

SPEKTROSKOPIA NIR - MODELOWANIE KWANTOWO-MECHANICZNE WIDM JAKO NARZĘDZIE W BADANIACH PODSTAWOWYCH I WSPARCIE ZASTOSOWAŃ ANALITYCZNYCH

NIR SPECTROSCOPY - SPECTRA SIMULATION AS A POTENT TOOL IN BASIC RESEARCH AND ANALYTICAL APPLICATIONS

Krzysztof B. Beć^{1*}, Justyna Grabska^{1*}

*¹University of Innsbruck, Institute of Analytical Chemistry and Radiochemistry,
Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Austria*

**e-mail: krzysztof.bec@uibk.ac.at, justyna.grabska@uibk.ac.at*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawy fizyczne spektroskopii NIR

1.1. Kwantowo-mechaniczny opis przejść oscylacyjnych

1.2. Podstawowe zrozumienie i praktyczna interpretacja widm NIR

2. Zastosowania

2.1. Chemia fizyczna

2.2. Wsparcie analizy jakościowej i ilościowej za pomocą spektroskopii NIR

2.2.1. Interpretacja różnic instrumentalnych

2.2.2. Chemiczna interpretacja modeli kalibracyjnych

2.2.3. Zakres daktyloskopowy widm NIR złożonych struktur
molekularnych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Krzysztof Beć pracuje w zespole badawczym prof. Christiana W. Hucka na Uniwersytecie w Innsbrucku od 2019 roku. Uzyskał stopień doktora w dziedzinie chemii fizycznej i teoretycznej w 2014 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W latach 2015-2018 pracował w zespole prof. Yukihiko Ozakiego na Uniwersytecie Kwansei-Gakuin w Japonii, zajmując się spektroskopią oscylacyjną oraz nową techniką spektroskopii elektronowej w zakresie dalekiego nadfioletu (ATR-FUV-DUV). Jest autorem ponad 80 artykułów, 1 książki i 14 rozdziałów, głównie poświęconych spektroskopii NIR. Jego doświadczenie naukowe pozwala mu na unikalne spojrzenie na praktyczne zastosowania spektroskopii teoretycznej w chemii analitycznej. Dr. Beć otrzymał wiele stypendiów, w tym prestiżowe stypendium/staż JSPS (Japonia), stypendium rządu Irlandii oraz kierownictwo projektu badawczego w ramach programu Lise Meitner agencji finansującej badania naukowe Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF w Austrii.



<https://orcid.org/0000-0003-0822-5098>

Dr Justyna Grabska uzyskała stopień doktora (2015) w dziedzinie chemii fizycznej i teoretycznej na Uniwersytecie Wrocławskim. Jej praca doktorska koncentrowała się na opracowywaniu nowych metod analizy widm oscylacyjnych w celu badania wysokoczęstotliwościowych właściwości dielektrycznych. Po dołączeniu do zespołu prof. Christiana W. Hucka na Uniwersytecie w Innsbrucku w Austrii, poszerzyła swoje pole badawcze o spektroskopię analityczną. Następnie pracowała w grupie prof. Yukihiko Ozakiego (Kwansei Gakuin University, Japonia), gdzie skupiała się na wykorzystaniu nowych metod chemii teoretycznej w spektroskopii NIR i ich zastosowaniu do badania właściwości biomolekuł. Dr. Grabska w 2019 powróciła do laboratorium prof. Christiana W. Hucka w Innsbrucku, gdzie obecnie kontynuuje swoją pracę nad rozwojem analitycznej spektroskopii NIR. Jej głównym wkładem w postęp naukowy jest opracowanie nowych metod analizy spektroskopii NIR opartych na metodach chemii komputerowej. W 2023 roku zdobyła prestiżowy grant Elise Richter, finansowany przez agencję badawczą Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF w Austrii.



<https://orcid.org/0000-0002-9280-2902>

ABSTRACT

Near-infrared (NIR) spectroscopy is a powerful technique that has been extensively used for the qualitative and quantitative analysis of a broad range of chemical compounds in various fields, such as pharmaceuticals, food, and environmental monitoring. However, the interpretation of NIR spectra is often challenging due to the complex line shape and overlapping signals that make it difficult to assign the bands to specific molecular vibrations. In recent years, significant advancements in theoretical methods have enabled the calculation of NIR spectra for a variety of molecules, paving the way for the integration of computational chemistry and NIR spectroscopy. This emerging field offers a wealth of opportunities to improve our understanding of the spectral features and to provide detailed molecular fingerprints that are essential for fundamental research and practical applications. Accurate simulation of NIR bands unlocks new potential in exploring the solvent effect or intermolecular interactions, in which cases interpreted overtones and combination bands provide unique information, complementary to that extracted from the fundamental bands observed in mid-infrared (MIR) region. In the area of applications, by reproducing the spectra of molecules with complex structures, theoretical calculations can provide new physical insights into the nature of the vibrational modes that contribute to the spectral signals. This knowledge can be used to improve the accuracy and reliability of chemometric models that are commonly used in quantitative analysis.

Keywords: spectra simulation, near-infrared (NIR), spectra interpretation, overtones, combination bands, band assignments

Słowa kluczowe: modelowanie kwantowo-mechaniczne widm, spektroskopia absorpcyjna w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), interpretacja widm, nadtony, pasma drgań kombinacyjnych, przypisania pasm

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- 2DCOS - dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna (two-dimensional correlation spectroscopy)
- ATR - całkowite wewnętrzne odbicie (Attenuated Total Reflection)
- DFT – teoria funkcjonału gęstości (density functional theory)
- FT - transformata Fouriera (Fourier transform)
- GVPT2 - uogólniona metoda zaburzeń drugiego rzędu (Generalized Vibrational Second-Order Perturbation Theory)
- MIR - zakres średniej podczerwieni (mid-infrared)
- NIR - zakres bliskiej podczerwieni (near-infrared)
- PLSR – regresja metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów (Partial Least Squares Regression)
- SW-NIR – krótkofalowa część zakresu bliskiej podczerwieni (short-wavelength NIR)
- VSCF - metoda pola samouzgodnionego (Vibrational Self-Consistent Field)
- VPT2 - oscylacyjna metoda zaburzeń drugiego rzędu (Vibrational Second-Order Perturbation Theory)
- VCI - oscylacyjna metoda oddziaływania konfiguracji (Vibrational Configuration Interaction)

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich czterech dziesięcioleci spektroskopia absorpcyjna w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) (800–2500 nm; 12,500–4000 cm^{-1}) stała się jedną z najbardziej powszechnych i przydatnych metod chemii analitycznej, dostarczając nieinwazyjnego narzędzia do szybkiej jednoczesnej charakterystyki jakościowej i ilościowej szerokiej gamy próbek [1-3]. Obecnie pozostaje to szybko rozwijająca się technika analityczna, zdobywająca uznanie w coraz szerszych kręgach laboratoriów badawczych i w różnych zastosowaniach praktycznych. Głównie znana jako narzędzie analityczne użyteczne do analizy ilościowej i jakościowej, spektroskopia NIR jest szczególnie ważna w sektorze rolniczym [4,5] i żywnościowym [6-10], przemyśle farmaceutycznym [11,12], w analizach produktów naturalnych [13,14], analizach środowiskowych [15,16] i szeroko pojętej charakterystyce materiałów [17-19]. Potencjał tej techniki jest również widoczny w badaniach biologicznych [20-22], medycznych [23-25] i obrazowaniu [26], a także w chemii fizycznej, jak np. w badaniach własności drgań molekularnych i oddziaływań międzycząsteczkowych. Unikalny jest wkład tej dziedziny w badania podstawowe i w obrębie chemii fizycznej, na przykład w zakresie natury drgań molekularnych i interakcji międzycząsteczkowych [27-30].

Zalety spektroskopii NIR zarówno w badaniach podstawowych, jak i w zastosowaniach, ściśle wynikają z kilku jej fundamentalnych własności. Główną różnicą między widmami NIR i MIR (spektroskopia absorpcyjna w zakresie średniej podczerwieni) lub Ramana jest różnica między obserwowanymi typami pasm oscylacyjnych. Widma NIR składają się tylko z pasm nadtonów i drgań kombinacyjnych. Interpretacja tych pasm, z wyjątkiem nadtonów stosunkowo prostych cząsteczek, poprzez analizę odpowiadającym im pasm drgań fundamentalnych (obserwowanych w widmach MIR lub Ramana) napotyka spore trudności. Niektóre pasma w widmach NIR, np. rozciągające X-H, są bardziej intensywne, inaczej również wpływa na te intensywności obecność oddziaływań międzycząsteczkowych lub inne własności otoczenia chemicznego molekuly. Te zjawiska dostarczają cennych informacji na temat wiązania wodorowego lub efektu rozpuszczalnika [27,30]. Poza tym, w przypadku prostszych cząstek, rozseparowanie pasm nadtonów jest niejednokrotnie większe niż między odpowiednimi pasmami drgań fundamentalnych w widmach MIR i/lub Ramana, ułatwiając analizę położenia pasm w zakresie NIR. Z drugiej strony, w aplikacjach praktycznych duże znaczenie mają niższe wartości współczynnika ekstynkcji odpowiadające pasmom nadtonów i drgań kombinacyjnych. W efekcie, analiza wielu rodzajów próbek spektroskopią NIR może zostać wykonana poprzez bezpośredni pomiar widma refleksyjności (R) powierzchni próbki w jej natywnej postaci. W przypadku spektroskopii MIR, wymagane jest przygotowanie próbki; odbywa się to na przykład poprzez osadzenie próbki w nieabsorbującej macierzy (na przykład, metoda pastylki KBr) lub użycie techniki całkowitego wewnętrznego odbicia w spektroskopii w średniej podczerwieni (ATR-IR). W obu przypadkach, istotnie zwiększa to złożoność procesu analizy, co ma

decydujące znaczenie w zastosowaniach praktycznych, szczególnie w przemyśle. Należy także wspomnieć o innych czynnikach instrumentalnych, takich jak dostępność relatywnie niedrogich fotodetektorów zamiast termodetektorów potrzebnych w przypadku spektroskopii MIR, źródeł emitujących światło białe, bardziej praktycznych materiałów optycznych, jak również sond światłowodowych, które w zakresie bliskiej podczerwieni są zdecydowanie bardziej praktyczne niż te, które mogą być stosowane w zakresie średniej podczerwieni. Te cechy bywają decydujące dla wyboru stosowanej spektroskopii w aplikacjach analitycznych [3].

