

Dr Michał Filip Rode

AUTOREFERAT

Teoretyczna optymalizacja właściwości molekularnego przełącznika
protonowego sterowanego optycznie lub polem elektrycznym



**Instytut Fizyki w Warszawie
Polska Akademia Nauk**

Załącznik 3

DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Warszawa, marzec 2019

Michał Rode

Spis treści

1. DANE OSOBOWE	3
2. OMÓWIENIE BADAŃ STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DOROBKU HABILITACYJNEGO	4
2.1. Cykl publikacji będących przedmiotem habilitacji	4
2.2. Wstęp	4
2.2.1. Poszukiwania cząsteczek funkcjonalnych. Od nano-samochodów do przełączników molekularnych	4
2.2.2. Przełączniki oparte na przeniesieniu protonu	6
2.2.3. Czym jest molekularny przełącznik optyczny? Charakterystyka fotoprzełącznika na poziomie molekularnym	8
2.2.4. Scharakteryzowanie osiągnięcia naukowego	8
2.2.5. Teoretyczne metody obliczeń wykorzystywane w pracy	10
2.3. Przełączniki oparte na pojedynczej cząsteczce sterowane wzbudzeniem optycznym	13
2.3.1. Porównanie fotofizyki układów fotostabilnych z między- i wewnątrzcząsteczkowym wiązaniami wodorowymi na przykładzie kompleksu pirolu z pirydyną oraz cząsteczki 2(2'-pyridyl)pyrrole. (praca H1).....	13
2.3.2. Mechanizm działania fotoprzełącznika oparty na procesie przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym wspomagany skręceniem dźwigu protonowego. (praca H2).....	18
2.3.3. Mechanizm działania fotoprzełącznika oparty na procesie podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym przy współudziale transmittera protonu. (prace H3 i H4)...	26
2.4. Model ferroelektrycznego przełącznika polowego funkcjonującego jako sensor pola elektrycznego (praca H5).....	34
2.5. Podsumowanie	36
2.6. Moje plany na naukową przyszłość	38
3. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH	39
3.1. Przebieg pracy naukowej	39
3.1.1. Dorobek naukowy habilitanta przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	39
3.1.2. Dorobek naukowy habilitanta po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nieuwzględniony we wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego	40
3.1.3. Dane bibliometryczne	44
Literatura	45

1. DANE OSOBOWE

Imię i nazwisko

Michał Filip Rode

Wykształcenie

1998 – magister chemii, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych, temat pracy magisterskiej: „Badanie oddziaływań międzymolekularnych w dimerze tlenu węgla”, Promotor Prof. Dr hab. Joanna Sadlej.

2003 – doktor nauk chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych, temat rozprawy doktorskiej: „Struktura i widma w podczerwieni słabo związanych klastrów molekularnych”, Promotor, Prof. Dr hab. Joanna Sadlej.

Przebieg pracy zawodowej, dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych:

1998 – 2003 – doktorant, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa, Polska.

2001 – 3-miesięczny staż w pracowni Prof. Jerzego Leszczyńskiego, *Jackson State University*, Jackson, Missisipi, USA.

2003 – 2004 – post-doc, Oakland University, Department of Chemistry, Rochester (Michigan), USA, w pracowni Prof. Małgorzaty M. Szczęśniak

2004 – 2005 – post-doc, *Faculty of Chemistry - Stuttgart University*, Stuttgart, Niemcy, w pracowni Prof. Hansa-Joachima Wernera.

2005 – 2013 – adiunkt, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk w Warszawie.

2013 – asystent, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk w Warszawie.

2. OMÓWIENIE BADAŃ STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DOROBKU HABILITACYJNEGO

TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

„Teoretyczna optymalizacja właściwości molekularnego przełącznika protonowego sterowanego optycznie lub polem elektrycznym”

2.1. Cykl publikacji będących przedmiotem habilitacji, * – autor korespondencyjny

- H1.** M. F. Rode and A. L. Sobolewski*, *Chem. Phys.*, 347 (2008) 413-421, “*Photophysics of inter- and intra- molecularly hydrogen bonded systems: Computational studies on the pyrrole-pyridine complex and 2(2'-pyridyl)pyrrole*”. (IF2008 = 1.961, liczba cyt. = 25)
- H2.** M. F. Rode*, A. L. Sobolewski, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 11879-11889, “*Effect of chemical substituents on energetical landscape of a molecular switch: an ab initio study*”. (IF2010 = 2.732, liczba cyt. = 51)
- H3.** M. F. Rode*, A. L. Sobolewski, *Chem. Phys.*, 409 (2012) 41-48, “*Ab initio study on the excited state proton transfer mediated photophysics of 3-hydroxy-picolinic acid*”. (IF2012=1.957, liczba cyt. = 12)
- H4.** M. F. Rode*, A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.*, 140 (2014) 084301-084314, “*Effect of chemical substitutions on photo-switching properties of 3-hydroxy-picolinic acid studied by ab initio methods*”. (IF2014=2.952, liczba cyt. = 13)
- H5.** M. F. Rode*, J. Jankowska, A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.*, 144 (2016) 134303-134315, “*Ferroelectric molecular field-switch based on double proton transfer process: Static and dynamical simulations*”. (IF2016=2.965, liczba cyt. = 2)

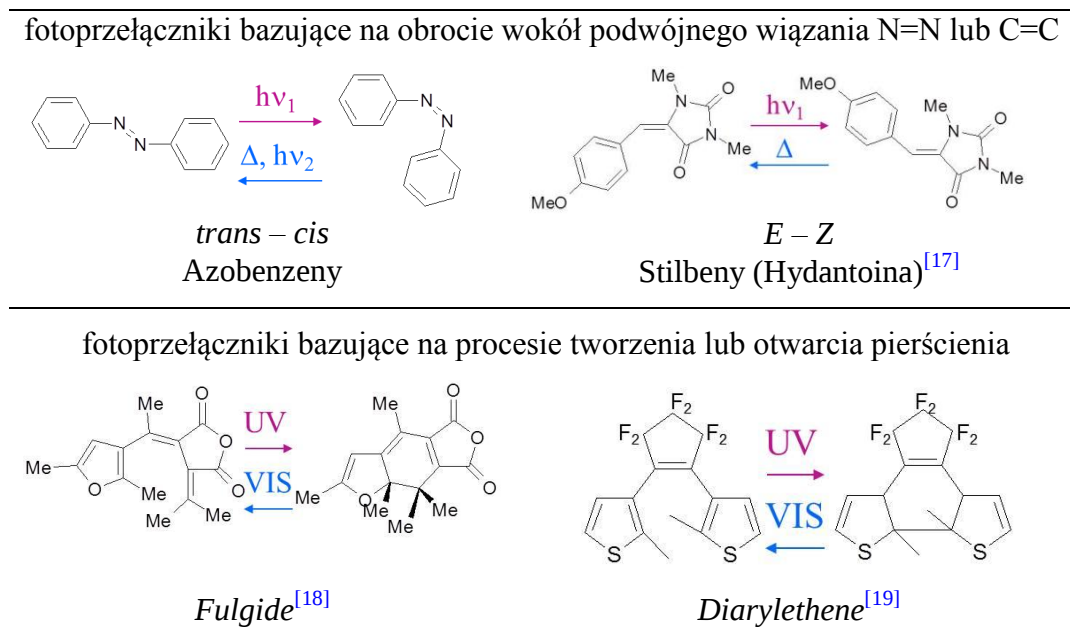
2.2. Wstęp

2.2.1. Poszukiwania cząsteczek funkcjonalnych. Od nano-samochodów do przełączników molekularnych.

Poszukiwanie nowych materiałów funkcjonalnych o specyficznych właściwościach fotofizycznych to dziś gorący temat badań.^[1-3] W 2016 r. Sauvage, Stoddart i Feringa otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za zaprojektowanie i syntezę maszyn molekularnych. Jak napisano w uzasadnieniu Komitetu Noblowskiego maszyny molekularne, tj. nano-urządzenia oparte na pojedynczej cząsteczce, w najbliższej przyszłości będą wykorzystywane w rozwoju nowoczesnych materiałów, czujników i układów magazynujących energię. Do układów takich oprócz nano-samochodu napędzanego i sterowanego przy pomocy impulsów elektrycznych wywoływanych przez nano-igłę skaningowego mikroskopu tunelowego zaliczyć można też molekularne windy, rotory, fotostabilizatory, czy sztuczne mięśnie.

Poszukiwanie materiałów funkcjonalnych jest motywowane potrzebą projektowania i konstrukcji nowoczesnych urządzeń takich jak wydajne diody emitujące światło (o-LED) czy kości pamięci o coraz większej pojemności i szybszym czasie dostępu. Teoretyczna granica pojemności dla krzemu, która wyraża się gęstością zapisu, czyli zdolnością przechowywania odpowiedniego rozmiaru pamięci w jednostce objętości, wkrótce zostanie osiągnięta^[3]. Potrzebny jest więc nowy materiał, który mógłby lepiej niż krzem służyć jako komórka pamięci. Dolną granicę pojedynczej komórki pamięci (1 bit) może wyznaczać rozmiar fotoprzełączającej pojedynczej cząsteczki (o powierzchni rzędu 100 Å²). W realizacji tych urządzeń mogą pomóc poszukiwania modeli cząsteczek o właściwościach nano-przełączników, czyli cząsteczek bistabilnych, tj. posiadających przynajmniej dwie (najlepiej dokładnie dwie) stabilne formy^[4]. Dwie formy cząsteczki mogą być wzajemnie przełączane przy użyciu różnych bodźców fizycznych lub chemicznych, takich jak przyłożone zewnętrzne pole elektryczne^[5] (przełączniki polowe), przeniesienie elektronu, reakcja chemiczna,^[6, 7] bądź zmiana środowiska reakcji (np. pH)^[8, 9] lub też wzbudzenie elektronowe^[10-12] – fotoprzełączniki. Fotoprzełączniki molekularne obecne są np. w organizmach żywych,^[13, 14] w których procesy życiowe bądź reakcje, takie jak paraliż^[14] czy proces wizji, mogą być indukowane w sposób odwracalny przy użyciu światła o dwóch znacząco różnych długościach fali, λ_1 i λ_2 . Światło to użyte jest w celu fotoprzełączania cząsteczki pomiędzy jej dwoma stabilnymi formami. Szereg cząsteczek – przełączników ma więc znaczenie biochemiczne^[1] lub medyczne.^[13, 15] Okazuje się, że ligandy zbudowane z azobenzenów (Tabela 1), cząsteczek fotoprzełącznikowych, czyli zmieniających swój kształt pod wpływem światła, zdolne są do zapobiegania ich adhezji do powierzchni organelli bakteryjnych.^[16] Tę właściwość cząsteczki azobenzenu próbuje się wykorzystać np. w terapii choroby Alzheimera podczas transportu leku do uszkodzonych narządów, np. uszkodzonego białka amyloidu w mózgu.^[15]

Tabela 1. Grupy cząsteczek badane dotychczas w kontekście fotoprzełączników molekularnych.



2.2.2. Przełączniki oparte na przeniesieniu protonu.

Wśród badanych dotychczas mechanizmów fotoprzełączania cząsteczek indukowanych światłem dominowały takie, które opierały się na zmianach konformacyjnych oraz na otwieraniu/zamykaniu pierścienia (Tabela 1). Do pierwszego mechanizmu zaliczyć można izomeryzację *cis-trans*, np. w azobenzenie i jego pochodnych określanych ogólną (ang.) nazwą *foldamers*.^[20-22] W drugim typie mechanizmów zrywane było odpowiednie wiązanie kowalencyjne, co ma miejsce np. w cząsteczkach typu (ang.) *fulgide*,^[18, 23] czy *diarylethene*^[19] (Tabela 1).

Z punktu widzenia funkcjonalności przełącznika, jako np. komórki pamięci, istotną jego cechą powinien być krótki czas przełączania pomiędzy jego dwoma stanami – na poziomie cząsteczki określanymi jako jej „formy stabilne”. W tym kontekście wadą fotoprzełączników azobenzenowych i stilbenowych^[17] jest niewątpliwie to, że proces przełączania polegający na obrocie dwóch ciężkich podukładów wokół łączącego je podwójnego wiązania N=N lub C=C w stanie elektronowo wzbudzonym, S_1 , jest powolny. Naszą uwagę przykuł fakt, że było niewiele prac, które jako mechanizm przełączający rozpatrywały proces przeniesienia protonu, który jest jednym z najszybszych procesów w przyrodzie, jako że jest to cząstka o najmniejszej (po elektronie) masie. Niepożądanym efektem w azobenzenach jest również możliwość powrotnej konwersji formy *cis* do formy *trans* na drodze termicznej, z powodu

istnienia niewielkiej bariery energetycznej pomiędzy nimi w podstawowym stanie elektronowym, S_0 .

