobre pierwsze przybliżenie. Porównanie z doświadczeniem (patrz Rysunek 6) pokazuje, że widmo absorpcji dimeru PDI może być z powodzeniem odtworzone przy wykorzystaniu energii sprzężenia ekscytonowego określonego przez TDDFT pod warunkiem uwzględnienia efektów rozpuszczalnika. **W końcu, przeprowadzone badania przedstawiają bardzo duże znaczenie obliczeń typu *ab initio* obliczeń uzupełnionych o pewne odpowiednie modele fizyczne do określenia spektroskopowych właściwości oddziałujących cząstek.**



Rysunek 6: Porównanie pomiędzy doświadczalnymi i teoretycznymi widmami absorpcji dla monomeru PDI (lewy panel) i dla dimeru PDI (prawy panel).

OPIS INNYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Moje pierwsze osiągnięcia naukowe zostały zrealizowane podczas przygotowywanej przeze mnie pracy doktorskiej na Uniwersytecie Claude Bernard w Lionie (Francja), gdzie przebywałem od października 2002 roku do października 2006 roku. Praca ta dotyczyła opisu teoretycznego układów cząsteczek mających nieliniowe optyczne (z ang. nonlinear optical properties, NLO) właściwości. Nieliniowe optyczne właściwości cząsteczek są opisane za pomocą hyperpolaryzowalności, do obliczeń której stosuje się metody typu *ab initio* i DFT/TDDFT. W moich badaniach wykorzystałem spektroskopię opartą na generacji drugiej harmonicznej i na hyperrozpraszaniu Rayleigha dzięki bezpośredniej współpracy z miejscowymi grupami doświadczalników z "Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire". Te techniki pozwalają na badanie procesu, w którym dwa optyczne fotony są przekształcone w jeden foton i są dobrze przystosowane do badania układów z warstwami granicznymi np. warstwą graniczną membrany lub do projektowania nowych materiałów ze specyficznymi właściwościami nieliniowymi. Moja praca dotyczyła przeprowadzenia teoretycznych badań kilku wybranych chromoforów włączając w to pochodne związku *para*-nitrofenylfosfat jak również aromatycznych aminokwasów tryptofanu, tyrozyny i fenyloalaniny. Wyniki moich badań zostały opublikowane w trzech artykułach naukowych [1, 2, 4] i dostarczyły szczegółowej wiedzy na temat związku pomiędzy strukturami a właściwościami NLO układów molekularnych, jak również efektami otoczenia, np. rozpuszczalnika.

Niedawno, również uczestniczyłem w badaniach NLO właściwości szeregu tzw. „bent-shaped” mezogenów [24]. Wykonałem obliczenia w celu badania efektów różnych grup akceptorów i parametrów geometrycznych, jak np. wpływu kąta pomiędzy ramionami cząsteczki na właściwości NLO. Z otrzymanych wyników można było wywnioskować i zdecydować czy rozpatrywane układy są warte syntetyzowania.

Jestem również współuczestnikiem badań [6] dotyczących właściwości optycznych fioletu krystalicznego chromoforu w wodnym roztworze. W tej pracy, moim wkładem było napisanie programu do obliczenia czynników Francka-Condon opisywających wibronową strukturę widma absorpcji.

Podczas pobytu w Jenie, obliczyłem energie trypletowego stanu wzbudzonego szeregu kompleksów za pomocą metod DFT/TDDFT [20]. Moje obliczenia pozwoliły na

identyfikację charakteru stanów trypletowych zaangażowanych w zależne od temperatury emisyjne właściwości związków.

Z chwilą mojego przyjazdu do Gdańska, rozpocząłem pracę nad nową tematyką badawczą jaką jest obliczenie energii jonizacji oraz poznanie struktury wibronowej widma fotoelektronów dla małych i średnich rozmiarów cząsteczek. Taką tematykę rozwijam w ścisłej współpracy z dr inż. M. Łabuda (w zakresie teorii) oraz z dr M.A. Śmiałek Telegą (w zakresie doświadczenia) z Politechniki Gdańskiej. Obecnie prowadzimy badania dla kilku rodzajów estrów w oparciu o metody *ab initio* oraz metodę DFT. Pierwsza, teoretyczna praca [32] została ostatnio opublikowana dla estru o nazwie mrówczan etylu.

PUBLIKACJE NAUKOWE

Poniżej przedstawione zostały moje publikacje naukowe. Artykuły prezentujące osiągnięcie naukowe (cykl wybranych **11** publikacji) oznaczone zostały jako **HX**.