Zaawansowane technologie sensorów, miniaturyzacja oraz zastosowanie sensorów w dronach oraz szybki rozwój zaawansowanych analiz danych, sprawiają, że spektroskopia NIR jest stale ulepszana [1,31-34]. Mimo to, wewnętrzna złożoność widm NIR i trudność w interpretacji jej wyników pozostają ograniczającymi czynnikami w szeregu potencjalnych zastosowań [35-39]. Szerokie pasma charakterystyczne dla widm NIR, wynikające z wysokiego stopnia nakładania, często powodują trudności w bezpośredniej interpretacji, ponieważ wiele grup chemicznych nie posiada przejrzystego zakresu daktyloskopowego widma, co jest tak cenione w spektroskopii MIR oraz Ramana [36].

W swojej historii rozwoju, spektroskopia oscylacyjna skorzystała w dużym stopniu z teorii i chemii obliczeniowej, co zostało opisane w niedawnym artykule [31]. W spektroskopii MIR lub Ramana, dobre zrozumienie pojawiających się w widmach pasm drgań podstawowych można osiągnąć dzięki łatwo dostępnym obliczeniom mechaniki kwantowej, które są powszechnie wykorzystywane [40]. Przybliżenie harmoniczne pozwala przewidzieć pasma drgań fundamentalnych z często wystarczającą dokładnością [31]. Natomiast spektroskopia NIR napotykała tutaj kluczowe ograniczenia, ponieważ nadtony i pasma drgań kombinacyjnych nie są dostępne w obliczeniach harmonicznych [41-42], co czyni koniecznym zastosowanie zdecydowanie bardziej złożonych metod anharmonicznych [43-45].

Ostatnie kilka lat przyniosły znaczne postępy w zastosowaniu metod chemii teoretycznej do spektroskopii NIR [31,36,37,43]. Szczegółowe interpretacje widm prostych cząsteczek, takich jak alkohole [46,47], fenole [48], nitryle [49] w istotny sposób poprawia zrozumienie subtelných cech widm NIR. Możliwe stały się również badania bardziej złożonych cząsteczek o dużym znaczeniu praktycznym, takich jak witaminy [50], terpeny [51], alkaloidy [52], kwasy nukleinowe [53], proste kwasy karboksylowe [54,55], kwasy tłuszczowe z długim łańcuchem [56] i polimery [57].

Modelowanie kwantowo-mechaniczne widm NIR pozwala na więcej niż jedynie interpretację pasm [58]. Przykładami są tutaj badania efektów towarzyszących oddziaływaniom międzycząsteczkowym, w tym wiązaniu wodorowemu, jak również ogólnych efektów otoczenia molekularnego, które odgrywają ważną rolę w spektroskopii analitycznej, jako "efekty matrycowe". Analiza zjawisk zachodzących w układzie cząsteczka-rozpuszczalnik pozwala lepiej zrozumieć widma NIR roztworów wodnych. Efekty tych oddziaływań mają również znaczenie w zastosowaniach, umożliwiając ilo-

ściową analizę znacznie rozcieńczonych roztworów metodami spektroskopii NIR [59]. Ostatecznie, szczegółowa wiedza na temat wkładów poszczególnych drgań molekularnych do widm NIR umożliwia interpretację różnic w charakterystykach oferowanych przez zminiaturyzowane spektrometry. Często takie spektrometry działają w określonych, wąskich zakresach i nie posiadają możliwości pomiaru całego widma NIR [60-63]. Dzięki temu można zrozumieć, w jaki sposób dostępność informacji chemicznej wpływa na wydajność spektrometrów opartych na różnorodnych rozwiązaniach technicznych [63].

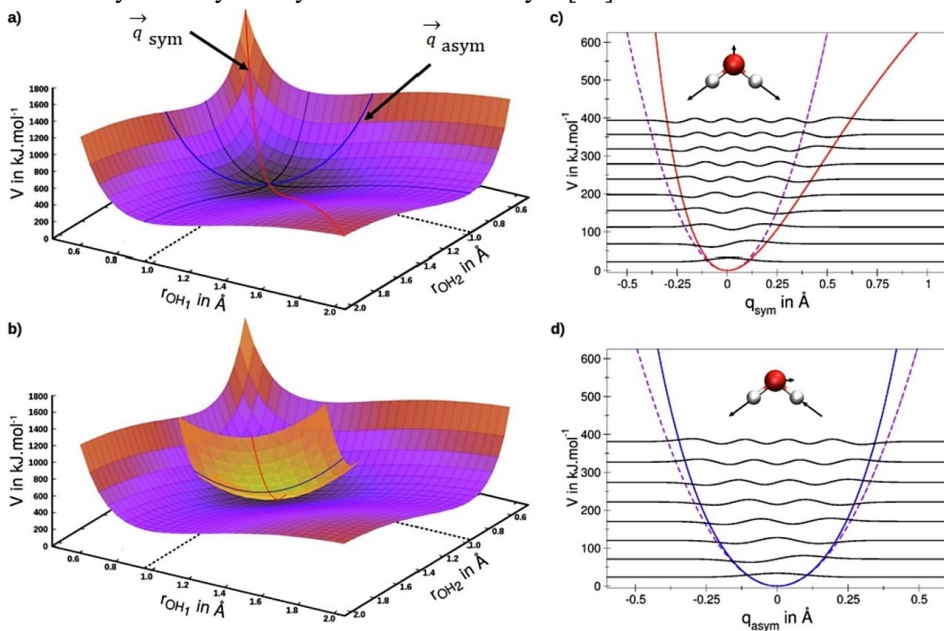
1. PODSTAWY FIZYCZNE SPEKTROSKOPII NIR

1.1. KWANTOWO-MECHANICZNY OPIS PRZEJŚĆ OSCYLACYJNYCH

Spektroskopia NIR opiera się tylko na nadtonach i pasmach drgań kombinacyjnych [64], ponieważ pasma drgań fundamentalnych nie są obserwowane powyżej 4000 cm^{-1} . Znaczące różnice zachodzą między spektroskopią MIR i NIR, z punktu widzenia chemii teoretycznej i fizyki chemicznej. Podstawowe przejścia, tj. z poziomu wibracyjnego podstawowego do pierwszego poziomu wzbudzonego (ν_01), można łatwo opisać z wykorzystaniem modelu oscylatora harmonicznego (i.e., przybliżenia harmonicznego). Pierwszym elementem tego uproszczenia opisu zjawiska drgania molekularnego jest reprezentacja potencjału oscylacyjnego za pomocą szeregu Taylora, ograniczonego do drugiego członu. Oznacza to, że potencjał jest reprezentowany funkcją kwadratową w dziedzinie współrzędnej normalnej. W wyniku tego uproszczenia, model oscylatora harmonicznego może posiadać jedynie równoodległe poziomy energetyczne; istnieje więc jedno możliwe przejście $\Delta v = \pm 1$. Drugą składową przybliżenia harmonicznego jest oddanie funkcji momentu dipolowego poprzez szereg Taylora ograniczony do pierwszego (liniowego) członu wyrażenia. W rezultacie, liniowa reprezentacja funkcji momentu dipolowego powoduje, że prawdopodobieństwa (czyli intensywności) przejść między poziomami energetycznymi innymi niż sąsiadujące są równe zero. Zatem tylko przejścia między sąsiadującymi poziomami wibracyjnymi są dozwolone w modelu oscylatora harmonicznego.

Przybliżenie harmoniczne drgań molekularnych jest często opisywana w podręcznikach na przykładzie molekuł dwuatomowych o jednowymiarowym potencjale oscylacyjnym. Jednak taki prosty przykład nie daje pełnego zrozumienia najważniejszych pasm obserwowanych w widmach NIR, czyli pasm drgań kombinacyjnych, które w decydujący sposób wynikają ze sprzężeń między drganiami normalnymi. Aby móc opisać pasma drgań kombinacyjnych, należy więc rozważyć układ będący przynajmniej oscylatorem dwuwymiarowym. Przykładem może być problem, w którym uwagę poświęcimy dwóm z trzech drgań w cząsteczce

wody - drganiom rozciągającym, odpowiednio, symetrycznemu i antysymetrycznemu. Taki układ, zdefiniowany w układzie rozpiętym przez dwie współrzędne normalne jak przedstawia Rysunek 1, jest wystraszający, by rozpatrzeć wielowymiarowy potencjał oscylacyjny. Sprężenie pomiędzy tymi dwoma drganiami jest natomiast wyrażone przez powierzchnię potencjału pomiędzy punktami leżącymi na odpowiednich współrzędnych normalnych; punkty te opisują potencjał sprężenia. Przybliżenie harmoniczne w wielowymiarowej przestrzeni, takiej jak w omawianym przykładzie, nadal prowadzi do reprezentacji rzeczywistej powierzchni potencjału jako funkcji kwadratowej względem każdej ze współrzędnych. W omawianym przypadku, potencjał harmoniczny jest więc reprezentowany przez paraboloidę (Rysunek 1). W rezultacie, każdy punkt na powierzchni potencjału harmonicznego może być uzyskany jako liniowa kombinacja odpowiednich punktów z każdego z dwóch potencjałów harmonicznych poszczególnych drgań; innymi słowy, rozprężonych oscylatorów harmonicznych. W konsekwencji zaniedbany zostaje potencjał sprężenia w takim układzie, co skutkuje brakiem możliwości pojawienia się drgań kombinacyjnych w wielowymiarowym oscylatorze harmonicznym [64].