Ostatnio wykazano, że proces przeniesienia protonu może być indukowany polem elektrycznym^[24] w tak zwanych przełącznikach polowych, (ang.) *field-switches* [M13, patrz Załącznik 5]. Są to układy, które w warunkach bez przyłożonego pola elektrycznego są dwustabilne – obie formy układu są odseparowane barierą energetyczną w podstawowym stanie, S_0 . Okazuje się, że w niektórych cząsteczkach pole o wystarczająco wysokiej amplitudzie oraz przyłożone w odpowiednim kierunku może spowodować bezbarierowe przeniesienie protonu wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i obsadzenie jednej z dwóch form układu (przy całkowitym zdepopulowaniu drugiej formy). Natomiast przyłożenie pola w przeciwnym kierunku powoduje proces odwrotny – depopulację pierwotnie obsadzonej formy na korzyść obsadzenia drugiej z nich. W pracy [H5] zaprezentowana została cząsteczka typu ferroelektrycznego przełącznika polowego, która może służyć jako sensor pola elektrycznego, wykorzystujący zjawisko przeniesienia protonu w stanie S_0 . W tym przypadku przeniesienie protonu, indukowane jest włączeniem pola elektrycznego w odpowiednim kierunku.

Proces przeniesienia protonu może być również wywołany przez absorpcję światła i odbywać się w stanie elektronowo wzbudzonym, S_1 , wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (ESIPT, ang. *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*). Proces ten zapewnia fotostabilność układu dzięki temu, że przeniesienie protonu zachodzące w stanie S_1 prowadzi w sposób bezbarierowy do rejonu przecięcia stożkowego (**CI**, ang. *Conical Intersection*) stanu S_1 ze stanem S_0 , **CI**(S_1/S_0). W geometrii **CI**(S_1/S_0) dochodzi do nieadiabatyicznego przekazania energii wzbudzenia do stanu S_0 , w którym układ się wychładza oddając energię otoczeniu i powracając do swojej pierwotnej formy. Mechanizm ten odpowiedzialny jest za fotostabilność cząsteczek związanych wodorowo zabezpieczając je przed fototworzeniem niepożądanych produktów reakcji i dlatego wykorzystywany jest w komercyjnie dostępnych fotostabilizatorach.^[25]

Takie cechy procesu ESIPT, zapewniające fotostabilność cząsteczek oraz szybki czas procesu, postanowiliśmy wykorzystać przy modelowaniu fotoprzełączników molekularnych (tj. przełączników, których mechanizm przełączania polega na wzbudzeniu elektronowym). Idee te zostały zaprezentowane w pracach [H2, H3 i H4, Zał. 5], a modele badanych przez mnie cząsteczek o charakterze fotoprzełączników, których mechanizm fotoprzełączania oparty jest na procesie ESIPT zaprezentowane są w Tabeli 5 w podsumowaniu tego przewodnika.

2.2.3. Cym jest molekularny przełącznik optyczny? Charakterystyka fotoprzełącznika na poziomie molekularnym.

Molekularny przełącznik optyczny to cząsteczka, która wzbudzana światłem o długości fali λ_1^{abs} (odpowiadającej energii wzbudzenia ΔE_1^{VE}) potrafi zmienić trwale swoją formę izomeryczną/tautomeryczną. Ta zaś forma zdolna jest również zaabsorbować kwant światła o nieco innej długości fali λ_2^{abs} (ΔE_2^{VE}) i uruchomić fotofizyczny proces odwrotny – odtworzyć pierwotną formę układu. Proces zaś odbywa się w elektronowym stanie wzbudzonym, S_1 . Wykorzystywane jest tu zjawisko absorpcji światła manifestujące się wzbudzeniem elektronowym układu ze stanu podstawowego S_0 do jednego z wyższych elektronowych stanów wzbudzonych, S_n . Ponadto, przejście elektronowe, $S_0 \rightarrow S_n$, charakteryzuje się dużym współczynnikiem absorpcji (siłą oscylatora f), czyli wysokim prawdopodobieństwem zaabsorbowania kwantu światła. Wzbudzenie elektronowe w fotoprzełączniku powinno charakteryzować się selektywnością, co wymusza aby różnica między λ_1^{abs} i λ_2^{abs} była wystarczająco duża (fotochromizm), aby pasma elektronowe obu form nie nachodziły na siebie. W celu scharakteryzowania idealnego fotoprzełącznika można nałożyć dodatkowe warunki: (i) Trwałe przełączenie wymaga tego, żeby w stanie S_0 obie formy cząsteczki były przedzielone wysoką barierą energetyczną, a jedynym możliwym procesem przełączania był proces przebiegający w stanie S_1 . (ii) Dezaktywacja cząsteczki w stanie S_1 powinna zachodzić poprzez bezbarierowe osiągnięcie przez nią rejonu przecięcia stożkowego, **CI**(S_1/S_0), w którym następowałoby nieadiabatyczne, bezpromieniste przekazanie energii wzbudzenia ze stanu S_1 do blisko leżącego stanu podstawowego S_0 . Układy wykazujące ESIPT były w tym kontekście bardzo obiecujące. (iii) Proces przełączania powinien być odwracalny, to znaczy, że mechanizm przełączania w jedną i w drugą stronę powinien być identyczny, albo opierać się na tym samym zjawisku fizycznym. Powinien być też (iv) wydajny i (v) szybki. (vi) Cząsteczka fotoprzełącznika powinna być fotostabilna, tj. nie powinna ulegać fotodegradacji. Z punktu widzenia potencjalnego zastosowania jedna forma cząsteczki fotoprzełącznika powinna charakteryzować się „działaniem”, druga zaś „brakiem działania” jak w przypadku komórki pamięci albo obecnością pewnej cechy lub brakiem tej cechy, np. możliwością transportu przez błonę czy zdolnością przyczepiania się do powierzchni, np. organelli bakteryjnych.

2.2.4. Scharakteryzowanie osiągnięcia naukowego.

W niniejszym przewodniku przedstawiam historię moich dociekań naukowych dotyczących modelowania molekularnego różnych urządzeń bazujących na pojedynczej

cząsteczce. Wśród nich najważniejszą pozycję zajmuje molekularny przełącznik optyczny, którego mechanizm oparty jest na procesie przeniesienia protonu (atomu wodoru) w elektronowym stanie wzbudzonym. Osiągnięcie naukowe opisane w cyklu prac [H1 – H5] związane jest z nowatorskim wykorzystaniem teoretycznych obliczeń kwantowo-chemicznych w poszukiwaniu cząsteczek o określonych właściwościach fotofizycznych. Obecnie, w porównaniu do kosztów syntezy, oczyszczania oraz badania dużej liczby związków, obliczenia kwantowo-mechaniczne są stosunkowo tanim narzędziem do wstępnej preselekcji cząsteczek o określonych właściwościach. Taka metodologia pracy badawczej może istotnie przyspieszyć drogę do otrzymania właściwej cząsteczki.

Obecnie obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwalają nie tylko na odtworzenie powierzchni energii potencjalnej (PES, ang. *Potential Energy Surface*) w elektronowym stanie podstawowym, S_0 , ale także w stanie elektronowo wzbudzonym, S_1 , jak również na szacowanie barier energetycznych w obu tych stanach. Pozwala to na przewidywanie, czy dana modyfikacja wzorcowej cząsteczki ma szansę na przyspieszenie procesu, przez zanik bariery energetycznej, lub wręcz jego zahamowanie, gdy bariera rośnie. Cykl publikacji otwiera praca [H1], w której na bazie obliczeń kwantowo-mechanicznych wytłumaczone zostało zjawisko podwójnej emisji zaobserwowanej eksperymentalnie dla cząsteczki (ang.) *2(2'-pyridyl)pyrrole* (**PIPy**). Badania fotofizyki tej cząsteczki i mechanizmu dezaktywacji stanu wzbudzonego, który przypominał cechy znanych fotostabilizatorów molekularnych, zaowocowały pomysłem nad takim przekształceniem struktury cząsteczki **PIPy**, aby uzyskane właściwości fotofizyczne nowopowstałej cząsteczki pozwalały na jej zastosowanie jako optyczny przełącznik molekularny.

Motyacją do prowadzenia tego typu badań było od samego początku przeświadczenie, że przebadanie różnego typu modyfikacji chemicznych danej cząsteczki o potencjalnych właściwościach, np. fotoprzełącznikowych, może mieć znaczenie przy optymalizacji jej funkcjonalności. Nowatorstwo mojej pracy polega na konsekwentnej modyfikacji struktury danej cząsteczki, która doprowadzi do pożądanego krajobrazu powierzchni energii potencjalnej (PES) w elektronowych stanach singletowych S_0 i S_1 aby polepszyć mechanizm fotofizycznego przełączania. W tym celu zaproponowałem szereg układów molekularnych jak i różnorodne modyfikacje w ich strukturze [H2, H3 i H4]. Po raz pierwszy w literaturze zbadałem wpływ efektu podstawnikowego^[26, 27] dla stanów elektronowo wzbudzonych. Następnie zaś wyniki tych badań i zdobyte doświadczenie wykorzystałem do takiej modyfikacji struktury, która skutkowałą poprawieniem mechanizmu fotofizycznego fotoprzełącznika w oparciu o energetykę reakcji.

Najpierw przedstawię podstawowe założenia działania molekularnego przełącznika optycznego opartego w szczególności na procesie ESIPT oraz opiszę możliwe mechanizmy molekularne przełączania optycznego, które badałem w serii moich prac: [H2], [H3] i [H4], jak i w kilku pracach, których byłem współautorem ([P1]... [P8], patrz Załącznik 5). Następnie przedstawię moje pomysły i dokonania w zakresie wykorzystania efektu podstawnikowego w celu poprawienia funkcjonalności niektórych cząsteczek oraz uzyskania optymalnych właściwości przełączających. Ponadto zaprezentuję także inne sposoby modyfikacji układów, które ogólnie można nazwać modelowaniem molekularnym ukierunkowanym na funkcjonalność cząsteczki, bądź układu molekularnego. Jedną z takich funkcjonalności, badaną w przeszłości przez prof. Andrzeja Sobolewskiego, jest fotostabilność cząsteczek. Cecha ta jest podstawową dla układów o charakterze optycznych przełączników molekularnych badanych przeze mnie.

W ostatniej pracy z serii [H5] przedstawiony został model molekularnego sensora pola elektrycznego, czułego na zmiany jego wielkości i kierunku. W pracy tej opisany jest mechanizm procesu podwójnego przeniesienia protonu sterowanego polem elektrycznym. Badając to zagadnienie posługiwałem się zarówno stacjonarnymi obliczeniami *ab initio*, jak i symulacjami dynamiki molekularnej „on the fly”. To, co łączy prace [H3] i [H5], to dyskusja zmian mechanizmu podwójnego przeniesienia protonu wywołanego wzbudzeniem elektronowym lub wielkością i kierunkiem przyłożonego pola elektrycznego w cząsteczce.

2.2.5. Teoretyczne metody obliczeń wykorzystywane w pracy.

Przedmiotem prezentowanych tu przeze mnie wyników badań są wieloatomowe i wieloelektronowe cząsteczki, dla których staraliśmy się jak najlepiej odtworzyć lub przewidzieć ich właściwości fotofizyczne. Z tego powodu w obliczeniach kwantowo-chemicznych nie mogliśmy stosować najbardziej wyrafinowanych metod, jakie stosuje się dla małych układów w ich elektronowym stanie podstawowym. Stosowaliśmy metody, które przede wszystkim zapewniają dobrą zgodność z eksperymentem oraz które pozwalają otrzymać wyniki obliczeń w rozsądnym czasie. Dodatkowo należy powiedzieć, że obliczenia dla stanu wzbudzonego są zdecydowanie bardziej wymagające pod względem wykorzystywanego czasu obliczeniowego oraz wykorzystywanej pamięci w porównaniu do obliczeń dla stanu podstawowego. Dlatego też w moich badaniach musiałem przyjąć kompromis pomiędzy stosowaniem wyrafinowanej metody obliczeniowej oraz czasem przeznaczonym na obliczenia w obu stanach elektronowych badanej cząsteczki.

stosowane metody *ab initio*. W przypadku obliczeń dla stanu podstawowego (S_0) stosowałem metodę rachunku zaburzeń Møllera–Plesseta do drugiego rzędu zaburzenia (MP2^[28]). Metoda MP jako punkt odniesienia wykorzystuje rozwiązanie równania Schrödingera w przybliżeniu Hartree’ego-Focka (HF), czyli jednowyznacznikową funkcję falową. Tę samą funkcję falową uzyskiwaną w metodzie HF stosuje się w metodzie sprzężonych klasterów (CC, ang. *coupled cluster*). Jej ograniczoną wersję do wzbudzeń pojedynczych i podwójnych (CCSD,^[29] ang. *S-singles, D-doubles*) zastosowano w pracy [H5] jako rodzaj wzorca do uzasadnienia poprawności wyboru metody funkcjonalów gęstości elektronowej (DFT^[30], ang. *Density Functional Theory*) dla badanego układu. Metoda CCSD jest bardzo wymagająca i kosztowna czasowo (skaluje się jak N^6 z liczbą funkcji bazy, N), dlatego też w obliczeniach stanów wzbudzonych (S_n) układów wieloelektronowych i wieloatomowych powszechnie stosuje się jej uproszczoną wersję, metodę sprzężonych klasterów w przybliżeniu drugiego rzędu z uproszczonym zapisem amplitud dla wzbudzeń pojedynczych i podwójnych (CC2,^[31, 32] ang. *the second-order approximate coupled cluster singles and doubles model*). Metoda CC2, podobnie jak CCSD, ogranicza obliczenia energii do wzbudzeń dwukrotnych z referencji HF, ale jest znacznie szybsza, skaluje się jak N^5 .^[31]

Słabością metody CC2 (jak każdej metody jednoreferencyjnej) są problemy w opisie geometrii układów o blisko leżących poziomach energetycznych, takich jak np. geometrie przecięć stożkowych $\mathbf{CI}(S_1/S_0)$, dla których funkcja falowa z definicji staje się wieloreferencyjna. W celu dokładniejszego opisu takich przecięć dwóch stanów musimy wyjść poza przybliżenie jednoelektronowe i zastosować wielokonfiguracyjną metodę pola samouzgodnionego dla kompletnej, orbitalnej przestrzeni aktywnej (CASSCF,^[33] ang. *Complete Active Space Self-Consistent Field*). O ile obie metody post-HF: MP2 i CC2, uwzględniają korelację dynamiczną elektronów w rozważanym elektronowym stanie układu, o tyle metoda CASSCF jej nie uwzględnia, jednak lepiej przewiduje geometrie dwurodnikowe. Korelacja dynamiczna jest jednak istotna przy opisie wzbudzeń elektronowych, gdy interesuje nas opis widm absorpcyjnych lub emisyjnych cząsteczek i dlatego do optymalizacji geometrii układów w stanach wzbudzonych stosujemy metodę CC2.