1) **J. Guthmuller** and D. Simon, *Water solvent effect on the first hyperpolarizability of p-nitrophenol and p-nitrophenylphosphate: A time-dependent density functional study.*

J. Chem. Phys. **124** (2006) 174502

2) **J. Guthmuller** and D. Simon, *Linear and Nonlinear Optical Response of Aromatic Amino Acids: A Time-Dependent Density Functional Investigation.*

J. Phys. Chem. A **110** (2006) 9967-9973

H1. 3) **J. Guthmuller** and B. Champagne, *Time dependent density functional theory investigation of the resonance Raman properties of the julolidinemalononitrile push-pull chromophore in various solvents.*

J. Chem. Phys. **127** (2007) 164507

4) **J. Guthmuller** and D. Simon, *Nonlinear Optical Properties of Conjugated Molecules Studied by Time-Dependent Density Functional Theory.*

AIP Conf. Proc. **963** (2007) 318

5) **J. Guthmuller** and B. Champagne, *Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated by Time-Dependent Density Functional Theory: Vibronic and Solvent Effects.*

J. Phys. Chem. A **112** (2008) 3215-3223

6) C. Loison, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, **J. Guthmuller** and D. Simon, *Microsolvation Effects on the Optical Properties of Crystal Violet.*

Chem. Eur. J. **14** (2008) 7351-7357

H2. 7) **J. Guthmuller** and B. Champagne, *Resonance Raman Spectra and Raman Excitation Profiles of Rhodamine 6G from Time-Dependent Density Functional Theory.*

ChemPhysChem **9** (2008) 1667-1669



H10. 8) **J. Guthmuller**, F. Zutterman and B. Champagne, *Prediction of Vibronic Coupling and Absorption Spectra of Dimers from Time-Dependent Density Functional Theory: The Case of a Stacked Streptocyanine*.

J. Chem. Theory Comput. **4** (2008) 2094-2100

9) D. Lis, A. Peremans, Y. Sartenauer, Y. Caudano, A. A. Mani, L. Dreesen, P. A. Thiry, **J. Guthmuller**, B. Champagne and F. Cecchet, *Self-Assembled Film Organization in Fast Microcontact Printing Investigated by Sum-Frequency Generation Spectroscopy*.

J. Phys. Chem. C **113** (2009) 9857-9864

H7. 10) **J. Guthmuller**, F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry, A. Peremans and B. Champagne, *Theoretical Simulation of Vibrational Sum-Frequency Generation Spectra from Density Functional Theory: Application to p-Nitrothiophenol and 2,4-Dinitroaniline*.

ChemPhysChem **10** (2009) 2132-2142

11) B. Champagne, **J. Guthmuller**, V. Liégeois and O. Quinet, *Methods for Simulating and Interpreting Vibrational Spectra of Molecules*.

AIP Conf. Proc. **1108** (2009) 30

H11. 12) **J. Guthmuller**, F. Zutterman and B. Champagne, *Multimode simulation of dimer absorption spectra from first principles calculations: Application to the 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide dimer*.

J. Chem. Phys. **131** (2009) 154302

H3. 13) **J. Guthmuller**, B. Champagne, C. Moucheron and A. Kirsch-De Mesmaeker, *Investigation of the Resonance Raman Spectra and Excitation Profiles of a Monometallic Ruthenium(II) $[Ru(bpy)_2(HAT)]^{2+}$ Complex by Time-Dependent Density Functional Theory*.

J. Phys. Chem. B **114** (2010) 511-520

14) F. Cecchet, D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, G. Fonder, Z. Mekhalif, Y. Caudano, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *Theoretical Calculations and Experimental Measurements of the Vibrational Response of p-NTP SAMs: An Orientational Analysis*.

J. Phys. Chem. C **114** (2010) 4106-4113



H8. 15) F. Cecchet, D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, Y. Caudano, C. Silien, A. A. Mani, P. A. Thiry and A. Peremans, *Orientational Analysis of Dodecanethiol and p-Nitrothiophenol SAMs on Metals with Polarisation-Dependent SFG Spectroscopy*.
ChemPhysChem **11** (2010) 607-615

16) D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, C. Humbert, B. Busson, A. Tadjeddine, A. Peremans and F. Cecchet, *Selective detection of the antigenic polar heads of model lipid membranes supported on metals from their vibrational nonlinear optical response*.
Chem. Phys. Lett. **489** (2010) 12-15

17) S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, **J. Guthmuller**, L. González, M. Schmitt, S. Rau and J. Popp, *Photochemical Fate: The First Step Determines Efficiency of H₂ Formation with a Supramolecular Photocatalyst*.
Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 3981

18) **J. Guthmuller** and L. González, *Simulation of the resonance Raman intensities of a Ruthenium-Palladium photocatalyst by time dependent density functional theory*.
Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 14812-14821