Rysunek 1. Harmoniczny i anharmoniczny potencjał 2D drgań rozciągających cząsteczki wody: v_1 (symetryczny, q_{sym}) i v_3 (antysymetryczny, q_{asym}); (a) prawdziwy charakter modów normalnych na powierzchni energii potencjalnej (linia czerwona: q_{sym} ; linia niebieska: q_{asym}); (b) charakter przybliżenia harmonicznego zastosowanego do tych modów; (c) harmoniczna i anharmoniczna krzywa potencjału podobna do Morse'a q_{sym} ; zwiększa się odstęp między kolejnymi poziomami energetycznymi; (d) harmoniczna i kwartalna krzywa potencjału anharmonicznego q_{asym} ; w przeciwieństwie do q_{sym} odstęp między poziomami wykazują wzrost przy wyższym wzbudzeniu. Reprodukowano za zgodą (Springer Nature) z pozycji [64]

Figure 1. Harmonic and anharmonic 2D potential of the stretching vibrations of water: ν_1 (symmetric, q_{sym}) and ν_3 (antisymmetric, q_{asym}); (a) the true nature of normal modes on the potential energy surface (red line: q_{sym} ; blue line: q_{asym}); (b) the nature of the harmonic approximation applied to these modes; (c) harmonic and anharmonic Morse-like potential curve of q_{sym} ; the spacing between subsequent energy levels is increasing; (d) harmonic and quartic anharmonic potential curve of q_{asym} ; in contrast to q_{sym} , the spacing between the levels demonstrate an increase upon higher excitation. Reproduced with permission (Springer Nature) from Ref. [64]

Te uproszczenia, które cechują przybliżenie harmoniczne, znacząco zmniejszają złożoność obliczeniową opisu drgań molekularnych. Niemniej jednak, aby uzyskać możliwość opisu nadtonów i drgań kombinacyjnych, konieczne jest stosowanie bardziej zaawansowanego, anharmonicznego opisu, w którym postać potencjału oscylacyjnego i funkcji momentu dipolowego są wierniej odzwierciedlone. Niestety, uzyskanie dokładnego rozwiązania równania Schrödingera takiego oscylatora jest bardzo kosztowne z punktu widzenia złożoności obliczeniowej. Obecne ograniczenia stosowania takich metod pozwalają jedynie opisać proste układy, na przykład molekuly o 4 oscylacyjnych stopniach swobody, czyli linowe molekuly trójatomowe [65].

Alternatywne podejście do tego zagadnienia bazuje na rozszerzeniu modelu oscylatora harmonicznego. Wkłady do anharmoniczności uwzględnia się poprzez włączenie wyższych członów do rozwinięcia szeregu Taylora. Opisują one odchylenie od przybliżenia harmonicznego, przy czym wraz z postępem tego rozwinięcia kolejne człony opisują coraz mniejsze odstępstwo od modelu harmonicznego. Liczba członów rozwinięcia szeregu Taylora własności oscylatora molekularnego zależy zatem od dokładności, którą chcemy osiągnąć w opisie efektów anharmonicznych. W przypadku energii potencjalnej, najistotniejsze wkłady anharmoniczne zawarte są w członie sześciennym oraz czwartego rzędu. Jednak wyższe składniki anharmoniczne również mogą być uwzględniane dla bardziej dokładnych opisów, zwłaszcza w przypadku układów silnie anharmonicznych; poprzez układy takie należy rozumieć przypadki poza kręgiem bezpośrednich zainteresowań spektroskopii analitycznej (np. niektóre krystaliczne materiały ferroelektryczne w obecności przejść fazowych lub silnego sprzężenia elektronowo-fononowego). Należy również pamiętać, że uwzględnienie składników wyższego rzędu poza czwartym wiąże się z wykładniczo rosnącym większym kosztem obliczeniowym.

Natomiast w rozwinięciu szeregu Taylora dla momentu dipolowego, najczęściej stosowanym podejściem jest uwzględnienie członu kwadratowego, tj. składnika drugiego. Ostateczna liczba członów "anharmonicznych", które należy rozważyć w tym opisie, zależy od stopnia anharmoniczności w badanym systemie, a także od dostępnych zasobów obliczeniowych. W praktyce, często stosuje się kompromis pomiędzy dokładnością a obliczeniowymi kosztami, uwzględniając najważniejsze

składniki anharmoniczne, które mają największy wpływ na opis drgań molekularnych.

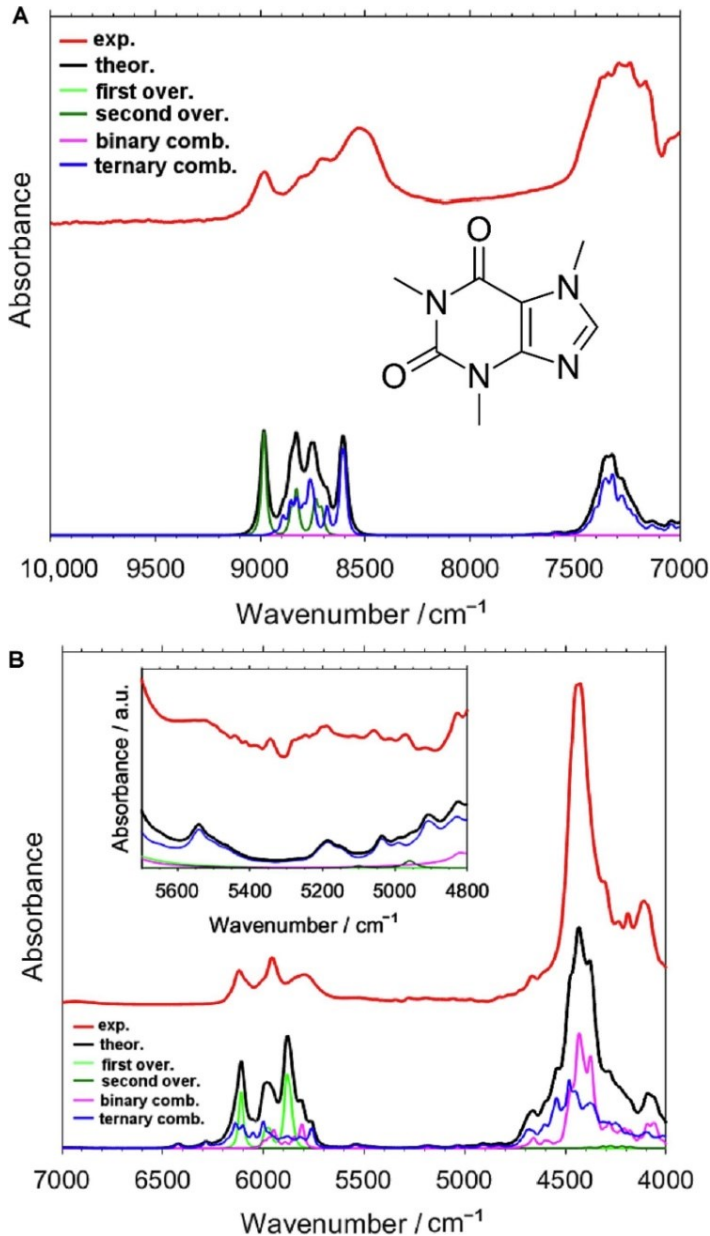
Z tego względu wprowadzono różne metody anharmoniczne chemii kwantowej, które mają zapewnić wystarczającą dokładność i użyteczność w spektroskopii, przynajmniej dla małych i średnich cząsteczek. Dostępne koncepcje teoretyczne obejmują np. oscylacyjna metoda pola samouzgodnionego (Vibrational Self-Consistent Field, VSCF), oscylacyjna metoda zaburzeń drugiego rzędu (Vibrational Second-Order Perturbation Theory, VPT2) oraz oscylacyjna metoda oddziaływania konfiguracji (Vibrational Configuration Interaction, VCI) [66-68]. Niemniej jednak nawet te bardziej wydajne metody pozostawały przez długi czas zbyt kosztowne do regularnego zastosowania w spektroskopii NIR. Ze względu na zbyt wysoki koszt obliczeniowy, VCI można generalnie uznać za narzędzie nieodpowiednie do badania jakiegokolwiek systemu składającego się z więcej niż kilkunastu atomów. Metoda VSCF jest bardziej dostępna i lepiej dopasowana do tych potrzeb, ale nie zyskała popularności poza spektroskopią MIR i Ramana [66]. Poza tym, uproszczony opis sprzężeń międzymodowych w schemacie VSCF może zmniejszyć ogólną dokładność otrzymanego widma teoretycznego, biorąc pod uwagę szczególnie znaczenie drgań kombinacyjnych w widmach w bliskiej podczerwieni. Proponowane sposoby ulepszenia opisu sprzężeń w VSCF (na przykład metoda PT2-VSCF, w której teoria rachunku zaburzeń drugiego rzędu [PT2] zastosowana jest do obliczenia poprawek na sprzężenia między drganiami) powodują znaczny wzrost kosztu obliczeniowego. W porównaniu z tą rodziną metod, VPT2 wyróżnia się jako szczególnie przystępna ze względu na znacznie niższą złożoność obliczeniową [69]. Niemniej jednak, w swojej oryginalnej postaci, metoda VPT2 często prowadzi do znacznego błędu w opisie drgań o podobnej energii, co ma kluczowe znaczenie w opisie sprzężeń. Prowadzi to do obarczenia części wyników znacznym błędem, przy czym trudno dla danego układu jest przewidzieć które z opisywanych drgań są dotknięte tym problemem. Chociaż istniało kilka skutecznych sposobów na ominiecie tego problemu używając VPT2, modyfikacje te nie miały uniwersalnego charakteru i wymagały szczególnego przygotowania opisu konkretnego układu. To skutecznie czyniło te rozwiązania mało przydatnymi dla celów spektroskopii, dla której dostępność metody mogącej być łatwo zastosowanej do opisu szeregu różnych cząsteczek jest kluczowa. W ciągu ostatniej dekady poczyniono starania, aby udoskonalić schemat VPT2 poprzez wprowadzenie uniwersalnej modyfikacji, umożliwiając jego wygodne wykorzystanie w spektroskopii stosowanej. Istotne postępy w tym kierunku zostały osiągnięte przez grupę profesora Barone [70], skutkując wprowadzeniem ulepszonych schematów VPT2, takich jak DVPT2, DCPT2 i GVPT2, czyli odpowiednio warianty „deperturbed”, „degeneracy-corrected” i uogólniony tej metody [44]. W szczególności, GVPT2 - uogólniona

metoda - zapewnia niezawodność w przewidywaniu widm anharmonicznych zarazem oferując bardzo dużą szybkość obliczeń w porównaniu z konkurencyjnymi rozwiązaniami takimi jak PT2-VSCF. Nowe warianty metody VPT2 umożliwiają zintensyfikowane badania w zakresie spektroskopii NIR, w tym teoretyczne przewidywanie widm skomplikowanych cząsteczek. W konsekwencji, w ostatnich latach zauważono znaczący wzrost zainteresowania modelowaniem kwantowo-mechanicznym widm NIR przy użyciu metod DVPT2/GVPT2 [31,37,42,44].