Ostatnio możliwe są obliczenia dla elektronowych stanów wzbudzonych przy użyciu metody konstrukcji diagramów algebraicznych drugiego rzędu (ADC(2),^[34, 35] ang. *algebraic diagrammatic construction method of the second order*), która daje lepszą zbieżność w okolicy przecięć stożkowych $\mathbf{CI}(S_1/S_0)$. Metoda ta stosowana była w kilku ostatnich publikacjach mojego współautorstwa.

Alternatywną metodą obliczeniową dla układów wieloatomowych jest metoda DFT zależna od czasu (TDDFT, ang. *time-dependent DFT*). Zawodzi ona jednak w przypadku stanów wzbudzonych o silnym charakterze CT (ang. *charge-transfer state*) w połączeniu ze standardowymi funkcjonalami gęstości elektronowej zwłaszcza, gdy używane są funkcjonały korelacyjno-wymienne (xc).^[36] W efekcie niewłaściwej zależności $1/R$ wzdłuż współrzędnej opisującej separację ładunku R , energie wzbudzeń są znacznie niedoszacowane, ponad 1 eV, oraz profile energetyczne stanów CT są wadliwe.^[36]

W ostatniej pracy [H5] z cyklu, zależało nam na porównaniu wyników obliczeń statycznych z wynikami symulacji dynamiki molekularnej oraz aby uzyskać informację o czasie procesu podwójnego przeniesienia protonu w funkcji przyłożonego pola elektrycznego. W tym celu Użyta została adiabatyczna dynamika molekularna „*on-the-fly*” dla cząsteczki umieszczonej w polu elektrycznym oraz dynamika bez przyłożonego pola. W tych obliczeniach dynamicznych wykorzystywana była funkcja falowa liczona na poziomie DFT przy użyciu potencjału korelacyjno-wymiennego B3LYP^[37] dlatego, że obliczenia na tym poziomie umożliwiały uwzględnienie wpływu pola elektrycznego.

bazy atomowe stosowane w obliczeniach *ab initio*

Przewidywana energia wzbudzeń elektronowych w metodzie CC2 jest zwykle zawyżona o ok. 0.3-0.5 eV.^[38] Ten błąd oszacowania może zostać zmniejszony, gdy zastosuje się większą funkcyjną bazę atomową, również taką, która zawiera funkcje dyfuzyjne. Na przykład użycie funkcji aug-cc-pVDZ ma istotne znaczenie przy prawidłowym opisie stanów wzbudzonych o charakterze Rydbergowskim. W praktyce, aby zachować rozsądny czas obliczeń do optymalizacji geometrii stanu podstawowego stosowałem często mniejszą bazę atomową, np. bazę Dunninga cc-pVDZ^[39] (baza konsystentna korelacyjnie z podwójnie rozszczepioną powłoką walencyjną, zawierająca funkcje polaryzacyjne). Następnie do obliczeń widma absorpcji dla tych geometrii stosowałem większą bazę, aug-cc-pVDZ^[39], zawierającą również funkcje dyfuzyjne. Tę samą procedurę stosuje się do obliczeń widma emisyjnego, gdy wykorzystujemy geometrię cząsteczki zoptymalizowaną w elektronowym stanie wzbudzonym.

używane pakiety programów obliczeniowych. W trakcie wykonywania obliczeń na potrzeby opisanych tu publikacji [H1 – H5] używane były różne pakiety programów obliczeniowych. Większość obliczeń wykonana została przy pomocy pakietu TURBOMOL.^[40] Oferuje on zaimplementowaną metodę CC2, używaną przeze mnie do

obliczeń właściwości stanów wzbudzonych, takich jak: widma absorpcji i emisji, jak również pozwalającą na wyznaczenie profili energetycznych stanów wzbudzonych. Inną metodą dostępną w pakiecie jest metoda ADC(2), która również była przeze mnie używana do tych celów w wielu projektach. W celu określenia poprawnej geometrii przecięć stożkowych $CI(S_1/S_0)$ używałem metody CASSCF zaimplementowanej w pakiecie Gaussian 03 i 09.^[41] Natomiast symulacja dynamiki molekularnej dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w cząsteczce umieszczonej w polu elektrycznym w pracy [H5] dokonana została przy użyciu programu Newton-X^[42, 43] współdziałającego z pakietem TURBOMOL.

2.3. Przełączniki oparte na pojedynczej cząsteczce sterowane wzbudzeniem optycznym

2.3.1. Porównanie fotofizyki układów fotostabilnych z między- i wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym na przykładzie kompleksu pirolu z pirydyną oraz cząsteczki 2(2'-pyridyl)pyrrole (praca H1).

Motywacja do podjęcia badań: Motywacją do podjęcia badań w pracy [H1] była chęć porównania dwóch mechanizmów przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (S_1) w kompleksie van der Waalsa (EDPT, ang. *electron-driven proton transfer*) oraz w cząsteczce (ESIPT, ang. *excited-state intramolecular proton transfer*), zbudowanych z takich samych podukładów – pirolu (**PI**) (donoru protonu) i pirydyny (**Py**) (akceptor protonu) połączonych, w przypadku kompleksu (**PI–Py**) – międzycząsteczkowym – a w przypadku cząsteczki (**PIPy**) (ang. *2(2'-pyridyl)pyrrole*) – wewnątrzcząsteczkowym, wiązaniem wodorowym. Oba mechanizmy przeniesienia protonu w stanie S_1 odpowiedzialne są za fotostabilność komercyjnie dostępnych fotostabilizatorów molekularnych, takich jak: TINUVIN^[25] czy zasady nukleinowe w DNA.

Mechanizmy przeniesienia protonu: ESIPT (w cząsteczce) i EDPT (w kompleksie). W wyniku absorpcji światła w układzie następuje wzbudzenie elektronowe z elektronowego stanu podstawowego, S_0 , do jednego z wyższych stanów wzbudzonych, S_n (przy czym przejście $S_0 \rightarrow S_n$ charakteryzuje się wysoką siłą oscylatora, f), co wywołuje zmianę rozkładu gęstości elektronowej w układzie absorbującym. Posługując się opisem struktury elektronowej wzbudzenie elektronowe to przeniesienie elektronu z orbitalu obsadzonego w stanie podstawowym (np. HOMO, ang. *Highest-Occupied Molecular Orbital*) na orbital nieobsadzony o wyższej energii (np. LUMO, ang. *Lowest-Unoccupied Molecular Orbital*). Orbitale te wyglądają jednak nieco inaczej w cząsteczce i w kompleksie molekularnym. W cząsteczce **PIPy** orbitale π (HOMO) i π^* (LUMO) są zdelokalizowane na całą cząsteczkę.

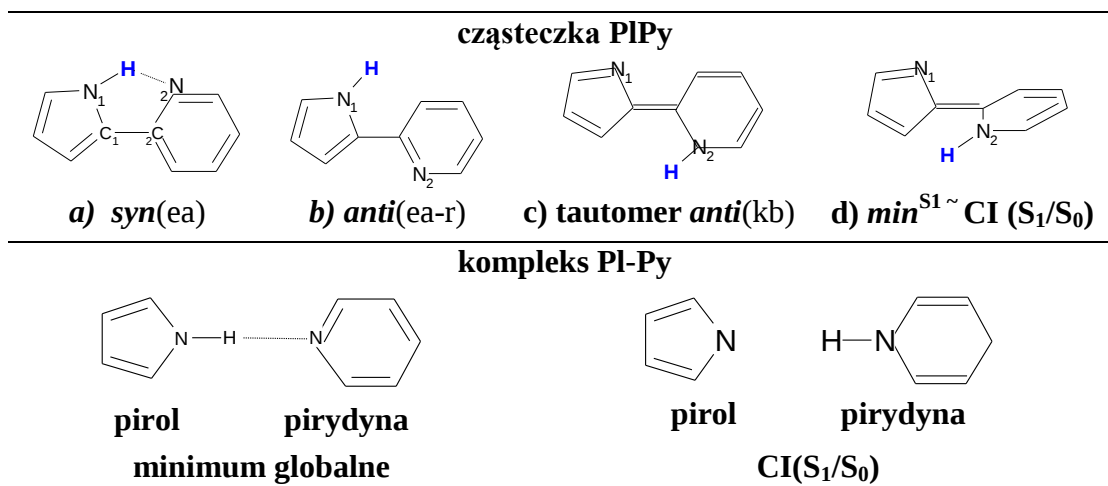
Natomiast w kompleksie **PI-Py**, w którym podukłady są od siebie oddalone, orbitale molekularne, zarówno $\pi(\text{HOMO})$ jak i $\pi^*(\text{LUMO})$, są zlokalizowane na jednej z dwóch oddalonych od siebie cząsteczek: pirolu lub pirydyny. Zatem i elektrony walencyjne w kompleksie **PI-Py** są zlokalizowane na cząsteczkach pirolu lub pirydyny. W kompleksie **PI-Py** absorpcja może wzbudzić elektron lokalnie w obrębie jednej cząsteczki – pirolu (**PI**) – mówimy wtedy o stanie wzbudzonym lokalnie, $S_1^{\text{LE}}(\text{PI}, \text{PI})$, lub też z pirolu (**PI**) na pirydynę (**Py**) – wzbudzamy wtedy stan z przeniesionym ładunkiem, $S_1^{\text{CT}}(\text{PI}, \text{Py})$ (ang. *charge transfer*). W tym stanie orbital $\pi(\text{HOMO})$ zlokalizowany jest na pirolu, a orbital $\pi^*(\text{LUMO})$ na pirydynie. Stan $S_1^{\text{LE}}(\text{PI}, \text{PI})$ jest stanem asocjacyjnym – ściąga proton z powrotem do atomu azotu pirolu. Stan S_1^{CT} jest zaś stanem dysocjacyjnym – pozwala protonowi przenieść się bezbarierowo do atomu azotu pirydyny, podążając za elektronem już okupującym orbital $\pi^*(\text{LUMO})$ na pirydynie. Proces EDPT zajdzie, gdy nastąpi nieadiabaticzne przejście ze stanu $S_1^{\text{LE}}(\text{PI}, \text{PI})$ do stanu $S_1^{\text{CT}}(\text{PI}, \text{Py})$, a do tego wymagane jest pokonanie bariery energetycznej na przeniesienie protonu.

Aby lepiej zrozumieć mechanizm ESIPT w cząsteczce **PIPy** została przeprowadzona analiza konfiguracji elektronowej stanu S_1 form tautomerycznych cząsteczki biorących udział w procesie PT. Z analizy tej wynika, że w miarę postępu reakcji PT elektron przenoszony jest z orbitalu $\pi(\text{HOMO})$, zdelokalizowanego na całej cząsteczce **PIPy**, na orbital $\pi^*(\text{LUMO})$, który początkowo jest zdelokalizowany na całej cząsteczce, a w miarę postępu reakcji PT w coraz większym stopniu lokalizuje się na pirydynie. Proces ESIPT ma zatem charakter diabatyczny. Przeniesienie protonu wzdłuż wiązania wodorowego jest sprzężone z przepływem gęstości elektronowej wzdłuż cząsteczki od strony pirolu, pełniącego rolę fotokwasu, w kierunku pirydyny, pełniącej rolę fotozasady.