H4. 19) **J. Guthmuller**, *Assessment of TD-DFT and CC2 methods for the calculation of resonance Raman intensities: Application to o-nitrophenol*.
J. Chem. Theory Comput. **7** (2011) 1082-1089

20) R. Siebert, C. Hunger, **J. Guthmuller**, F. Schlütter, A. Winter, U. S. Schubert, L. González, B. Dietzek and J. Popp, *Direct observation of temperature dependent excited-state equilibrium in dinuclear ruthenium terpyridine complexes bearing electron-poor bridging ligands*.
J. Phys. Chem. C **115** (2011) 12677-12688

21) S. Kupfer, **J. Guthmuller**, M. Wächtler, S. Losse, S. Rau, B. Dietzek, J. Popp and L. González, *Protonation effects on the resonance Raman properties of a novel (terpyridine)Ru(4H-imidazole) complex: An experimental and theoretical case study*.
Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 15580-15588

22) M. Wächtler, S. Kupfer, **J. Guthmuller**, J. Popp, L. González and B. Dietzek, *Influence of Multiple Protonation on the Initial Excitation in a Black Dye*.
J. Phys. Chem. C **115** (2011) 24004-24012

- H9.** 23) F. Cecchet, D. Lis, Y. Caudano, A. A. Mani, A. Peremans, B. Champagne and **J. Guthmuller**, *Density functional theory-based simulations of sum frequency generation spectra involving methyl stretching vibrations: effect of the molecular model on the deduced molecular orientation and comparison with an analytical approach.*
J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 124110
- 24) B. Champagne, **J. Guthmuller**, F. Perreault and A. Soldera, *Theoretical Design of the Molecular Structure of Bent-Core Mesogens with Large Second-Order Nonlinear Optical Properties.*
J. Phys. Chem. C **116** (2012) 7552-7560
- 25) M. Wächtler, **J. Guthmuller**, L. González and B. Dietzek, *Analysis and characterization of coordination compounds by resonance Raman spectroscopy.*
Coord. Chem. Rev. **256** (2012) 1479-1508
- H5.** 26) S. Kupfer, M. Wächtler, **J. Guthmuller**, J. Popp, B. Dietzek and L. González, *A Novel Ru(II) Polypyridine Black Dye Investigated by Resonance Raman Spectroscopy and TDDFT Calculations.*
J. Phys. Chem. C **116** (2012) 19968-19977
- 27) M. Wächtler, S. Kupfer, **J. Guthmuller**, S. Rau, L. González and B. Dietzek, *Structural Control of Photoinduced Dynamics in 4H-Imidazole-Ruthenium Dyes.*
J. Phys. Chem. C **116** (2012) 25664-25676
- 28) B. Champagne and **J. Guthmuller**, *Simulating and interpreting vibrational spectra of molecules: The resonant Raman spectra of rhodamine 6G.*
AIP Conf. Proc. **1504** (2012) 928
- H6.** 29) S. Kupfer, **J. Guthmuller** and L. González, *An Assessment of RASSCF and TDDFT Energies and Gradients on an Organic Donor-Acceptor Dye Assisted by Resonance Raman Spectroscopy.*
J. Chem. Theory Comput. **9** (2013) 543-554
- 30) D. Lis, **J. Guthmuller**, B. Champagne, C. Humbert, B. Busson, A. Peremans and F. Cecchet, *Vibrational Sum-Frequency Generation Activity of a 2,4-dinitrophenyl Phospholipid Hybrid Bilayer: Retrieving Orientational Parameters from a DFT Analysis of Experimental Data.*
ChemPhysChem **14** (2013) 1227-1236



31) L. Zedler, **J. Guthmuller**, I. Rabelo de Moraes, S. Krieck, M. Schmitt, J. Popp and B. Dietzek, *Redox State Sensitive Spectroscopy of the Model Compound $[(H-dcbpy)_2Ru^{II}(NCS)_2]^{2-}$ ($dcbpy=2,2'$ -Bipyridine-4,4'-dicarboxylato).*

J. Phys. Chem. C **117** (2013) 6669-6677

32) M. Labuda and **J. Guthmuller**, *Theoretical study of the photoelectron spectrum of ethyl formate: Ab initio and density functional theory investigation.*

Eur. Phys. J. Special Topics **222** (2013) 2257-2266

33) L. Zedler, **J. Guthmuller**, I. Rabelo de Moraes, S. Kupfer, S. Krieck, M. Schmitt, J. Popp, S. Rau and B. Dietzek, *Resonance-Raman spectro-electrochemistry of intermediates in molecular artificial photosynthesis of bimetallic complexes.*

Chem. Commun. (2014) DOI: 10.1039/c3cc47487a

Julien Guthmuller