1.2. PODSTAWOWE ZROZUMIENIE I PRAKTYCZNA INTERPRETACJA WIDM NIR

Najbardziej oczywistą korzyścią z dostępności modelowania kwantowo-mechanicznego widm jest możliwość znacznie dokładniejszej interpretacji pasm NIR. Ważne jest, że w przeciwieństwie do spektroskopii MIR lub technik ramanowskich, konwencjonalne metody spektroskopii używane do identyfikacji pasm (np. systematyczne badania serii związków, podstawienie izotopowe, itp.) nie zawsze dostarczają wystarczających informacji do zrozumienia skomplikowanych widm NIR, w których wiele pasm się nakłada i tworzy skomplikowane obwiednie spektralne. W takim przypadku modelowanie kwantowo-mechanicznego oferuje szczególnie przydatne narzędzie w analizie i interpretacji widm NIR.

Modelowane kwantowo-mechaniczne widma NIR ujawniają, że główne źródła intensywności absorpcji pochodzą z pasm drgań kombinacyjnych, jak pokazano na przykładzie kofeiny (Rysunek 2) [52]. Istotność poszczególnych pasm w widmie NIR można ilościowo oszacować, obliczając procentowe udziały w intensywności widma teoretycznego. Analiza zakresu spektralnego $10,000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ kofeiny wykazuje, że drgania kombinacyjne podwójne stanowią 37% intensywności, a uwzględniając drgania kombinacyjne potrójne, całkowity udział pasm drgań kombinacyjnych wynosi 86%. Natomiast pasma pierwszych nadtonów (2ω) stanowią tylko 12%, zaś pasma drugich nadtonów (3ω) jedynie 1% intensywności integralnej w całym analizowanym zakresie NIR kofeiny. W zakresie $10,000\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$, czyli w krótkofalowej części zakresu NIR (tj. short-wavelength NIR, SW-NIR), pasma drugich nadtonów stanowią już 26,8%, a drgania kombinacyjne potrójne aż 73,2% intensywności integralnej, jak wynika z Tabeli 1 [52].



Rysunek 2. Eksperymentalne i teoretyczne widmo NIR kofeiny w regionie A: 10 000–7000 cm^{-1} ; B: 7000–4000 cm^{-1} . Dodatkowo przedstawiono udział w kształtowaniu obwiedni pasm pierwszych i drugich nadtonów oraz pasm drgań kombinacyjnych podwójnych i potrójnych. Reprodukacja (licencja CC-BY 4.0) z pozycji [52]

Figure 2. Experimental and simulated NIR spectrum of caffeine in region A: 10,000–7000 cm^{-1} ; B: 7000–4000 cm^{-1} . Additionally, presented are the contributions to absorption lineshape from the first and second overtones, as well as binary and ternary combinations. Reproduced (CC-BY 4.0 license) from Ref. [52]

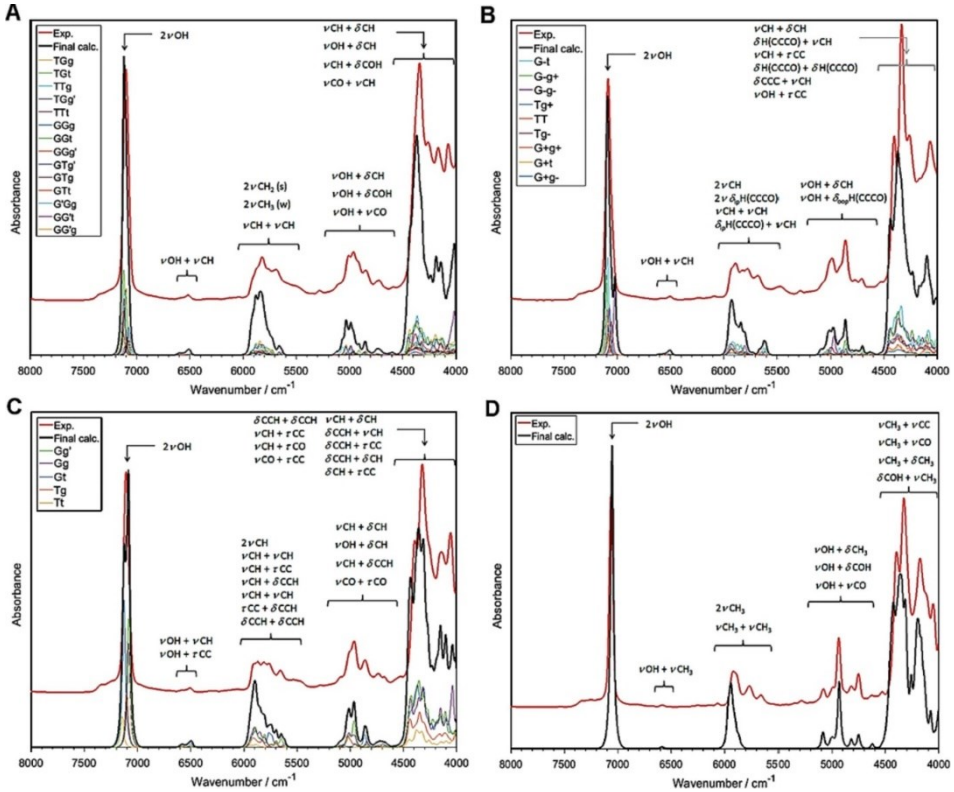
Tabela 1. Udziały drgań w widmie NIR (w % integralnej intensywności całkowitej) kofeiny w wybranych zakresach spektralnych na podstawie obliczonego widma. Reprodukacja (licencja CC-BY 4.0) z pozycji [52]

Table 1. Vibrational contributions to NIR spectrum (in % of the integral intensity) of caffeine in selected wavenumber regions based on the calculated spectrum. Reproduced (CC-BY 4.0 license) from Ref. [52]

Zakres spektralny [cm ⁻¹]	Pierwszy nadton	Drugi nadton	Drgania kombinacyjne podwójne	Drgania kombinacyjne potrójne
10,000–4000	11.57	1.28	36.91	50.24
10,000–7000	0.02	26.78	0.00	73.20
7000–4000	11.85	0.64	37.83	49.67
5000–4000	0.01	0.88	48.10	51.01
6500–5500	40.52	0.00	14.77	44.70
7700–7000	0.05	0.00	0.01	99.95
9200–8400	0.00	42.27	0.00	57.73

Ponadto, ciekawe wnioski można wysunąć porównując wyniki analizy dla kofeiny z podobnymi badaniami wcześniej przeprowadzonymi dla metanolu [71], etanolu [72] i kwasu rozmarynowego [73]. Drugie nadtony wydają się być zbyt mało intensywne, aby być istotne w widmach NIR w każdym z omawianych przypadków, z wyjątkiem krótkofalowego fragmentu widma (czyli dla liczb falowych większych niż ok. 7200 cm⁻¹ w omawianych przypadkach). W konsekwencji, pełne odwzorowanie widm w tym zakresie może być osiągnięte w zadowalającym stopniu poprzez uwzględnienie w obliczeniach jedynie pierwszych nadtonów i drgań kombinacji podwójnych [37]. W odniesieniu do drgań kombinacji potrójnych, jedynie przypadek kofeiny wydaje się być wyjątkowy, ponieważ te pasma są znacznie ważniejsze dla jej niskoczęstotliwościowego zakresu NIR („długofalowego”, ok. 4800–4000 cm⁻¹) niż wynikałoby to z wcześniejszych analiz dla innych cząsteczek. Szczególną uwagę warto zwrócić na badanie dotyczące alkoholi butylowych [47]. Teoretyczny kształt obwiedni widma uzyskany dla czterech izomerów alkoholu butylowego dzięki obliczeniom pierwszych nadtonów i drganiach kombinacji podwójnych bardzo przypomina eksperymentalne widma, prawidłowo oddając nawet drobne szczegóły (Rysunek 3). Można założyć, że w wielu przypadkach wyższe wzbudzenia objawiają się jedynie poprzez, co prawda liczne, ale bardzo mało intensywne pasma, które w zakresie 7000–4000 cm⁻¹ nie wylaniają się ponad poziom linii podstawowej. Ponadto, interesującym wynikiem badania alkoholi butylowych jest wyraźne wskazanie, że dokładne odtworzenie kształtu obwiedni NIR wymaga

uwzględnienia wpływu form konformacyjnych istniejących w badanym systemie (Rysunek 3).