Bezbarierowy dostęp z obszaru Francka-Condon'a do obszaru przecięcia stożkowego $\text{CI}(S_1/S_0)$ jako gwarancja fotostabilności układu. Oba mechanizmy, EDPT i ESIPT, mogą być przyczyną fotostabilności kompleksu i cząsteczki. Cechą wspólną obu mechanizmów fotostabilności jest to, że układ w stanie S_1 wzdłuż współrzędnej opisującej przeniesienie protonu podąża w kierunku rejonu przecięcia stożkowego **$\text{CI}(S_1/S_0)$** . W geometrii **CI** następuje nieadiabaticzne przeniesienie energii wzbudzenia ze stanu S_1 do stanu S_0 i powrót do pierwotnej formy układu. To, co różni oba mechanizmy, to parametry geometryczne, które definiują tę współrzędną reakcji. W przypadku cząsteczki **PIPy** współrzędna reakcji ESIPT obejmuje najpierw rozciągnięcie wiązania N_1H (oddysocjowanie protonu od atomu azotu pirolu) i zasocjowanie go przez atom azotu pirydyny, a następnie obrót sprotonowanej

pirydyny względem pirolu odbywający się wokół głównej osi cząsteczki C₁-C₂ (patrz [Tabela 2](#)). W przypadku kompleksu **PI-Py** oprócz wydłużenia wiązania N₁-H, które zbliża proton do

Tabela 2. Formy tautomeryczne cząsteczki PIPy oraz formy kompleksu van der Waalsa PI-Py utworzonych z cząsteczek pirolu i pirydyny.



atomu azotu pirydyny, ażeby układ osiągnął geometrię **CI(S₁/S₀)** musi nastąpić dodatkowo oddalenie się cząsteczek pirolu i pirydyny na sporą odległość $R_{N_1-N_2} \sim 4 \text{ \AA}$. Odseparowanie pirolu i pirydyny pozwala na obsadzenie silnie polarnego stanu S_1^{CT} , który w sposób bezbarierowy zbliża układ w rejon **CI**. Zarówno w przypadku cząsteczki **PIPy**, jak i kompleksu **PI-Py**, geometria **CI(S₁/S₀)** stanowi minimum globalne otwartopowłokowego singletowego stanu S_1 , gdyż oba niesparowane elektrony okupują w nim dwa orbitale, które są wzajemnie ortogonalne (nie nakrywające się): HOMO jest zlokalizowany na pirolu, LUMO na pirydynie (struktura dwu-rodnikowa). Natomiast geometria **CI** jest wyjątkowo niestabilna w stanie S_0 , gdyż oba elektrony w tym stanie próbują zająć niżej energetyczny orbital HOMO, który jest zlokalizowany na pirolu i dlatego, gdy układ znajdzie się w stanie S_0 , proton zostaje ściągnięty do pirolowego atomu azotu N₁.

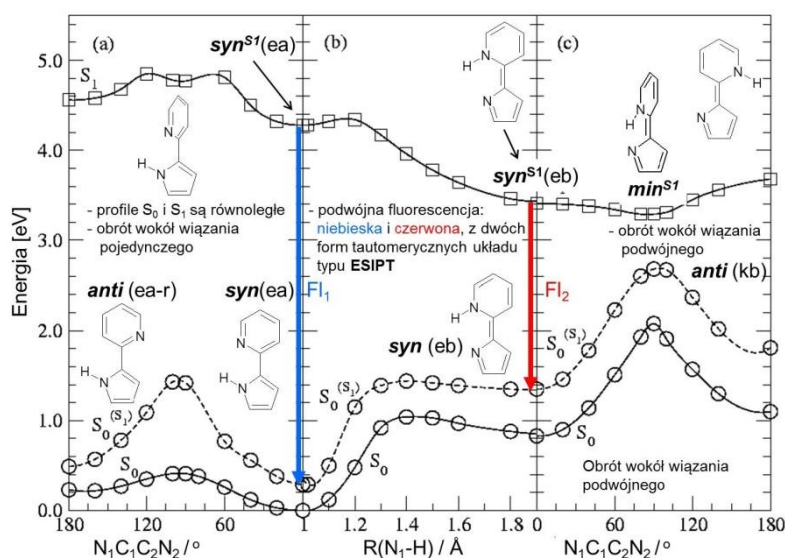
Osiągnięcie naukowe pracy H1:

a) Podwójna fluorescencja cząsteczki PIPy jako konsekwencja istnienia bariery energetycznej na przeniesienie protonu w stanie S_1 .

W typowym układzie **ESIPT**-owym proces przeniesienia protonu jest egzoenergetyczny i bezbarierowy w stanie S_1 . W cząsteczce **PIPy** zidentyfikowaliśmy jednak istnienie niskiej bariery energetycznej ($\sim +0.2 \text{ eV}$) na przeniesienie protonu w stanie S_1 z formy **syn^{S1}(ea)** do **syn^{S1}(eb)**. Z punktu widzenia kształtu powierzchni energii potencjalnej stanu S_1 istotna jest obserwacja, że w badanym układzie **PIPy** wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe

zamyka 5-członowy pseudo-pierścień. Dzisiejsza nasza wiedza, płynąca również z kolejnych prac: [H2, H3, H4], wskazuje na to, że podobne układy – takie, które zamiast pirolu w swojej strukturze mają np. imidazol – również wykazują barierę na przeniesienie protonu i jest to związane z dość długim wiązaniem wodorowym ($H^{\cdots}Y$) w układach z 5-członowym pierścieniem. Wiązanie to jest dłuższe niż w przypadku układów z 6-członowym pierścieniem, w których proces ESIPT zachodzi najczęściej bezbarierowo od strony dawcy protonu – fotokwasu (np. grupy OH w 7-hydroksychinolinie [H2], 3-hydroksypirydynie [H3, H4], lub 2-fenolu [P3, P7, Zał. 5]) w kierunku fotozasady, czyli części akceptującej proton w stanie S_1 . Atomami, które najczęściej przyciągają proton w stanie S_1 są atomy azotu – obecne w 6-członowych pierścieniach heterocyklicznych, takich jak: pirydyna i oksazyna oraz podobne [H3], [44] – lub atomy tlenu – obecne w grupie aldehydowej [H3, P2, P5 i P6, Zał.5] i jej pochodnych^[45, 46] czy grupie karboksylowej [H3, H4]. Informacja ta była dla mnie kluczowa przy modelowaniu cząsteczek o cechach fotoprzełączników ESIPT-owych omawianych wcześniej oraz badanych w pracach: [H2, H3, H4, P1-P3, P5-P7]. Układy z 5-członowym pierścieniem wykazują zatem pewną barierę energetyczną na przeniesienie protonu w stanie S_1 z powodu występowania większego naprężenia sterycznego w porównaniu do układów z 6-członowym pierścieniem, w których proces jest zazwyczaj bezbarierowy.

Pytanie o istnienie bariery ma duże znaczenie przy interpretacji widm fluorescencji. Dzięki oszacowaniu bariery w stanie S_1 mogliśmy przypisać eksperymentalnie zmierzone wartości podwójnej emisji dla cząsteczki **PIPy**: niebieską, Fl_1 – z formy $syn^{S1}(ea)$ – i czerwoną, Fl_2 – z formy $syn^{S1}(eb)$.^[47, 48] Obie emitujące formy oraz przejścia emisyjne: Fl_1 i Fl_2 obserwowane z tych form zaznaczone są pionowymi strzałkami na Rys. 1.



Rys. 1. Fotofizyka cząsteczki **PIPy** oraz krajobraz powierzchni energii potencjalnej stanów: S_0 i S_1 . Wyznaczona metodą CC2/cc-pVDZ niska bariera energetyczna rozdzielająca dwa minima układu w stanie S_1 tłumaczy eksperymentalnie zmierzoną podwójną emisję: niebieską Fl_1 i czerwoną Fl_2 .

b) Przewidywanie kształtu profili energetycznych w stanie wzbudzonym S_1 w zależności od krotności wiązania kowalencyjnego wokół którego dokonuje się obrót cząsteczki.

Najważniejszym wnioskiem płynącym z pracy [H1] z punktu widzenia osiągnięcia naukowego jest wiedza o przebiegach zmienności profili energetycznych stanu S_1 jako funkcji odpowiedniej współrzędnej reakcji. W szczególności chodzi o współrzędną opisującą obrót podukładów (lub grupy funkcyjnej) w cząsteczce wokół wiązania o określonej krotności. Wnioski z tej analizy są następujące: (i) Gdy dwa rotamery łączą obrót wokół pojedynczego wiązania (rotamery: **syn**(ea) i **anti**(ea-r) cząsteczki **PIPy**, Rys. 1.a – lewy panel), możemy spodziewać się występowania pewnej bariery energetycznej w stanie S_1 dla geometrii skręconej o $\sim 90^\circ$ wokół wiązania C_1-C_2 . Podobnie spodziewamy się niskiej bariery w stanie S_0 (~ 0.2 eV) dla rotacji wokół tego wiązania. W konsekwencji fotogenerowanie formy **anti**(ea-r) poprzez wzbudzenie formy **syn**(ea) w stanie S_1 jest raczej utrudnione (Rys 1.a). (ii) Gdy dwa stereoizomery łączą obrót wokół wiązania podwójnego (stereoizomery **syn**(eb) i **anti**(kb) cząsteczki **PIPy**, Rys. 1.c – prawy panel), spodziewamy się wysokiej bariery w stanie S_0 dla geometrii skręconej pod kątem $\sim 90^\circ$ (~ 1 eV), dzięki czemu stabilna jest forma **anti**(kb). Natomiast w stanie S_1 oba izomery **syn**(eb) i **anti**(kb) są niestabilne, gdyż optymalizacja ich geometrii zbiega do minimum stanu S_1 o geometrii skręconej wokół podwójnego wiązania $C_1=C_2$ pod kątem $\sim 90^\circ$. Efekt ten zwany jest etylenowym (ang. *ethylenic behaviour*), gdyż w cząsteczce etylenu obrót wokół wiązania podwójnego jest możliwy tylko po wzbudzeniu elektronowym. Okazuje się, że wiązanie $C_1=C_2$ w stanie S_1 w wyniku absorpcji światła ulega wydłużeniu, czyli staje się *de facto* pojedynczym i obrót wokół niego również staje się łatwiejszy, co zostało przez nas zbadane w późniejszych pracach nad fotoprzełącznikami opartymi o 7-hydroksychinolinę (**7HQ**) [H2, P5]. Zauważmy na koniec, że przeprowadzone obserwacje mogły być dokonane dzięki temu, że w cząsteczce **PIPy** wiązanie podwójne między atomami C_1 i C_2 tworzy się dopiero po przeniesieniu protonu z pirolowego atomu N_1 do atomu N_2 pirydyny dla tautomerycznej formy **syn**(eb) (Rys. 1.b).

Wnioski płynące z pracy [H1]. Najważniejszym wnioskiem z pracy [H1] jest to, że możemy powiązać lub wręcz przewidzieć kształt krzywej potencjału stanu wzbudzonego z krotnością wiązania, wokół którego dokonuje się obrót. W przypadku występowania wiązań podwójnych w stanie S_0 możemy oczekiwać płaskiego przebiegu krzywej energii potencjalnej w stanie S_1 lub wręcz pojawienia się minimum w tym stanie. Natomiast w przypadku obrotu wokół wiązań pojedynczych można się spodziewać występowania bariery energetycznej w obu stanach. Obserwacja ta wykorzystana została w wielu kolejnych pracach do modelowania

fotoprzełączników bazujących na procesie ESIPT [H2, H3, H4, P7] zebranych w Tabeli 5 [P1-P3, P5-P7, Zał. 5]. Wiedza na temat obrotów wokół wiązań pojedynczych i podwójnych w stanie S_1 została wykorzystana do badania mechanizmu dezaktywacji bezpromienistej w cząsteczkach barwników naturalnych, betaksantyn [M14, Zał. 5], co jest również przedmiotem moich obecnych naukowych dociekań, jak również w pracy nad niezwykle ciekawą fotofizyką cząsteczki 3H-naftopiranu (praca w przygotowaniu).

Istnieją dwa zasadnicze aspekty różniące mechanizm bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego w cząsteczce **PIPy** i kompleksie **PI-Py**. Najważniejsza różnica polega na charakterze procesu przeniesienia protonu. W przypadku cząsteczki w stanie S_1 proces przeniesienia protonu jest procesem adiabatycznym: proton podąża wzdłuż wiązania wodorowego za elektronem, który z kolei przemieszcza się wzdłuż wiązań walencyjnych w obrębie cząsteczki. Natomiast w kompleksie Van der Waalsa **PI-Py** proces ten ma charakter nieadiabatyczny, gdyż wymaga nieadiabatycznego przejścia pomiędzy stanami S_1^{LE} i S_1^{CT} , co oznacza gwałtowną zmianę gęstości elektronowej lub raptowny przeskok elektronu pomiędzy układami.

W przypadku cząsteczki **PIPy** udało się przypisać eksperymentalnie obserwowaną podwójną fluorescencję do dwóch emitujących form cząsteczki i wytłumaczyć ją przedzielającą te formy barierą energetyczną w stanie S_1 .

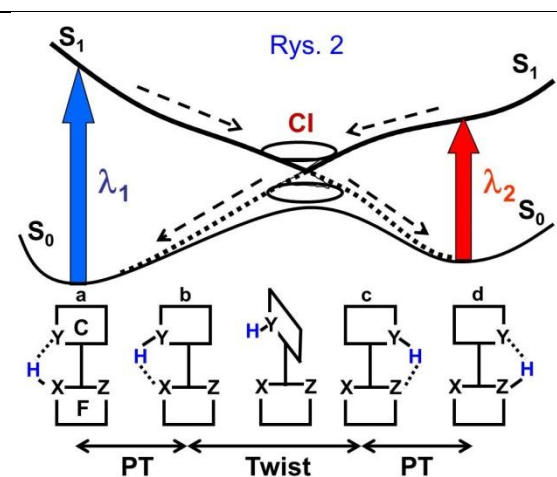
Umiejętność przewidywania kształtu profili energetycznych stanów podstawowego i wzbudzonego na podstawie rzędowości wiązań, wokół których dokonuje się obrót cząsteczki jest niezwykle istotna. Kształt krzywych energii potencjalnej i wysokość barier mają kolosalny wpływ na konkurencję zachodzących procesów wzbudzanych światłem.