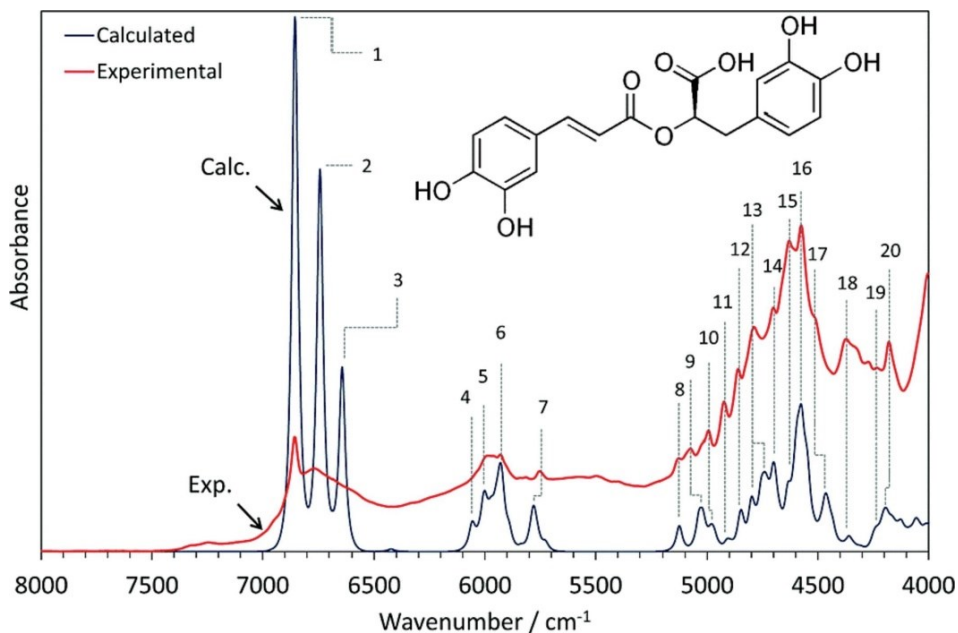


Rysunek 3. Eksperymentalne i teoretyczne widma NIR A: 1-butanolu, B: 2-butanolu, C: izobutanolu, D: tert-butanolu. Reprodukacja (licencja CC-BY 4.0) z pozycji [48]

Figure 3. Experimental and calculated NIR spectra of A: 1-butanol, B: 2-butanol, C: isobutanol, D: tert-butanol. Reproduced (CC-BY 4.0 license) from Ref. [48]

Lepsze zrozumienie pasm nadtonów i drgań kombinacyjnych w złożonej, wieloskładnikowej próbce ma duże znaczenie dla wsparcia zastosowań analitycznych spektroskopii w bliskiej podczerwieni. Na przykład, pełne przypisanie pasm obliczonego widma NIR kwasu rozmarynowego, ważnego przeciwutleniacza występującego w wielu roślinach (Rysunek 4), umożliwiło lepsze zaprojektowanie metody analitycznej [73]. W cytowanej pracy informacje chemiczne dotyczące charakterystycznych liczb falowych poszukiwanego składnika roślinnego zostały połączone z heterokorelowaną dwuwymiarową spektroskopią korelacyjną (2DCOS), aby określić względną czułość różnych spektrometrów wobec konkretnych pasm występujące w odpowiednich widmach NIR [73]. Dzięki widmu teoretycznemu

i przypisaniem pasm NIR znacznie dokładniejszym niż te dostępne z ogólnych źródeł, możliwe stało się pełne zrozumienie cech modeli chemometrycznych używanych w analizie z użyciem różnych spektrometrów.



Rysunek 4. Eksperymentalne i teoretyczne widmo NIR kwasu rozmarynowego otrzymane z obliczeń metoda anharmonicznej analizy wibracyjnej GVPT2 na poziomie metody struktury elektronowej DFT-B3LYP/N07D. Teoretyczne kształty pasm uzyskano stosując funkcję iloczynowa Cauchy'ego-Gausa. Reprodukacja za zgodą Royal Society of Chemistry (2017) z pozycji [73]

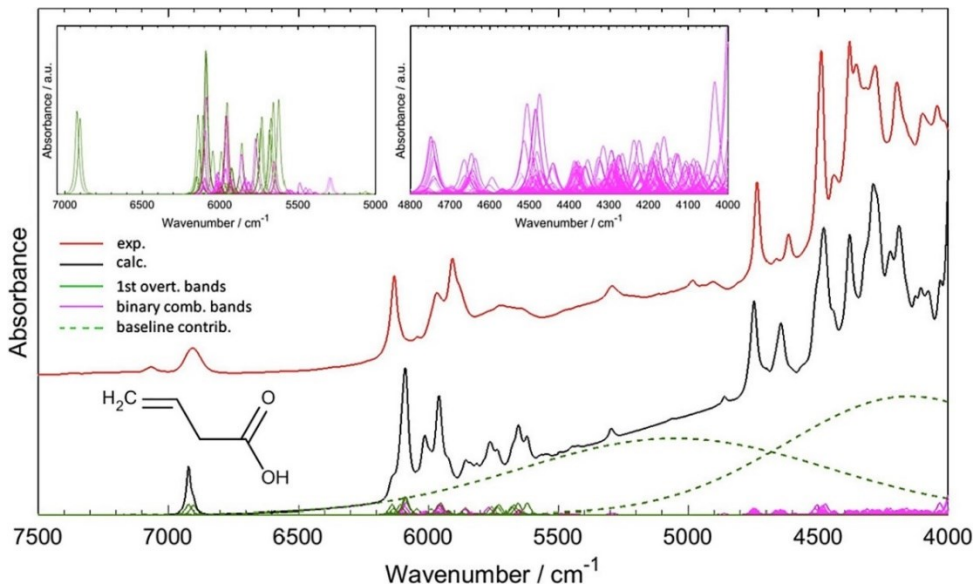
Figure 4. The experimental and theoretical NIR spectrum of rosmarinic acid obtained through fully anharmonic (GVPT2) DFT-B3LYP/N07D calculation. The theoretical bands shapes were obtained with the application of Cauchy-Gauss product function. Reproduced with permission from Royal Society of Chemistry (2017) from Ref. [73]

2. ZASTOSOWANIA

2.1. CHEMIA FIZYCZNA

Modelowanie kwantowo-mechaniczne widm NIR przynosi zauważalne korzyści w badaniach fizyko-chemicznych, takich jak badania struktury i dynamiki cząsteczek jak również oddziaływań międzycząsteczkowych. Poza umożliwieniem bardziej szczegółowego poznania korelacji widmo-struktura chemiczna w zakresie NIR dla wielu podstawowych związków, modelowania widm pozwoliły na wyjaśnienie również innych istotnych problemów [46,48,50,54,57,74]. Warto zwrócić szczególną uwagę na efekty podstawienia izotopowego, w których dokładnie odtworzono pasma charakterystyczne dla izotopowych form metanolu i etanolu [71,72,75]. Te obliczone widma NIR zapewniają wysoką dokładność, z wiernie odtworzonymi również subtelnymi

nyimi szczegółami kształtu obwiedni widma. Dla przykładu, rzetelność modelowanych kwantowo-mechanicznie widm została potwierdzona poprzez porównanie z eksperymentalnymi widmami sześciu izotopowych form etanolu. To pozwala z kolei na wiarygodne rozszerzenie analizy widm dla dwóch innych form, których próbek nie można wyizolować, a tym samym nie jest możliwe poznanie ich widm NIR na drodze pomiarów.



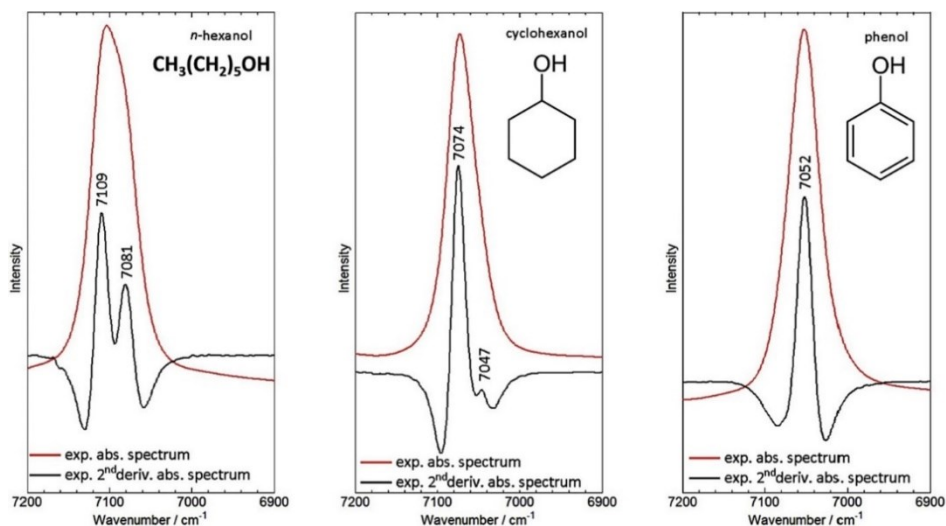
Rysunek 5. Udziały w obliczonym widmie NIR na przykładzie kwasu winylooctowego. Wszystkie intensywności pasm są przedstawione w skali; uwagę zwraca znaczny poziom nakładania się pasm. Reprodukacja za zgodą z pozycji [55]. Prawa autorskie (2017) American Chemical Society

Figure 5. Contributions to the calculated NIR spectrum on the example of vinylacetic acid. All band intensities are kept to scale. Note a significant level of band overlapping; magnified major regions with better view of details of calculated bands are presented as well. Reprinted with permission from Ref. [55]. Copyright (2017) American Chemical Society

Z drugiej strony, badane widma NIR metanolu deuterowanego zawierały pasma zanieczyszczeń nieznanego pochodzenia [71]. Modelowane kwantowo-mechanicznie widma umożliwiły identyfikację tych zanieczyszczeń jako specyficznych, nierównomiernie deuterowanych form metanolu, które pojawiły się albo ze względu na niedoskonałą syntezę, albo na spontaniczną wymianę izotopową, która zachodziła w próbce. Identyfikacja takich zanieczyszczeń nie byłaby możliwa przy użyciu podejść doświadczalnych, ponieważ synteza lub wyizolowanie takich izotopologów nie jest możliwa. To doskonały przykład potencjału modelowania kwantowo-mechanicznego widm w identyfikacji nieznanymi substancjami obecnymi w próbce.

Badania omówione tutaj udowadniają istnienie zakresu daktyloskopowego widma NIR, przypominającego ten znany w spektroskopii MIR oraz Ramana. Te osiągnięcia pomagają rozwiązać jedną z kilku niedoskonałości spektroskopii NIR jakim jest ograniczona zdolność tej techniki do identyfikacji struktur chemicznych [76-78].

Widma NIR charakteryzują się skomplikowaną naturą, co wynika z daleko posuniętego efektu nakładania się pasm. Nawet w przypadku prostszych cząsteczek, takich jak kwas winylooctowy, może ujawnić się jako zaskakujący fakt, jak bardzo poszczególne pasma nadtonów i drgań kombinacyjnych nakładają się na siebie (Rysunek 5) [55]. To doskonały przykład pokazujący, jak ważne jest stosowanie metod chemii obliczeniowej, aby uzyskać przydatne informacje o pochodzeniu widm NIR. Wydaje się również zrozumiałe, że praktykowany w spektroskopii MIR lub Ramana sposób przedstawiania przypisań pasm na rysunkach lub w związanych tabelach, nie wystarczą, by moc w pełni oddać złożony charakter widm NIR.



Rysunek 6. Widma NIR wraz z drugą pochodną (pomnożone przez -1) badanych alkoholi (0,2 M; CCl_4) w zakresie spektralnym pierwszego nadtonu pasma rozciągającego OH. Reprodukacja z zgodą Elsevier z pozycji [48]

Figure 6. NIR and second derivative spectra (multiplied by -1) of studied alcohols (0.2 M; CCl_4) in the region of the first overtone of the OH stretching band. Reprinted with permission from Elsevier from Ref. [48]

Alkohole są szeroko wykorzystywane w spektroskopii NIR w badaniach struktur chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych. Pasma wyższych nadtonów νOH stanowią bogate źródło informacji na temat tych zjawisk, ze względu na wysoką anharmoniczność tych drgań, wrażliwość na środowisko chemiczne i zdolność tworzenia wiązań wodorowych. W dodatku, położenie tych pasm w zakresach spe-

ktralnych wolnych od innych istotnych pasm NIR istotnie polepsza możliwości badania również bardziej subtelnych efektów przejawiających się w zmianach parametrów tych pasm [46]. Jak przedstawia Rysunek 6 na przykładzie n-heksanolu, cykloheksanolu i fenolu, położenie pasma νOH przejawia wysoką czułość względem natury chemicznej związku zawierającego grupę hydroksylową [48]. Z kolei kształt tego pasma zależy także od równowagi form konformacyjnych [46-48].

2.2. WSPARCIE ANALIZY JAKOŚCIOWEJ I ILOŚCIOWEJ ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII NIR

Zastosowanie metod obliczeniowych widm NIR w aplikacjach analitycznych można podzielić w uproszczeniu na trzy główne kierunki: (i) interpretację różnic instrumentalnych, (ii) zrozumienie modeli kalibracyjnych, oraz (iii) zrozumienie różnic między zastosowalnością różnych technik spektroskopowych (np. NIR vs MIR) w analizie danego składnika. Ta wiedza pozwala na lepsze zaprojektowanie analizy i dostosowanie jej do wybranego instrumentu, np. wybór konkretnego sensora NIR lub MIR jako przyrządu najlepiej spełniającego wymagania danej analizy.

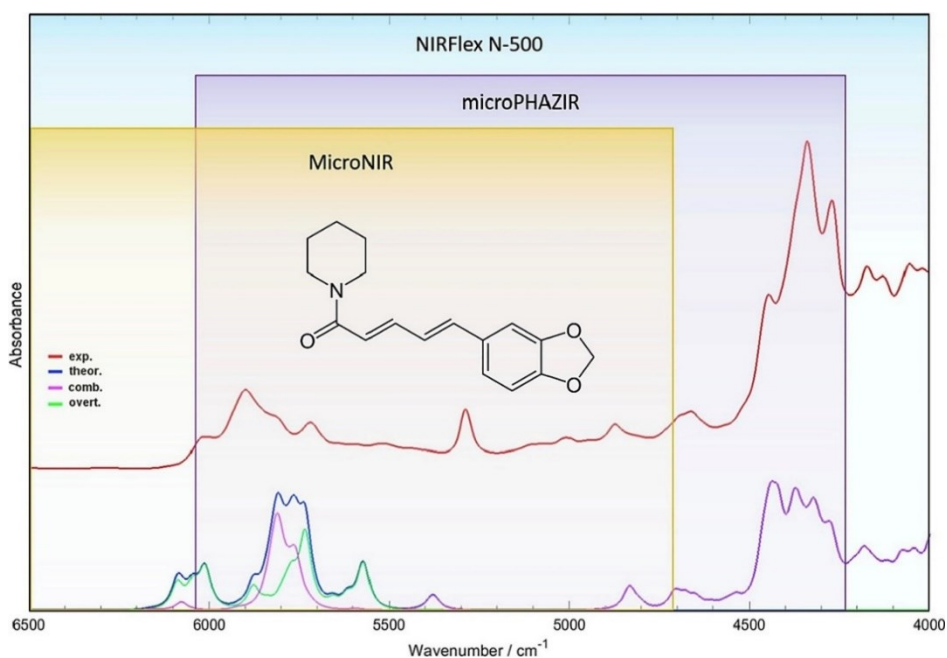
2.2.1. Interpretacja różnic instrumentalnych

W ostatniej dekadzie ciąglej postęp w technologii spowodował dynamiczny rozwój przenośnych, zminiaturyzowanych spektrometrów NIR. Przyrządy te istotnie zwiększyły potencjał tej techniki spektroskopowej, umożliwiając bezpośrednią analizę poza laboratorium, oferując nowe spektrum zastosowań tej techniki w nauce i przemyśle [60,61]. W praktyce, miniaturyzacja została zrealizowana poprzez opracowanie wielu odrębnych rozwiązań inżynierskich przez producentów, w efekcie czego poszczególne instrumenty różnią się kluczowymi elementami konstrukcyjnymi, np. monochromatorem czy detektorem [60,61]. W konsekwencji, wydajność i przydatność tych urządzeń do specyficznych zastosowań różnią się, a ich praktyczne parametry są decydujące dla jakości dostarczanej analizy.

Różnice te wywodzą się z ograniczonego zakresu liczb falowych, które te instrumenty mogą mierzyć, jak również niejednakowej rozdzielczości spektralnej. W wyniku czego, przyrządy te nie są w stanie w jednakowy sposób zarejestrować wszystkie charakterystyczne pasma analizowanych składników próbki. Przykładem może być analiza zawartości piperony w czarnym pieprzu [63,79]. Badanie te zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody PLSR oraz pomiarów wykonanych przenośnymi urządzeniami VIAVI MicroNIR i ThermoFischer microPHAZIR, oraz spektrometrze stacjonarnym FT-NIR Büchi NIRFlex N-500. W odróżnieniu od spektro-

metru laboratoryjnego, kompaktowe urządzenia mierzą tylko fragmenty zakresu NIR, nie ujmując wszystkich znaczących pasm analizowanego składnika (Rysunek 7).

Ta selektywna zdolność do zarejestrowania pasm charakterystycznych analizowanego składnika, która jest uzależniona od zakresu spektralnego specyficznego dla danego urządzenia, wpływa znacząco na ostateczny wynik analizy. W omawianym przykładzie, microPHAZIR może mierzyć tylko pierwsze nadtony i drgania kombinacyjne C–H piperyny, które dostarczają najwięcej informacji do modelu kalibracyjnego. Ważne jest, aby brać pod uwagę ten aspekt podczas projektowania optymalnej aplikacji, bowiem przewidzieć można przydatność danego spektrometru do wykonania danej analizy.

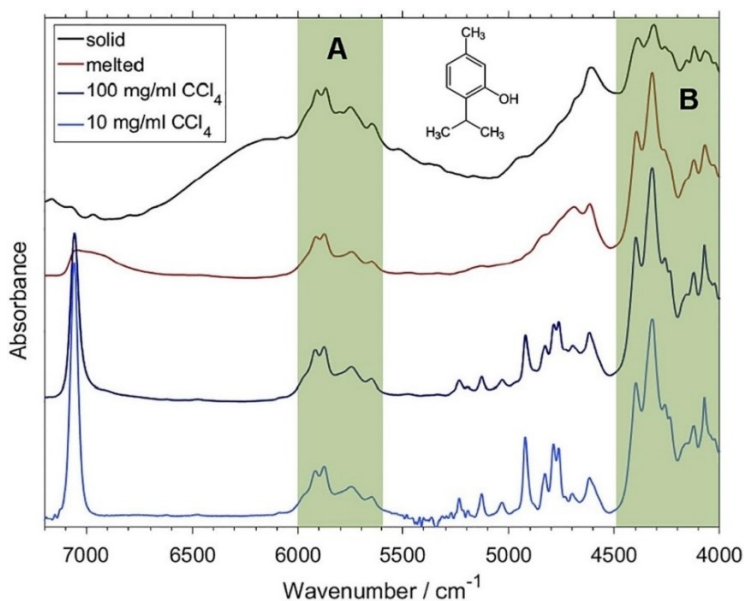


Rysunek 7. Teoretyczne widmo NIR piperyny w porównaniu z widmem eksperymentalnym piperyny (roztwór w CCl_4). Przedstawiono również zsumowane wkłady z pierwszych nadtonów i pasm kombinacji. Zaznaczone kolorem są zakresy, które mogą być zarejestrowane przez dwa różne przenośne spektrometry. Reprodukacja (licencja CC-BY 4.0) z pozycji [79]

Figure 7. Quantum mechanically simulated NIR spectrum of piperine compared with the experimental spectrum of a piperine standard (solution in CCl_4). The summed contributions from the first overtone and combination bands are presented as well. Highlighted in color are the ranges that were recorded by the different spectrometers after spectra pre-treatment. Reproduced (CC-BY 4.0 license) from Ref. [79]

2.2.2. Chemiczna interpretacja modeli kalibracyjnych

Obliczone widma NIR pozwalają na interpretację, w jaki sposób pasma absorpcyjne (intensywności spektralne przy danych liczbach falowych) manifestowane są w modelach kalibracyjnych jako informacja ilościowo skorelowana ze stężeniem analizowanego składnika w próbce. Jako przykład posłużyć mogą badania tymolu, który jest związkiem reprezentatywnym dla szeregu substancji czynnych, często analizowanych w produktach naturalnych, jako że odgrywają one kluczową rolę w terapeutycznych właściwościach wielu roślin leczniczych [51]. Jak wspomniano wcześniej, pasma grup OH należą do najbardziej intensywnych i wyraźnych pasm obserwowanych w widmach NIR. Modelowanie kwantowo-mechaniczne widma tymolu potwierdza te ogólną prawidłowość, pokazując, że nie tylko nadtony, ale także drgania kombinacyjne νOH należą do najważniejszych cech widma NIR tego związku. Badania tymolu wykazały istotne różnice między zakresami liczb falowych, w których pasma NIR zależą w sposób istotny od postaci próbki (polikrystaliczna, stopiony kryształ oraz roztwór w CCl_4 o dwóch różnych stężeniach, 10 oraz 100 mg/mL). Pasma, których parametry pozostają względnie niezmiennione, grupują się w dwóch zakresach liczb falowych, odpowiednio 6000–5600 i 4490–4000 cm^{-1} (Rysunek 8). Modelowanie kwantowo-mechaniczne widma NIR tymolu umożliwiło przypisanie tych dwóch zakresów jako zdominowanych pasmami drgań kombinacyjnych i nadtonami, odpowiednio drgań rozciągających C-H i CH_3 (zakres A), oraz drgań rozciąganych oraz deformacyjnych CH_3 , z udziałem również drgań deformacyjnych pierścienia (zakres B). Wyniki te pomogły w interpretacji modelu PLSR skalibrowanego do oceny zawartości tymolu w suchym ekstrakcie stosowanym w produkcji leku naturalnego na bazie *Thymi herba*. Kluczowe liczby falowe, które wykazują największą korelację ze stężeniem analizowanej substancji, znajdują się wyłącznie w tych dwóch zakresach spektralnych (A i B). Co ciekawe, pasma pochodzące od grupy OH nie wnoszą istotnego wkładu do modelu PLSR. Pokazuje to, że najbardziej intensywne i charakterystyczne pasma NIR niekoniecznie oferują najlepszą informację analityczną o analizowanej próbce.