Na zakończenie tych rozważań należy dodać, że cząsteczka **PIPy**, posiadająca głębsze minimum w formie *anti*(kb) w stanie S_0 od poprzednio badanych układów typu TINUVIN, stała się prototypem optycznego przełącznika molekularnego opartego na układach z pojedynczym wiązaniem wodorowym w cząsteczce salicylidenometyloaminy (**SMA**) [P3] i jej pochodnych [P7, Zał. 5]. Ten kierunek badań rozwinięty został przez doktorantkę Prof. Andrzeja Sobolewskiego, mgr Joannę Jankowską, nad którą ja również sprawowałem opiekę naukową w latach 2011-2014. Współpraca ta zaowocowała kilkoma publikacjami.

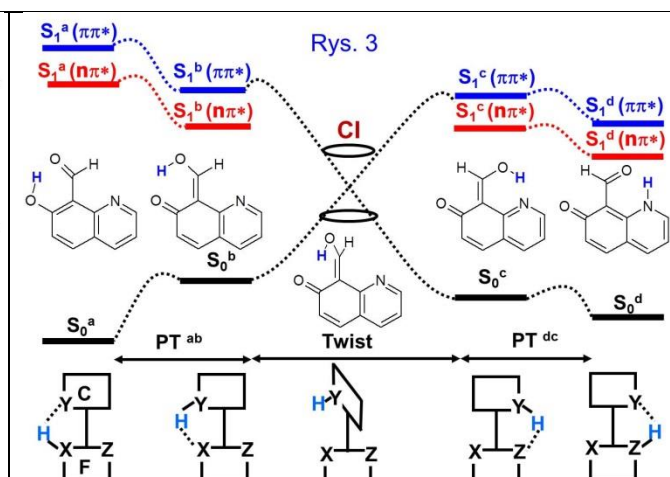
2.3.2. Mechanizm działania fotoprzełącznika oparty o proces ESIPT wspomagany skręceniem dźwigu protonowego (praca H2).

Kształt profilu energetycznego cząsteczki **PIPy** sugerował, że po zastosowaniu pewnych modyfikacji jej struktury jest szansa na uzyskanie nowej cząsteczki o funkcjonalności

fotoprzelącznikowej (według definicji omówionej w rozdziale 2.2.3). W tym kontekście forma **anti(kb)** w cząsteczce **PIPy** (Rys. 1.c) ma zbyt wysoką energię względną nie pozwalającą utrzymać jej w równowadze termodynamicznej z formą nominalną, **syn(ea)**. Ta wysoka energia względna, ~ 1 eV, wynika z tego, że w pierścieniu pirolu brakuje atomu lub grupy funkcyjnej zdolnej do przyciągnięcia protonu po drugiej stronie cząsteczki **PIPy** poprzez utworzenie z nim wiązania wodorowego. Dodatkowo z wyników pracy [H1] wynikało, że należy dążyć do stworzenia cząsteczki, w której wiązanie wodorowe uwikłane byłoby w 6-członowy pierścień, co miałoby zapewnić bezbarierowy dostęp układu do rejonu **CI(S₁/S₀)** w stanie S₁. Bazując na tej wiedzy Prof. Andrzej Sobolewski zaproponował teoretyczny model cząsteczki 7-hydroksy-8-oksazyna-chinoliny^[44] (**7HQ_oks**), który stał się prototypem nowej klasy fotoprzelączników **TPT** (ang. *TWIST-assisted ESIPT*). Ogólny model cząsteczki – fotoprzelącznika tej klasy pokazany jest na Rys. 2. Cząsteczka fotoprzelącznika molekularnego klasy **TPT**, podobnie jak w przypadku fotostabilizatora,^[25] składa się z dwóch podukładów: szkieletu molekularnego (**F**, ang. *molecular Frame*), pełniącego rolę donora protonu, oraz dźwigu protonowego (**C**, ang. *proton Crane*^[49]). Szkielet **F** i dźwig **C** są połączone ze sobą pojedynczym wiązaniem kowalencyjnym. Zauważmy, że w porównaniu z cząsteczką fotostabilizatora, taką jak **PIPy**, w szkielecie **F** wbudowany jest dodatkowy atom **Z**, który wraz z atomem **X** stanowią dwa centra donorowo–akceptorowe dla protonu **H** zlokalizowane po dwóch stronach fotoprzelącznika po to, żeby zapewnić stabilność dwóm jego tautomerycznym formom, tzw. „stanom”: S₀^a i S₀^d (Rys. 2).



Rys. 2. Mechanizm fotoprzelączania typu **TPT** oparty na procesie ESIPT wspomagany obrotem dźwigu protonowego w celu osiągnięcia geometrii przecięcia stożkowego, **CI(S₁/S₀)**.



Rys. 3. Cząsteczka 7-hydroksy-8-aldehydo-chinoliny (**7HQ-CHO**) jako przykład realizacji fotoprzelącznika typu **TPT**. Formy tautomeryczne cząsteczki w różnych stanach elektronowych: stan S₀, S₁($n\pi^*$) i S₁($\pi\pi^*$).

Mechanizm fotoprzełączania typu **TPT** pomiędzy dwoma tautomerycznymi formami cząsteczki polega na dalekozasięgowym przeniesieniu protonu **H** pomiędzy dwoma odległymi atomami **X** i **Z** (gdzie **X**, **Z** = O lub N). Dokonuje się ono za pośrednictwem rotującego protonowego dźwigu **C**, pełniącego rolę przekaźnika protonu pomiędzy dwoma „stanami” fotoprzełącznika: S_0^a i S_0^d . W tym celu dźwig protonowy **C** posiada jedno centrum akceptorowo–donorowe protonu, atom **Y**, które po wzbudzeniu jest w stanie przyciągnąć proton związany z jedną formą cząsteczki, obrócić się z tym protonem (ang. *TWIST*) i oddać go do atomu **X** lub **Z** szkieletu fotoprzełączając się do drugiego stanu układu. Fotoprzełączanie inicjowane jest absorpcją światła, która indukuje proces przeniesienia protonu w stanie S_1 , **ESIPT**, ze szkieletu **F** do dźwigu **C**. Ponieważ fotoprzełączanie jednej formy do drugiej następuje przy asyście obrotu dwóch części układu (*TWIST*) – dźwigu **C** względem szkieletu **F** – mechanizm ten klasyfikujemy jako **TPT**. Skręcenie układu konieczne jest do osiągnięcia geometrii przecięcia stożkowego **CI**(S_1/S_0) (**Rys. 2 i 3**). W ten sposób tworzymy klasę fotoprzełączników protonowych **TPT**, pokazaną na **Rys. 2**, której głównym przykładem jest zaproponowana przeze mnie cząsteczka 7-hydroksy-8-aldehydo-chinoliny (**7HQ-CHO**) (**Rys. 3**). Szkielet tworzy w niej cząsteczka 7-hydroksychinoliny (**7HQ**), zaś grupa aldehydowa, –CHO, pełni funkcję dźwigu. Szkielet **7HQ** posiada dwa miejsca zdolne do przyjęcia protonu: grupę 7-OH (forma enol przełącznika) oraz atom azotu chinolinowego, N_1 (forma keto). W wyniku absorpcji światła proton **H** jest przenoszony z atomu tlenu grupy hydroksylowej, 7–OH, lub z atomu azotu do atomu tlenu grupy aldehydowej dźwigu, –CHO, aby utworzyć formę stanu wzbudzonego S_1^b w procesie **PT^{ab}** (**Rys. 3** - lewy panel) lub odpowiednio formę S_1^c w procesie **PT^{dc}** (**Rys. 3** - prawy panel). W wyniku procesu **PT** następuje istotne przegrupowanie pojedynczych i podwójnych wiązań walencyjnych w strukturze cząsteczki **7HQ-CHO**, w wyniku którego wiązanie pojedyncze łączące dźwig –CHO ze szkieletem **7HQ** staje się podwójnym w stanie S_0 . W wyniku tego przegrupowania pojawia się wysoka bariera w stanie S_0 oddzielająca oba „stany” fotoprzełącznika. W stanie S_1 wiązanie to ulega zaś wydłużeniu, przypominając wiązanie pojedyncze. Obrót wokół niego staje się więc ułatwiony, często bezbarierowy, co pozwala na obrót sprotonowanego dźwigu w stanie S_1 wokół tego wiązania i łatwiejszy dostęp do rejonu **CI**(S_1/S_0) (**Rys. 3** - środkowy panel). W geometrii tej następuje nieadiabatyczne przejście do stanu S_0 . Jak tylko układ znajdzie się w stanie S_0 dźwig oddysocjowuje proton **H**, który może być przyciągnięty z powrotem przez grupę C=O, odtwarzając formę początkową S_0^a , albo przez atomu azotu, fotogenerując formę tautomeryczną, S_0^d . Współrzędnymi reakcji opisującymi procesy **PT^{ab}** i **PT^{dc}** są zatem odpowiednie odległości pomiędzy atomami: **O–H** i **N–H**. Reakcja **PT^{ab}** łączy

dwie tautomeryczne formy: „a” z „b”. Podobnie PT^{dc} łączy tautomeryczne formy: „d” z „c”. Rotameryczne formy „b” i „c” są powiązane obrotem sprotonowanego dźwigu **C** względem szkieletu **F** (Rys. 3 - środkowy panel). Za miarę efektu energetycznego danego procesu **PT** została przyjęta entalpia reakcji, odpowiednio ΔH_r^{ab} i ΔH_r^{dc} , liczona jako różnica energii pomiędzy odpowiednimi formami S_1^{a} i S_1^{b} oraz S_1^{d} i S_1^{c} w stanie wzbudzonym. Przykładowe wartości ΔH_r dla badanych fotoprzełączników klasy **TPT** zostały podane w Tabeli 3.

Tabela 3. Modele fotoprzełączników typu **TPT** dyskutowane w tej pracy.

7HQ-CHO [H2]	4M-7HQ-CHO [P2, H2]	2,4,6-tri-NH ₂ [H2]	pirydyna [H2]	2,4,6-tri-NH ₂ + pirydyna [H2]
$\Delta H_r^{\text{ab}} = -0.38$ $\Delta H_r^{\text{dc}} > +0.4$	$\Delta H_r^{\text{ab}} = -0.37$ $\Delta H_r^{\text{dc}} > +0.4$	$\Delta H_r^{\text{ab}} = -0.66$ $\Delta H_r^{\text{dc}} = -0.74$	$\Delta H_r^{\text{ab}} = -0.75$ $\Delta H_r^{\text{dc}} = -0.08$	$\Delta H_r^{\text{ab}} = -0.93$ $\Delta H_r^{\text{dc}} = -0.96$

Warto zwrócić szczególną uwagę na zmianę znaku entalpii ΔH^{dc} dla serii zaprezentowanych cząsteczek, która jest dodatnia (reakcja endotermiczna) dla cząsteczki niepodstawionej, **7HQ-CHO**, oraz ujemna (reakcja egzotermiczna) dla cząsteczki podstawionej trzema grupami aminowymi, 2,4,6-triamino, oraz w cząsteczce z dźwigiem pirydynowym.

Wymagania dotyczące struktury cząsteczki dla efektywnego mechanizmu przełączania **TPT.** Cząsteczka przełącznika schematycznie przedstawiona na Rys. 3 może w ogólności posiadać cztery tautomeryczne stabilne formy w stanie S_0 oraz cztery formy w stanie S_1 . Ponadto, cechą typowych układów hetero-aromatycznych jest obecność nisko-leżących stanów wzbudzonych: $\text{S}_1(\text{n}\pi^*)$ i $\text{S}_1(\pi\pi^*)$. Te stany mogą być w prosty sposób rozróżnione przez symetrię, gdy układ jest płaski. Takie założenie jest uzasadnione, gdy rozważamy proces przeniesienia małej cząstki – protonu, której ruch jest bardzo szybki w porównaniu do pozostałych ruchów oscylacyjnych układu. Zatem aby zbadać i opisać fotofizykę cząsteczki typu przełącznika optycznego **TPT**, należy zbadać 12 fotofizycznie istotnych form tej cząsteczki, czyli po cztery w stanach: S_0 , $\text{S}_1(\text{n}\pi^*)$ i $\text{S}_1(\pi\pi^*)$, patrz Rys. 3.

Przeniesienie protonu ze szkieletu do dźwigu powinno spowodować odpowiednie przegrupowanie wiązań walencyjnych w cząsteczce, aby sprotonowany dźwig mógł się obrócić wzdłuż bezbarierowego profilu energetycznego stanu S_1 . Dodatkowo doświadczenie

wyniesione z pracy [H1] pokazało, że układ, w którym wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe tworzy z układem heterocyklicznym pięcioczłonowy pierścień, wykazuje pewną barierę na przeniesienie protonu w stanie S_1 . Aby uprawdopodobnić brak takiej bariery należy wymodelować cząsteczkę tworzącą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe o 6-członowym pierścieniu. Rozważania te doprowadziły do wniosku, że cząsteczka **7HQ** posiadająca dwa centra donorowe: atom tlenu (**X**) i azotu (**Z**), będzie idealnym kandydatem na szkielet **F** przełącznika (**Rys. 3**). Natomiast dźwig protonowy **C** wspólnie ze szkieletem **F** również powinien tworzyć ów 6-członowy pierścień. Dlatego w prototypowym przełączniku **7HQ_oks**^[44] pojawiła się cząsteczka oksazyny w funkcji dźwigu **C**. Niestety, synteza cząsteczki **7HQ_oks** do tej pory nie powiodła się mimo prób syntetyka z naszej grupy badawczej. Wielka szkoda, gdyż układ ten charakteryzuje się idealnym krajobrazem powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego, S_1 -PES, przede wszystkim ze względu na bezbarierową ścieżką prowadzącą do rejonu **CI**(S_1/S_0) w stanie S_1 z obu wzbudzonych form fotoprzełącznika **7HQ_oks**.

Eksperyment w matrycy argonowej [P2]. Za mój wkład do badań nad fotoprzełącznikami **TPT** uważam zaproponowanie grupy aldehydowej, $-CHO$, jako dźwigu **C** [H2] w cząsteczce **7HQ-CHO**, zaprezentowanej na **Rys. 3**. Pomysł opierał się na tym, że grupa $-CHO$ jest lżejsza od oksazyny, co powinno skutkować krótszym czasem obrotu szkieletu **F** względem dźwigu **C**. Pomysł był o tyle dobry, że synteza cząsteczki, w której **7HQ** pełni rolę szkieletu, a grupa aldehydowa, podstawiona w pozycji C_8 szkieletu **7HQ**, rolę dźwigu, powiodła się współpracującemu z nami dr. Jackowi Nowackiemu. W ten sposób pierwszą cząsteczką fotoprzełącznikową badaną eksperymentalnie była jej metylowa pochodna, 7-hydroksy-4-metylo-8-aldehydo-chinolina (**4M-7HQ-CHO**) [P2, Zał. 5] (patrz **Tabela 3**). Cząsteczka użyta została w eksperymencie niskotemperaturowej izolacji w matrycy argonowej, w której próbka naświetlana była światłem UV. Produkty naświetlania identyfikowane były natomiast przy użyciu spektroskopii podczerwieni (IR). Układ będący w swojej nominalnej formie, S_0^a , był naświetlany światłem o długości fali odpowiadającej maksimum jego absorpcji. W wyniku tego procesu powstawał fotoprodukt, S_0^d , który został zidentyfikowany. Następnie fotoprodukt S_0^d naświetlany był światłem o długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji dla tej formy. W wyniku drugiego naświetlania część nominalnej formy S_0^a została odtworzona. Ważnym wynikiem tej pracy [P2] było pierwsze eksperymentalne potwierdzenie odwracalności procesu fotoprzełączania według mechanizmu **TPT**, czyli dalekozasięgowego przenoszenia protonu w obrębie pojedynczej cząsteczki.

Badania eksperymentalne inspirowane były moimi badaniami teoretycznymi nad pochodnymi cząsteczki **7HQ** jako potencjalnymi fotoprzełącznikami molekularnymi [H2]. Moim wkładem do pracy [P2] było wykonanie obliczeń *ab initio* i wyznaczenie profili energetycznych dla badanej cząsteczki **4M-7HQ-CHO** (patrz Rys. 5 w pracy [P2]). Właśnie kształt tych profili energetycznych tłumaczył dlaczego w eksperymencie izolacji matrycowej stwierdzono brak pełnej odwracalności procesu przełączania. W szczególności niecałkowite odtworzenie formy S_0^a w wyniku powtórnego naświetlania formy S_0^d jest wynikiem istnienia bariery energetycznej w stanie $S_1(\pi\pi^*)$ dla procesu powrotnego przeniesienia protonu z azotu chinolinowego do atomu tlenu grupy $-CHO$, a więc istnienie bariery w procesie PT^{dc} oddzielającej układ w formie S_1^d od rejonu $CI(S_1/S_0)$, jak na Rys 3. Zaznaczyć należy brak takowej bariery dla analogicznego procesu PT^{ab} – przeniesienia protonu od atomu tlenu grupy 7-OH (w pozycji C₇) w kierunku atomu tlenu grupy $-CHO$. Ta reakcja okazała się w późniejszych badaniach [H2] reakcją egzotermiczną dla znakomitej większości pochodnych **7HQ-CHO**. Kilka z tych pochodnych badanych było również eksperymentalnie [P5, P6], a badania te były również inspirowane sugestiami zawartymi w pracy [H2]. Analiza kształtu wyznaczonych przeze mnie profili energetycznych cząsteczki **H4-7MQ-CHO** pozwoliła zidentyfikować dwie główne wady krajobrazu powierzchni PES reakcji PT^{dc} dla tej cząsteczki o potencjalnym charakterze fotoprzełącznika molekularnego:

- 1) Podstawową wadą okazało się to, że reakcja PT^{dc} przebiegająca w stanie $S_1(\pi\pi^*)$ jest endotermiczna ($\Delta H_r^{dc} > 0$) w kierunku formy „c” i wykazuje barierę energetyczną w kierunku tworzenia geometrii $CI(S_1/S_0)$ (patrz prawa strona Rys. 3).
- 2) Drugi problem polegał na tym, że stan $S_1(n\pi^*)$ leżał poniżej stanu $S_1(\pi\pi^*)$ wzdłuż całej krzywej energii potencjalnej opisującej reakcję PT^{dc} w funkcji współrzędnej N_1H . Stan $S_1(n\pi^*)$ leżał poniżej stanu $S_1(\pi\pi^*)$ również dla obu form S_1^a i S_1^d .

Modelowanie cząsteczki fotoprzełącznika klasy TPT bazującego na szkielecie 7HQ. Co trzeba poprawić w mechanizmie cząsteczki H4-7MQ-CHO? (praca H2). Głównym celem pracy [H2] było znalezienie takich modyfikacji struktury chemicznej cząsteczki **7HQ-CHO** (Rys. 3, Tabela 3), aby wywołać pożądaną zmianę przebiegu zmienności profili energetycznych jej pochodnych, czyli przede wszystkim zwiększyć egzotermiczność obu procesów przeniesienia protonu PT^{ab} i PT^{dc} w stanie S_1 w kierunku geometrii $CI(S_1/S_0)$ oraz obniżyć lub znieść, o ile to możliwe, barierę energetyczną PT^{dc} w stanie S_1 . Chciałbym w tym miejscu zaznaczyć, że o ile spodziewałem się, że za pomocą odpowiednich modyfikacji

struktury można korzystnie zmienić energetykę procesu ESIPT, o tyle nie wiedziałem, czy na pewno można spowodować, że dany proces będzie zachodził bezbarierowo w stanie S_1 . Tym bardziej, że bariera na proces PT^{dc} w cząsteczce **7HQ-CHO** była wysoka, $\Delta H^{dc} > 0.4$ eV (Tabela 3). Poszukiwania postanowiłem oprzeć na poznanej już cząsteczce **7HQ** jako szkielecie **F**. Cząsteczka **7HQ** była bardzo wygodna ze względu na wiele miejsc możliwych podstawień: C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , i C_6 . Pozycje te można było wykorzystać do podstawień grupami chemicznymi o różnym charakterze elektrono–donorowo/akceptorowym. Pozycja 1 zajęta jest przez przyjmujący proton atom azotu chinolinowego, N_1 ; w pozycji C_7 podstawiona jest donująca proton grupa hydroksylowa; natomiast pozycja C_8 wykorzystana jest jako miejsce podstawienia dźwigu protonowego **C** (na początek: $-CHO$). Do analizy wyników posługiwałem się skalą elektrono-donorowości podstawników zaproponowaną przez Ozimińskiego i Dobrowolskiego^[26]. Skala pozwala rozróżnić charakter π – i σ – elektrono-donorowy(**EDG**)/akceptorowy(**EWG**) podstawnika, co dawało mi dodatkową informację o efekcie podstawnikowym w zależności od charakteru badanego przeze mnie stanu wzbudzonego: $S_1(\pi\pi^*)$ lub $S_1(n\pi^*)$. Dodatkową motywacją był fakt, że skala ta była tworzona dla stanu podstawowego. Natomiast moim autorskim pomysłem było sprawdzenie, po pierwsze, czy skala pozwala przewidywać właściwości w stanie wzbudzonym S_1 i wpływać na stabilizację odpowiednich minimów, oraz po drugie, czy efekt wywierany przez podstawnik o określonych właściwościach π – lub σ – **EWG/EDG** ma taki sam, czy różny wpływ na stany $S_1(\pi\pi^*)$ i $S_1(n\pi^*)$. Wydaje mi się, że nikt do tej pory nie postawił tak tego problemu i zagadnienie kolejności stanów $S_1(\pi\pi^*)$ i $S_1(n\pi^*)$ jako wyniku użytych podstawników nie było do tej pory badane. Szczególnie wydaje mi się to istotne w takim kontekście, że oprócz natury orbitalnej stany wzbudzone różnią się tym, że przejścia elektronowe $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ są silnie dozwolone, natomiast przejścia $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ zabronione albo słabo dozwolone (charakteryzują się niską wartością f). Dlatego też cząsteczki w stanie $n\pi^*$ zazwyczaj nie emitują promieniowania, a więc są spektroskopowo niewidoczne. Natomiast w badaniach fotofizyki cząsteczek aromatycznych istotne jest to, czy stan $n\pi^*$ znajduje się poniżej czy powyżej stanu $\pi\pi^*$, gdyż stan $n\pi^*$ może emisję tłumić^[50] (co wykazałem w pracy [M14]) albo hamować proces, np. ESIPT, który mógłby zajść w reaktywnym stanie $S_1(\pi\pi^*)$, lecz nie zachodzi z powodu bariery energetycznej istniejącej w najniższym stanie $n\pi^*$ cząsteczki.^[51]

Wnioski płynące z pracy [H2]. Wykazałem, że za pomocą efektu podstawnikowego można modulować krajobraz powierzchni PES stanu wzbudzonego S_1 dla optycznego przełącznika molekularnego typu **TPT**. Wniosek ten można z powodzeniem rozszerzyć na inne funkcjonalności cząsteczek. Wykazałem, że stan wzbudzony jest podatny na podstawienie układu grupami π -/ σ -elektrono-donorowymi/akceptorowymi i że jest to efekt analogiczny do efektu znanego i zbadanego dla stanu podstawowego. W szczególności pokazałem, że grupa metylowa ma znikomy wpływ na energetykę stanu wzbudzonego (grupa metylowa, $-\text{CH}_3$, jest bardzo słabym donorem elektronu w stanie S_0). Natomiast grupa aminowa, $-\text{NH}_2$, o silnym charakterze π -elektrono-donorowym i silnym charakterze akceptorowym elektronów σ , potrafi ustabilizować stany $S_1(\pi\pi^*)$ względem stanów $S_1(n\pi^*)$, gdy szkielet **7HQ** zostanie podstawiony w tzw. „gorące pozycje”: 2-, 4- lub 6-. Dodatkowo stwierdziłem jakościowo addytywny charakter wielokrotnych podstawień do szkieletu **7HQ** w odniesieniu do przewidywanej entalpii procesów ESIPT. Gdy wszystkie trzy grupy aminowe zostały podstawione w pozycjach: 2, 4 i 6, powstała pochodna, 2,4,6-triamino-7-hydroksy-8-aldehydo-chinolina, okazała się pierwszą cząsteczką, która wykazała bezbarierowy proces ESIPT zmierzający do przecięcia stożkowego **CI(S_1/S_0)** z rejonu Francka-Condon jednocześnie dla obu form: enolowej, „a”, i ketonowej, „d”, (**Tabela 3**). Zarówno ta cząsteczka jak i jej pochodna, 2,6-diamino-, są rekomendowane do syntezy jako cząsteczki o potencjalnych właściwościach przełącznikowych z powodu egzoenergetyczności reakcji ESIPT oraz destabilizacji stanu $n\pi^*$ względem $\pi\pi^*$. Podobny efekt dadzą układy podstawione przez inne grupy o silnym charakterze π -EDG: dimetyloaminowa ($-\text{DMA}$), czy hydroksylowa ($-\text{OH}$).

Dla uzyskania poprawnego krajobrazu powierzchni PES stanu S_1 , a zatem i funkcjonowania fotoprzełącznika, istotny jest również wybór grupy funkcyjnej, która pełni rolę dźwigu protonowego. 6-członowe pierścienie heterocykliczne powinny lepiej pracować jako dźwigi protonowe niż grupa aldehydowa, $-\text{CHO}$. Przynajmniej tak wynika z energetyki stanu wzbudzonego. Przyczyną tego jest fakt, że takie pierścienie są akceptorami elektronów. Zatem idealny fotoprzełącznik powinien być zbudowany ze szkieletu **7HQ**, do którego podstawiamy w gorących pozycjach podstawniki π -elektrono-donorowe oraz z dźwigu protonowego wyciągającego elektrony π .

Obliczenia kwantowo-mechaniczne profili reakcji wzdłuż istotnych współrzędnych wewnętrznych przełączników typu **TPT** sugerują, że proces przełączania powinien zachodzić w sposób odwracalny dla serii cząsteczek zawierających **7HQ**, jako szkielet przełącznika,

oraz oksazynę⁴⁴ [H2], pirydynę [P1, H2] lub inne 6-członowe pierścienie heterocykliczne [H2] (Y=azot), jak również grupę aldehydową, –CHO [H2, P2, P5, P6] lub grupę aldehydową podstawioną diwodoroboranem, –CO-BH₂⁴⁶ (Y=tlen), jako dźwig protonowy.