Rysunek 8. Zestaw eksperymentalnych widm NIR tymolu; próbka w stanie stałym (polikrystaliczna) i ciekłym (stopiona, 333 K) oraz roztwór w CCl_4 (100 i 10 mg mL^{-1} CCl_4). Zaznaczone są zakresy liczby falowej jakościowo niezależne od fazy próbki i stężenia; A: 6000–5600 cm^{-1} ; B: 4490–4000 cm^{-1} . Reprodukacja (licencja CC-BY 4.0) z pozycji [51]

Figure 8. A set of the experimental NIR spectra of thymol; solid state and melted (neat liquid, 333 K) as well as diluted in CCl_4 (100 and 10 mg mL^{-1} CCl_4). Highlighted are the wavenumber regions qualitatively independent of sample phase and concentration; A: 6000–5600 cm^{-1} ; B: 4490–4000 cm^{-1} . Reproduced (CC-BY 4.0 license) from Ref. [51]

2.2.3. Zakres daktyloskopowy widm NIR złożonych struktur molekularnych

Biomolekuły są systemami o uniwersalnym znaczeniu, ale ich interpretacja w spektroskopii NIR jest szczególnie trudna. W przeciwieństwie do dobrze znanych pasm charakterystycznych MIR i Ramana, trudniej jest zdefiniować zakresy spektralne, w których można wykryć charakterystyczne pasma ważnych związków o znaczeniu biochemicznym. Jednym z przykładów obecnie dyskutowanych w literaturze przedmiotu są pasma charakterystyczne peptydów. Pasma amidowe (np. A, B, I, II oraz III) należą do jednych z najważniejszych cech widmowych w badaniach próbek biologicznych oraz w zastosowaniach medycznych z udziałem technik MIR oraz ramanowych i stanowią doskonały przykład ilustrujący możliwości spektroskopii oscylacyjnej w zakresie identyfikacji struktur chemicznych jak również ich funkcji. Niestety, użyteczność spektroskopii NIR w podobnych rolach pozostaje utrudniona. Charakteryzacja pasm amidowych w zakresie NIR jest wciąż przedmiotem badań i stanowi przedmiot debaty w literaturze naukowej, a dostępne podejścia eksperymentalne tylko częściowo rozwiązują ten problem [76,80].

Na przestrzeni ostatnich lat, badania w zakresie NIR dla biomolekuł skupiło się na ustanowieniu wiarygodnych korelacji między widmem a strukturą chemiczną różnych biomolekuł; kwasów tłuszczowych o krótkim, średnim i długim łańcuchu [55,56,74] czy zasad nukleinowych (adeniny, guaniny, tyminy i cytozyny) [53]. Na przykład, wyodrębniono zakresy spektralne widm NIR, które zawierają pasma specyficzne dla kwasów tłuszczowych, w szczególności niosące informacje o obecności wiązań wielokrotnych w łańcuchu węglowym.

Poza biologicznymi cząsteczkami, polimery również są przedmiotem zainteresowania w spektroskopii NIR ze względu na ich szerokie zastosowanie w przemyśle. Chociaż skomplikowane cząsteczki chemiczne mogą stanowić wyzwanie dla obliczeń teoretycznych, zastosowanie uproszczonych modeli, które uwzględniają główne motywy strukturalne większych układów, jest odpowiednie dla polimerów ze względu na ich okresową strukturę. Układy posiadające sześciocząłony pierścień aromatyczny w swojej strukturze cząsteczkowej ukazują wyraźne kombinacje pasm ν_{CH} i δ_{ring} tworzące bardzo charakterystyczny kształt obwiedni widmowej pomiędzy 4700 a 4500 cm^{-1} [57]. Struktura ta wydaje się być podobna we wszystkich czterech polimerach, mimo znacznych różnic w strukturze, do której jest przyłączony pierścień aromatyczny, co potwierdza istnienie uniwersalnego i specyficznego zakresu daktyloskopowego pierścienia aromatycznego w widmie NIR. Jego położenie w części widma NIR, gdzie zazwyczaj nie występują inne silne pasma, umożliwia łatwą bezpośrednią interpretację w kierunku obecności struktury pierścienia aromatycznego w analizowanej próbce, bez potrzeby stosowania złożonej analizy w oparciu o trenowanie modelu chemometrycznego.

UWAGI KOŃCOWE

Anharmoniczne obliczenia mechaniki kwantowej zyskują coraz większą przydatność w rozwiązywaniu problemów zarówno w podstawowej spektroskopii NIR, jak i jej zastosowaniach analitycznych. Niniejszy przegląd podkreśla wzrost wartości teoretycznej spektroskopii NIR w porównaniu z innymi rodzajami spektroskopii oscylacyjnej. Znacznie bardziej złożone widma niż te typowe dla spektroskopii MIR czy Ramana, z wsparciem konwencjonalnych metod analizy spektralnej, zwiększają specyficzność chemiczną spektroskopii NIR. Postępy w teoretycznych metodach otwierają drogę do modelowania widm NIR znacznie większych cząsteczek i ujawniają ukryty potencjał spektroskopii NIR.

Badania te przynoszą znaczną poprawę naszego zrozumienia widma NIR. Obecnie prowadzone prace badawcze obejmują zarówno chemię fizyczną, jak i rozwój zastosowań spektroskopii NIR. Szczegółowe przypisania pasm NIR dostarczają nowych informacji fizycznych, takich jak oddziaływania międzycząsteczkowe obserwowane

w widmach NIR. Badania stosowane obejmują szeroki zakres tematów, w których możliwe jest ujawnienie zakresu daktyloskopowego widma NIR w skomplikowanych systemach, takich jak biomolekuły, kwasy tłuszczowe, zasady nukleinowe oraz polimery. Ponadto korelacje ustalone między strukturą molekularną a widmami NIR poprawiają specyficzność chemiczną spektroskopii NIR.

W ilościowych i jakościowych ramach analitycznych spektroskopii NIR modelowanie kwantowo-mechaniczne widm umożliwia interpretację wkładu chemicznego w różnice między poziomami wydajności obserwowanymi między zminiaturyzowanymi spektrometrami. Można lepiej zrozumieć jakość przewidywania danej struktury chemicznej, często nierównej między różnymi zminiaturyzowanymi spektrometrami. Prowadzi to do lepszej analizy poprzez wybór najlepiej dopasowanego sensora do zamierzonego zastosowania. Ponadto dopuszcza się wzajemne przenikanie się modeli kalibracyjnych ze szczegółowymi informacjami na temat pochodzenia pasm NIR. Możliwości te stanowią niezbędny pomost do poprawy potencjału zastosowań spektroskopii NIR poprzez integrację zinterpretowanych informacji chemicznych w ustalonych ramach analitycznych.

PODZIĘKOWANIE

Praca ta jest dedykowana prof. dr hab. Jerzemu Hawrankowi z okazji osiemdziesiątych urodzin.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y. Ozaki, C.W. Huck, K.B. Beć, Near-IR spectroscopy and its applications in V.P. Gupta (Ed.), *Molecular and laser spectroscopy. Advances and applications*, San Diego, Calif.: Elsevier, 2018, p. 11–38.
- [2] C.W. Huck, K.B. Beć, J. Grabska, Near infrared spectroscopy in natural product research in R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, John Wiley & Sons, 2020, p. 1-29.
- [3] H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H.M. Heise, *Near-infrared spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [4] V. Baeten, P. Dardenne, Application of NIR in agriculture in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Ed.), *Near-infrared spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 331-345.
- [5] R. Pandiselvam, N.U. Sruthi, A. Kumar, A. Kothakota, R. Thirumdas, S.V. Ramesh, D. Cozzolino, *Food Rev. Int.* 2021.
- [6] Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy, *Near infrared spectroscopy in food science and technology*, Wiley Interscience, New York, 2006.
- [7] M. Manley, P.J. Williams, Applications: food science in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Eds.), *Near-infrared spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 347-359.
- [8] D. Cozzolino, *Molecules* 2021, **26**, 6981.
- [9] A. Aït-Kaddour, A. Hassoun, C. Bord, E. Schmidt-Filgueras, A. Biancolillo, F. Di Donato, H. Tumay Temiz, D. Cozzolino, *Food Bioprocess Technol.* 2021, **14**, 781-803.
- [10] D. Cozzolino, *Food Anal. Methods* 2022, **15**, 1390-1396.