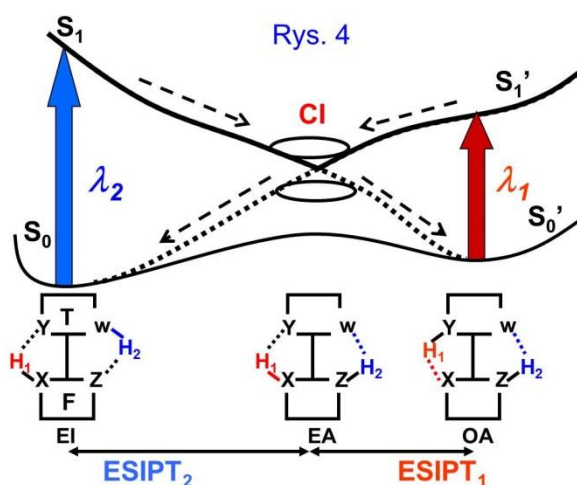
Zbadany efekt podstawnikowy na kształt profili energetycznych stanów wzbudzonych, $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$, oraz metodyka modyfikacji struktury opracowane w pracy [H2] zostały wykorzystane w pracy doktorskiej mgr Joanny Jankowskiej badającej analogiczną grupę fotoprzełączników opartych na cząsteczce **SMA** i jej pochodnych oraz mechanizmie **TPT** metodami teoretycznymi. Oprócz pracy doktorskiej w obrębie tej tematyki powstały dwie publikacje, których byłem współautorem [P3, P7]. Metodykę tę zastosowałem również w pracy [H4] poświęconej nowemu mechanizmowi fotoprzełączania. Mgr Jankowska kontynuowała badania nad cząsteczką **SMA**, dla której wykonała symulacje dynamiki molekularnej. Wyniki jej pracy pozwoliły oszacować czas całkowitego procesu fotoprzełączania z substratu do produktu na ~145 fs, z czego ~30 fs przypadało na proces ESIPT, a ~115 fs na skręcenie wokół wiązania C=C (**TWIST**).^[52]

Wyniki pracy [H2] znalazły spory oddźwięk w cytujących ją pracach w różnych kontekstach, przede wszystkim (i) przełącznika optycznego^[45, 46, 53, 54] oraz (ii) efektu podstawnikowego.^[27, 55, 56] Praca była motywacją do podjęcia prób syntez nowych cząsteczek: pochodnych **7HQ-CHO** (z grupą -CHO jako dźwigiem). Pochodne cząsteczki **7HQ-CHO** podstawione w pozycjach: 2-metylo, 2,4-dimetylo, 2-fenilo, oraz 2-metoksy zostały zsyntezowane, a ich właściwości fotoprzełączające opisane w pracach: [P5] i [P6]. Natomiast pochodna 4-metylo została zbadana w pracy [P2]. W pracy [P5] potwierdzono metodami spektroskopowymi przewidziane przeze mnie różnice w fotofizyce cząsteczki **7HQ-CHO** podstawionej w pozycji C₂ grupą neutralną (metylową) oraz grupą π -elektronodonorową (metoksy) w kontekście wysokości bariery energetycznej w stanie S₁ na przeniesienie protonu z formy S₁^d do S₁^e. Wyniki efektu podstawnikowego mogłem skorelować ze skalą elektrono-donorowości/akceptorowości pEDA przewidzianą również metodami chemii kwantowej tuż przed powstaniem tej pracy.^[26]

2.3.3. Mechanizm działania fotoprzełącznika oparty na procesie podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym przy współudziale transmitera protonu (prace H3 i H4).

Geneza idei fotoprzełącznika opartego na procesie podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (DPT). W omówionym powyżej mechanizmie fotoprzełączania typu **TPT** pojedynczy proton przenoszony był w obrębie cząsteczki przy pomocy skręcającego

ruchu protonowego dźwigu. Obrót dwóch cięższych podukładów względem siebie zajmuje zazwyczaj więcej czasu, niż samo przeniesienie protonu. Czas całego procesu fotoprzełączania cząsteczki 7-Hydroksy-8-morfolinometylo-chinoliny, przełącznika typu **TPT**, został eksperymentalnie oszacowany na setki *ps* (przy użyciu absorpcji przejściowej w średniej podczerwieni z subpikosekundową rozdzielczością czasową (300 fs) z zastosowaniem impulsów UV (340 nm)).^[53] Na przykładzie tej cząsteczki badana była dynamika przeniesienia protonu z formy enolowej do formy keto. Należy jednak pamiętać, że morfolinometyl, wykorzystany tu jako dźwig protonowy, jest cyklicznym węglowodorem nasyconym, a więc nieskoniugowanym elektronowo ze szkieletem **7HQ**. Nawet jeśli czas fotoprzełączania w układzie ze skoniugowanym dźwigiem byłby poniżej 1 *ps*, to jest on dość długi w stosunku do przewidywanego czasu dla procesu ESIPT (<50 fs).^[52] Zaproponowałem więc nowy mechanizm fotoprzełączania, w którym ruch skręcający został zastąpiony przez proces podwójnego przeniesienia protonu, **DPT** (ang. *Double Proton Transfer*), w stanie S_1 . Mechanizm oparty o przeniesienie dwóch protonów w dwa różne miejsca wzdłuż dwóch mostków wodorowych został tu oznaczony jako **DPT**. W fotoprzełączniku **DPT** (Rys. 4)



Rys. 4. Mechanizm fotoprzełączania typu **DPT** oparty o proces podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, **DPT**, wspomagany transmitterem protonu (T) (ang. *proton-transmitter mediated double ESIPT*) zmierzający do geometrii przecięcia stożkowego **CI**(S_1/S_0).

cząsteczka dźwigu protonowego została zastąpiona cząsteczką pełniącą rolę transmitera protonowego. Transmitter, podobnie jak dźwig protonowy, połączony jest ze szkieletem fotoprzełącznika pojedynczym wiązaniem kowalencyjnym. Posiada on dwa atomy (a nie jeden – jak w dźwigu protonowym) mogące przyjąć lub oddać proton: **Y** i **W**. Atomy te tworzą dwa mostki wodorowe z atomami **X** i **Z** szkieletu fotoprzełącznika: $\text{XH}_1 \cdots \text{Y}$ i $\text{WH}_2 \cdots \text{Z}$, co umożliwia bezpośredni proces ESIPT w stanie S_1 wzdłuż tych dwóch mostków wodorowych poprzez sekwencyjny transfer dwóch protonów. Moją uwagę zwróciła cząsteczka kwasu 7-hydroksychinolo-8-karboksylowego (**7HQ-CA**), dla której proces **DPT** zachodzący w stanie S_1 został potwierdzony eksperymentalnie.^[57] Struktura **7HQ-CA**

(Tabela 4) różni się od **7HQ-CHO** (Tabela 3) jedynie obecnością grupy karboksylowej, –COOH, podstawionej w pozycji C₈. Grupa ta zdolna jest zarówno przyjąć proton przez atom

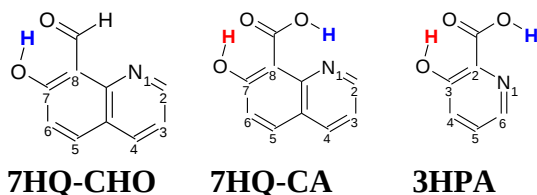
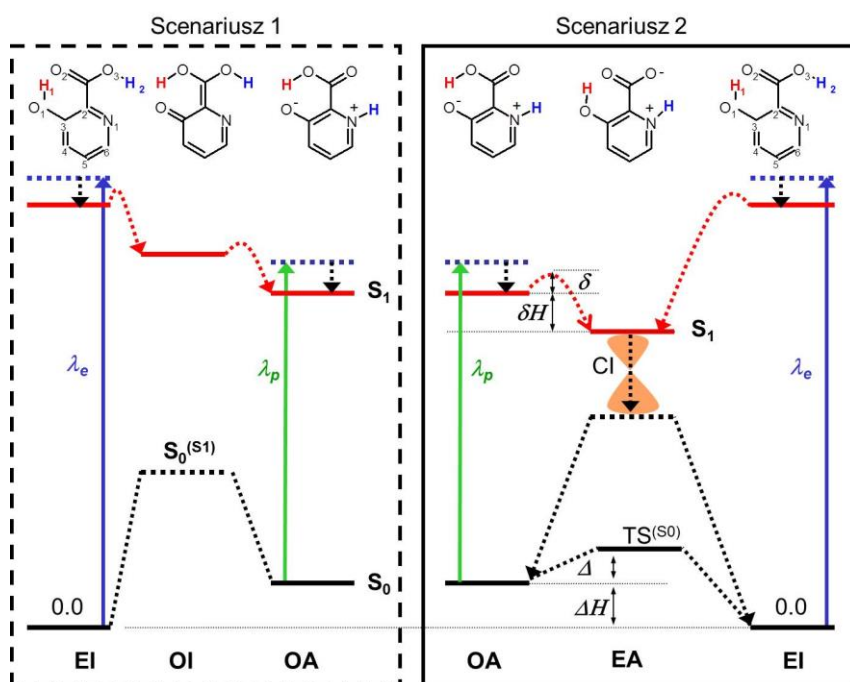


Tabela 4. Częsteczki omawiane w pracy [H3]. Numeracja atomów w danym modelu cząsteczki. Protony uwikłane w wiązania wodorowe zaznaczone są kolorem.

tlenowi grupy karbonylowej od grupy 7-OH jak i oddać proton obecny w grupie COOH do atomu azotu chinolinowego, N₁. Zatem cząsteczka ta idealnie pasowała do naszego modelu przełącznika klasy **DPT**, bowiem grupa karboksylowa świetnie nadaje się jako transponder protonów. Niestety, analiza policzonych przeze mnie powierzchni energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki **7HQ-CA** (oraz jej stanów wzbudzonych – dane jeszcze nie opublikowane) wykazała, że minimum z dwoma przeniesionymi protonami, **OA**, (Rys. 4) w stanie S₀ jest wysokoenergetyczne i płytkie oraz przedzielone bardzo niską barierą energetyczną od najbardziej stabilnej formy bez przeniesionych protonów, **EI**. Dlatego też uznałem, że cząsteczka **7HQ-CA** nie rokuje jako przełącznik optyczny, w którym powinniśmy mieć dwie stabilne formy przedzielone w miarę wysoką barierą energetyczną w stanie podstawowym. Zdecydowałem się więc zmniejszyć układ aromatyczny z dwóch pierścieni do jednego i zbadać fotofizykę cząsteczki kwasu 3-hydroksy-pikolinowego (**3HPA**) (Tabela 4). Przewaga cząsteczki **3HPA** nad **7HQ-CA** polega na większych długościach wiązań wodorowych rozpiętych pomiędzy donorowo/akceptorowymi atomami: X...Y i W...Z, przez co dwie stabilne formy potencjalnego przełącznika miały szansę być przedzielone wyższą barierą energetyczną w stanie S₀.

Fotofizyka cząsteczki **3HPA** (praca H3).

Krajobraz powierzchni energii potencjalnej stanu podstawowego 3HPA. Na początek szczegółowo zbadałem fotofizykę cząsteczki **3HPA** pod kątem potencjalnych właściwości fotoprzełączających. Wyniki zostały omówione w pracy [H3]. Cząsteczka **3HPA** posiada dwie stabilne formy tautomeryczne: **EI**(S₀) i **OA**(S₀) stabilizowane przez dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe: O₁–H₁...O₂ i O₃–H₂...N₁, narzucające geometrię płaską układu (Rys. 5). Oba tautomery różnią się pozycją dwóch protonów wyróżnionych kolorem: H₁ i H₂. Tautomer **EI**(S₀) jest najbardziej stabilną formą cząsteczki **3HPA**. Mniej stabilna forma **OA**(S₀) z dwoma przeniesionymi protonami leży +0.44 eV powyżej minimum globalnego **EI**(S₀) (MP2/cc-pVDZ) i jest przedzielona od niego względnie wysoką barierą



Rys.5. Tautomeryczne formy cząsteczki **3HPA**. Dwa scenariusze procesu podwójnego przeniesienia protonu. Ilustracja parametrów fotoprzełącznika klasy **DPT**. Formy stanu $n\pi^*$ na czerwono, $\pi\pi^*$ na niebiesko.

energetyczną, +0.34 eV. Ścieżka reakcji podwójnego przeniesienia protonu przedzielona jest geometrią stanu przejściowego, $TS(S_0)$, odpowiadającą punktowi siodłowemu w formie $EA(S_0)$, w której grupa karboksylowa ulega deprotonacji, a oba protony H_1 i H_2 znajdują się przy szkielecie pirydynowym (zob. Rys. 5 oraz Rys. 1 w [H1]). Oznacza to, że proces podwójnego przeniesienia protonu w stanie S_0 pomiędzy obiema formami cząsteczki **3HPA** nie zachodzi w sposób synchroniczny (wtedy proces przeniesienia obu protonów byłby jednoczesny), lecz może być sklasyfikowany jako asynchroniczny proces 1-etapowy (z jedną barierą w geometrii **EA**) – odpowiadający reakcji, w której najpierw przenoszony jest jeden, a następnie drugi proton [58]. Widmo absorpcyjne UV wykazuje fotochromizm obu stabilnych form. Różnica najniższych energii wzbudzeń, ΔE^{VE} , wynosi $\sim 1\text{eV}$. W kontekście fotoprzełącznikowym daje to bardzo dobrą selektywność wzbudzenia obu form potencjalnego fotoprzełącznika. Podobnie pożądanym parametrem była uzyskana wysoka bariera przedzielająca obie formy w stanie S_0 . Niepożądanym wynikiem była za wysoka energia względna mniej stabilnej formy **OA**(S_0). Nad poprawą tego parametru skupiłem swoją uwagę w pracy [H4], w której zaproponowałem modyfikację układu zmierzającą do ustabilizowania formy **OA** względem **EI** w stanie S_0 . Właściwy efekt dało zarówno podstawienie grupą aminową, $-NH_2$, w pozycji C_4 jak i wstawienie dodatkowego atomu azotu do pierścienia pirydynowego w pozycji C_6 .