- [11] B. Igne, E.W. Ciurczak, Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Eds.), *Near-infrared spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 391-412
- [12] E.W. Ciurczak, J.K. Drennen, III, *Pharmaceutical and medical applications of near-infrared spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [13] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2020, **193**, 113686.
- [14] L. Yin, J. Zhou, D. Chen, T. Han, B. Zheng, A. Younis, Q. Shao, *Spectrochim. Acta A* 2019, **221**, 117208.
- [15] M.F. Dupont, A. Elbourne, D. Cozzolino, J. Chapman, V.K. Truong, R.J. Crawford, K. Latham, *Anal. Methods* 2020, **12**, 4597-4620.
- [16] J. Grabska, K.B. Beć, C.W. Huck, Current and future applications of IR and NIR spectroscopy in ecology, environmental studies, wildlife and plant investigations in Cozzolino, D. (Ed.), *Comprehensive analytical chemistry. Infrared Spectroscopy for Environmental Monitoring*, Vol. 98, 2022, p. 45-76.
- [17] H. Yan, H.W. Siesler, *Appl. Spectrosc.* 2018, **72**, 1362-1370.
- [18] H. Yan, H.W. Siesler, *J. Near Infrared Spectrosc.* 2018, **26**, 311-321.
- [19] T. Scherzer, Applications of NIR techniques in polymer coatings and synthetic textiles, in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen, (Eds.), *Near-infrared spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 475-516.
- [20] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, *Molecules* 2020, **25**, 2948.
- [21] M. Ishigaki, Y. Ozaki, Near-infrared spectroscopy and imaging in protein research *Vibrational Spectroscopy in Protein Research. From Purified Proteins to Aggregates and Assemblies*, Academic Press, 2020, p. 143-176.
- [22] Y. Ozaki, C.W. Huck, M. Ishigaki, D. Ishikawa, A. Ikehata, H. Shinzawa, *Encyclopedia of Biophysics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018, p. 1-19.
- [23] V.R. Kondepati, H.M. Heise, J. Backhaus, *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, **390**, 125-139.
- [24] H.M. Heise, Medical applications of NIR spectroscopy in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Eds.), *Near-infrared Spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 437-473.
- [25] A. Sakudo, *Clinica Chimica Acta* 2016, **455**, 181-188.
- [26] K.B. Beć, J. Grabska, G.K. Bonn, M. Popp, C.W. Huck, *Front. Plant Sci.* 2020, **11**, 1226.
- [27] M.A. Czarniecki, Y. Morisawa, Y. Futami, Y. Ozaki, *Chem. Rev.* 2015, **115**, 9707-9744.
- [28] M.A. Czarniecki, Y. Morisawa, Y. Katsumoto, T. Takaya, S. Singh, H. Sato, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, **23**, 19188-19194.
- [29] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, Y. Ozaki, Quantum mechanical simulation of near-infrared spectra. Applications in physical and analytical chemistry in Y. Ozaki, M.J. Wójcik, J. Popp (Eds.), *Molecular spectroscopy: A quantum chemistry approach*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2019, p. 353-388.
- [30] M.A. Czarniecki, K.B. Beć, J. Grabska, T.S. Hofer, Y. Ozaki Overview of application of NIR spectroscopy to physical chemistry in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Eds.), *Near-infrared Spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 297-330.
- [31] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, *Spectrochim. Acta A* 2021, **254**, 119625.
- [32] K.B. Beć, J. Grabska, N. Plewka, C.W. Huck, *Molecules* 2021, **26**, 6390.
- [33] S. Mayr, K.B. Beć, J. Grabska, V. Wiedemair, V. Pürgy, M.A. Popp, G.K. Bonn, C.W. Huck, *Spectrochim. Acta A* 2021, **249**, 119342.
- [34] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, Near-infrared (NIR) sensors in environmental analysis in Narayan, R. (Ed.), *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, Vol. 4, Elsevier, 2023, p. 484-503.
- [35] L.G. Weyer, S.C. Lo, Spectra-structure correlations in the near-infrared in J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, (Eds.), *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley, Chichester, 2002, Vol. 3, p. 1817-1837.
- [36] K.B. Beć, J. Grabska, Y. Ozaki, Advances in anharmonic methods and their applications to vibrational spectroscopies in M.J. Wójcik, H. Nakatsuji, B. Kirtman, Y. Ozaki (Eds.), *Frontiers of quantum chemistry*, Springer Singapore, Singapore, 2018, p. 483-512.
- [37] K.B. Beć, C.W. Huck, *Front. Chem.* 2019, **7**, 48.
- [38] L. Ma, Y. Peng, Y. Pei, J. Zeng, H. Shen, J. Cao, Y. Qiao, Z. Wu, *Sci. Rep.* 2019, **9**, 9503.
- [39] J. Workman, Jr., L. Weyer, (Eds.), *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*, CRC press, Boca Raton, 2007.

- [40] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, Physical principles of infrared spectroscopy in Cozzolino, D. (Ed.), *Comprehensive analytical chemistry. Infrared Spectroscopy for Environmental Monitoring*, Vol. 98, 2022, p. 1-43.
- [41] J. Bloino, M. Biczysko, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2015.
- [42] V. Barone, S. Alessandrini, M. Biczysko, J.R. Cheeseman, D.C. Clary, A.B. McCoy, R.J. DiRisio, F. Neese, M. Melosso, C. Puzzarini, *Nat. Rev. Methods Primers* 2021, **1**, 38.
- [43] Y. Ozaki, K.B. Beć, Y. Morisawa, S. Yamamoto, I. Tanabe, C.W. Huck, T.S. Hofer, *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 10917-10954.
- [44] J. Bloino, A. Baiardi, M. Biczysko, *Int. J. Quantum Chem.* 2016, **116**, 1543-1574.
- [45] S. Singh, R. Szostak, M.A. Czarnecki, *J. Mol. Liq.* 2021, **336**, 116277.
- [46] K.B. Beć, Y. Futami, M.J. Wójcik, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, **18**, 13666-13682.
- [47] J. Grabska, K.B. Beć, Y. Ozaki, C.W. Huck, *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 1950-1961.
- [48] K.B. Beć, J. Grabska, M.A. Czarnecki, *Spectrochim. Acta A* 2018, **197**, 176-184.
- [49] K.B. Beć, D. Karczmit, M. Kwaśniewicz, Y. Ozaki, M.A. Czarnecki, *J. Phys. Chem. A* 2019, **123**, 4431-4442.
- [50] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, S. Mazurek, M.A. Czarnecki, *Molecules* 2021, **26**, 6779.
- [51] K.B. Beć, J. Grabska, C.G. Kirchler, C.W. Huck, *J. Mol. Liq.* 2018, **268**, 895-902.
- [52] J. Grabska, K.B. Beć, Y. Ozaki, C.W. Huck, *Molecules* 2021, **26**, 5212.
- [53] K.B. Beć, J. Grabska, Y. Ozaki, M.A. Czarnecki, C.W. Huck, *Sci. Rep.* 2019, **9**, 17398.
- [54] K.B. Beć, Y. Futami, M.J. Wójcik, T. Nakajima, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* 2016, **120**, 6170-6183.
- [55] J. Grabska, M. Ishigaki, K.B. Beć, M.J. Wójcik, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 3437-3451.
- [56] J. Grabska, K.B. Beć, M. Ishigaki, C.W. Huck, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* 2018, **122**, 6931-6944.
- [57] K.B. Beć, J. Grabska, J. Badzoka, C.W. Huck, *Spectrochim. Acta A* 2021, **262**, 120085.
- [58] J. Grabska, *NIR News* 2021, **32**, 7-14.
- [59] G. Bázár, Z. Kovacs, M. Tanaka, A. Furukawa, A. Nagai, M. Osawa, Y. Itakura, H. Sugiyama, R. Tsenkova, *Anal. Chim. Acta* 2015, **896**, 52-62.
- [60] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, *Chem. Eur. J.* 2021, **27**, 1514-1532.
- [61] K.B. Beć, J. Grabska, H.W. Siesler, C.W. Huck, *NIR News* 2020, **31**, 28-35.
- [62] R.A. Crocombe, *App. Spectr.* 2018, **72**, 1701-1751.
- [63] J. Grabska, K.B. Beć, S. Mayr, C.W. Huck, *App. Spectr.* 2021, **75**, 1022-1032.
- [64] K.B. Beć, J. Grabska, T.S. Hofer, *Introduction to quantum vibrational spectroscopy* in Y. Ozaki, C.W. Huck, S. Tsuchikawa, S.B. Engelsen (Eds.), *Near-infrared spectroscopy*, Springer, Singapore, 2021, p. 83-110.
- [65] U. Kuenzer, T.S. Hofer, *Chem. Phys.* 2019, **520**, 88-99.
- [66] T.K. Roy, R.B. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**, 9468-9492.
- [67] Q. Yu, J.M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* 2020, **124**, 1167-1175.
- [68] W.B. Carpenter, Q.i. Yu, J.H. Hack, B. Dereka, J.M. Bowman, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* 2020, **153**, 124506.
- [69] B. Temelso, G.C. Shields, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, **7**, 2804-2817.
- [70] V. Barone, *J. Chem. Phys.* 2005, **122**, 014108.
- [71] J. Grabska, M.A. Czarnecki, K.B. Beć, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 7925-7936.
- [72] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, M.A. Czarnecki, *Molecules* 2019, **24**, 2189.
- [73] C.G. Kirchler, C.K. Pezzeri, K.B. Beć, S. Mayr, M. Ishigaki, Y. Ozaki, C.W. Huck, *Analyst* 2017, **142**, 455-464.
- [74] J. Grabska, K.B. Beć, M. Ishigaki, M.J. Wójcik, Y. Ozaki, *Spectrochim. Acta A* 2017, **185**, 35-44.
- [75] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, M.A. Czarnecki, *J. Mol. Liq.* 2020, **310**, 113271.
- [76] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, *Anal. Chim. Acta* 2020, **1133**, 150-177.
- [77] K. Czamara, K. Majzner, M.Z. Pacia, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska, *J. Raman Spectrosc.* 2015, **46**, 4-20.
- [78] E. Wiercigroch, E. Szafranec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska, K. Malek, *Spectrochim. Acta A* 2017, **185**, 317-335.
- [79] S. Mayr, K.B. Beć, J. Grabska, E. Schneckenreiter, C.W. Huck, *Talanta* 2021, **223**, 121809.
- [80] M. Ishigaki, A. Ito, R. Hara, S.-I. Miyazaki, K. Murayama, K. Yoshikiyo, T. Yamamoto, Y. Ozaki *Anal. Chem.* 2021, **93**, 2758-2766.