Krajobraz powierzchni energii potencjalnej stanów elektronowo wzbudzonych $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ dla różnych form 3HPA. Krajobraz powierzchni PES stanu wzbudzonego cząsteczki 3HPA, S_1 , jest dużo bardziej zróżnicowany niż w przypadku stanu S_0 . Do gry wchodzi bowiem dwie formy tautomeryczne: **OI**(S_1) i **EA**(S_1) (Rys. 5), które pośredniczą w procesie podwójnego przeniesienia protonu według dwóch różnych scenariuszy wywołanych wzbudzeniem jednego ze stanów fotoprzełącznika: formy **EI**(S_0) lub **OA**(S_0). Każdy z dwóch scenariuszy (Rys. 5) obejmuje sekwencyjny transfer dwóch protonów przebiegający przez jedną z dwóch form pośredniczących: formę **OI** (scenariusz 1) lub przez formę **EA** (scenariusz 2). Scenariusze różnią się między sobą kolejnością etapów opisujących pojedyncze przeniesienie protonu (PT). Scenariusz 1 jest zapoczątkowany etapem, w którym szkielet pirydynowy ulega deprotonacji i proton H_1 przenoszony jest do grupy karboksylowej, jako transmitera protonu. Po nim następuje transfer drugiego protonu H_2 z transmitera do pirydyny. Scenariusz 2 opisuje inną sekwencję tych zdarzeń. Najpierw zachodzi deprotonacja transmitera i transfer protonu H_1 do szkieletu, a następnie przeniesienie drugiego protonu H_2 w kierunku transmitera. Czytelnik pracy [H3] może również prześledzić ewolucję układu oddzielnie w stanie $S_1(\pi\pi^*)$ oraz w stanie $S_1(n\pi^*)$ zwizualizowaną przy pomocy powierzchni minimalnej energii potencjalnej PES dla odpowiedniego stanu S_1 .

Z analizy tych powierzchni wynika po pierwsze, że w fotofizyce cząsteczki 3HPA stanem reaktywnym jest wzbudzony stan $n\pi^*$ – stan energetycznie niżej leżący od stanu $\pi\pi^*$. Jest to dość nietypowa sytuacja, gdyż zwykle to stan $\pi\pi^*$ jest postulowany jako stan reaktywny procesu ESIPPT w cząsteczkach organicznych. Po drugie, dowiadujemy się, że minimum globalne stanu wzbudzonego S_1 stanowi forma **EA**($n\pi^*$) – ta sama forma tautomeryczna, dla której znaleziony został punkt siodłowy związany z barierą energetyczną w stanie S_0 . Dla geometrii stanu wzbudzonego **EA**($n\pi^*$), czyli minimum globalnego stanu S_1 , stan podstawowy leży bardzo blisko stanu wzbudzonego. Różnica energii między tymi stanami wynosi ~ 0.37 eV (CC2/cc-pVDZ). Taki wynik wskazuje na obecność nisko leżącego punktu **CI**(S_1/S_0) w pobliżu minimum **EA**($n\pi^*$), co zostało potwierdzone obliczeniami wieloreferencyjną metodą CASSCF. Ponieważ forma **EA**($n\pi^*$) leży w pobliżu obszaru **CI**(S_1/S_0), jej obsadzenie jest kluczowe dla (i) procesu bezpromienistej dyssypacji energii wzbudzenia do stanu S_0 (nisko leżący reakcyjny stan $n\pi^*$ w połączeniu z łatwym dostępem do niskoenergetycznego punktu **CI** jest przyczyną braku fluorescencji cząsteczki 3HPA) oraz (ii) procesu fotoprzełączania pomiędzy formami **EI**(S_0) i **OA**(S_0) fotoprzełącznika klasy **DPT**.

Geometria $CI(S_1/S_0)$ stanowi bowiem punkt bifurkacji (rozdzielenia) tego procesu, leżąc w bliskim sąsiedztwie geometrii $TS(S_0)$.

Parametry fotofizyczne molekularnego przełącznika optycznego DPT, bazującego na pochodnych 3HPA, opisujące jego stan podstawowy S_0 oraz stan wzbudzony $S_1(n\pi^*)$.

Obraz procesu **DPT** w układzie **3HPA** opisany w pracy [H3] z jednej strony pokazał potencjalne fotoprzełącznikowe właściwości cząsteczki, z drugiej zaś uwidoczniał mechanistyczne problemy wynikające z energetyki poszczególnych etapów opisujących przenoszenie pojedynczych protonów dla uzyskania tej funkcjonalności. Doświadczenie i wiedza wyniesione z pracy [H2] dawały nadzieję na powodzenie również w przypadku modelowania fotoprzełączników klasy **DPT** opartych na cząsteczce **3HPA**. Celem postawionym w kolejnej pracy z cyklu o fotoprzełącznikach [H4] było poszukiwanie takich typów modyfikacji struktury modelowej cząsteczki **3HPA**, które wpłynęłyby na odpowiednią zmianę krajobrazu powierzchni PES zarówno stanu S_0 jak i S_1 , tak aby ich kształt był odpowiedni dla funkcjonalności nowego układu jako optycznego przełącznika molekularnego. Zadanie to było zatem kontynuacją problemu postawionego w pracy [H2], ale jednocześnie nieco utrudnionym ze względu na to, że w pracy [H2] analiza modyfikacji skupiała się głównie na stanie wzbudzonym.

Dyskusja nad funkcjonalnością i właściwościami cząsteczek fotoprzełączających doprowadziła mnie do sformułowania ogólnego wniosku, że podczas gdy w stanie S_0 obie formy fotoprzełącznika powinny być dobrze odizolowane energetycznie, o tyle w stanie wzbudzonym osiągnięcie geometrii przecięcia stożkowego $CI(S_1/S_0)$, po wzbudzeniu każdej z form cząsteczki w rejonie Francka-Condon, powinno być łatwe, a najlepiej bezbarierowe. W przypadku **3HPA** geometria $CI(S_1/S_0)$ osiągana jest w stanie wzbudzonym $S_1(n\pi^*)$ (Rys. 5). Geometria ta przypomina geometrię $EA(n\pi^*)$ i to ta forma odpowiedzialna jest za proces szybkiej wewnętrznej konwersji ze stanu S_1 do S_0 z powodu niewielkiej różnicy energii między stanami $S_1(n\pi^*)$ i S_0 . Warunkiem jest brak, bądź istnienie niskiej bariery w stanie S_1 przedzielającej formę $EA(n\pi^*)$ od obu form tautomerycznych wzbudzanych światłem. Scenariusz 2 okazał się dominującym w procesie fotoprzełączania cząsteczki **3HPA** (Rys. 5).

Podsumowanie. Wymagania dla stanu S_0 . W kontekście przełącznika molekularnego obie formy cząsteczki powinny charakteryzować się podobnymi energiami względnymi oraz wysoką barierą pomiędzy nimi. Zatem moje wysiłki związane z modelowaniem fotoprzełącznika **DPT** zmierzały do ustabilizowania obu form względem siebie przy

zachowaniu wystarczająco wysokiej bariery energetycznej w stanie S_0 . Dodatkową trudność stanowiło utrzymanie fotochromizmu układu, czyli dostatecznie dużej różnicy między wertykalnymi energiami wzbudzeń (λ_e dla $\mathbf{EI}(S_0)$ i λ_p dla $\mathbf{OA}(S_0)$) do silnie absorbujących stanów $\pi\pi^*$ w widmie absorpcji obu form. Wszystkie parametry fotofizyczne przełącznika optycznego prezentuje [Rys. 5](#).

Wymagania dla stanu S_1 są inne niż dla stanu S_0 . Tutaj chodzi głównie o to, żeby w miarę łatwy sposób, a więc bezbarierowy, osiągnąć geometrię $\mathbf{CI}(S_1/S_0)$. W tym kontekście dostępność formy $\mathbf{EA}(n\pi^*)$ po wzbudzeniu zarówno formy $\mathbf{EI}(S_0)$ jak i formy $\mathbf{OA}(S_0)$ jest kluczowa dla zapewnienia odwracalności procesu fotoprzełączania. Zatem jednym z głównych celów postawionych w pracy [\[H4\]](#) dotyczących modelowania krajobrazu powierzchni PES stanu S_1 było wymodelowanie cząsteczki fotoprzełączającej, w której zmniejszona zostałaby bariera energetyczna w stanie $S_1(n\pi^*)$ dla procesu fotoprzełączania formy $\mathbf{OA} \rightarrow \mathbf{EA}$, w porównaniu z barierą dla cząsteczki wzorca **3HPA** (+0.43 eV).

Poszukiwanie odpowiednich modyfikacji cząsteczki 3HPA w celu nadania jej cech fotoprzełączających. Celem tych poszukiwań było wymodelowanie nowej cząsteczki o cechach fotoprzełączających, której proces fotoprzełączania bazowałby na opisanym mechanizmie **DPT**. Chciałem pokazać, że odpowiednie modyfikacje struktury **3HPA** umożliwią odwracalny proces **DPT** w stanie S_1 oraz zahamują termiczną reakcję powrotną w stanie S_0 . Pokazane zostały zmiany parametrów fotofizycznych wywołane (a) efektem podstawnikowym zastosowanym do szkieletu **3HPA**, (b) wstawieniem dodatkowego atomu azotu do szkieletu **3HPA** (pomysł na tę modyfikację cząsteczki wynikał z niedawno opublikowanych wyników pracy^[27]) oraz (c) zwiększeniem rozmiaru szkieletu przez fuzję dodatkowego pierścienia do pierścienia pirydynowego.

Z ważniejszych obserwacji należy zanotować brak wpływu grupy metylowej na krajobraz powierzchni energii potencjalnej stanów S_0 i S_1 , co pokrywa się z wnioskiem z pracy [\[H2\]](#). Za to w przypadku grupy NH_2 , silnie donującej elektrony, zauważyłem silną zależność mocy efektu podstawienia od jego pozycji. Wynikiem podstawienia grupą $-\text{NH}_2$ w pozycji C_4 jest obniżenie bariery energetycznej δ w stanie $S_1(n\pi^*)$ jak również to, że reakcja w stanie $S_1(n\pi^*)$ staje się bardziej egzoenergetyczna, a zatem osiągnięcie geometrii **CI** jest łatwiejsze. Badałem również addytywność efektów różnych typów modyfikacji struktury. Rozwahałem jednoczesne podstawienia grupami elektrono-donorowymi i akceptorowymi, co wywoływało tzw. efekt pchania i wyciągania elektronów (ang. *push and pull*).

Jednocześnie ważnym wnioskiem tej pracy jest obserwacja, że o ile dużo łatwiej było poprawić energetyczne parametry fotofizyczne stanu S_0 , o tyle dużo trudniej jest utrzymać warunek selektywności wzbudzenia układu tak, żeby każda forma tautomeryczna, tu **EI**(S_0) i **OA**(S_0), posiadała własne spektralne „okno” absorpcji przekształcające daną formę w drugą pod wpływem światła (fotochromizm).

Badałem również wpływ modyfikacji strukturalnych zarówno na zdefiniowane parametry fotoprzełącznikowe jak i na rozmiar przerwy energetycznej między różnymi typami stanów wzbudzonych: $S_1(n\pi^*)$ i $S_1(\pi\pi^*)$, a zatem na ich względną stabilność.

Na koniec w publikacji [H4] zostało pokazane, że różne sposoby modyfikacji struktury zastosowane łącznie dają jakościowo addytywny efekt, co było spójne z wnioskiem pracy Nenova i Vivie-Riedle opartym na badaniu fotoreaktywności polienów w kontekście dostępności rejonu **CI**(S_1/S_0) po wzbudzeniu.^[59] Każdy krok modelowania poprawiający właściwości przełącznikowe wzorca **3HPA** został zilustrowany odpowiednim diagramem energetycznym ukazującym Scenariusz 2 mechanizmu, w którym zdiagnozowane zostały parametry fotofizyczne wymagające poprawienia (patrz Rys. 2, 3 i 4 w pracy [H4] i porównaj z diagramem dla **3HPA** – Rys. 1 w pracy [H4]). Oprócz tego diagramy energetyczne według obu scenariuszy dla wybranych modyfikacji zostały umieszczone w Informacji Dodatkowej (**SI** –ang. *Supplementary Information*) w pracy [H4].

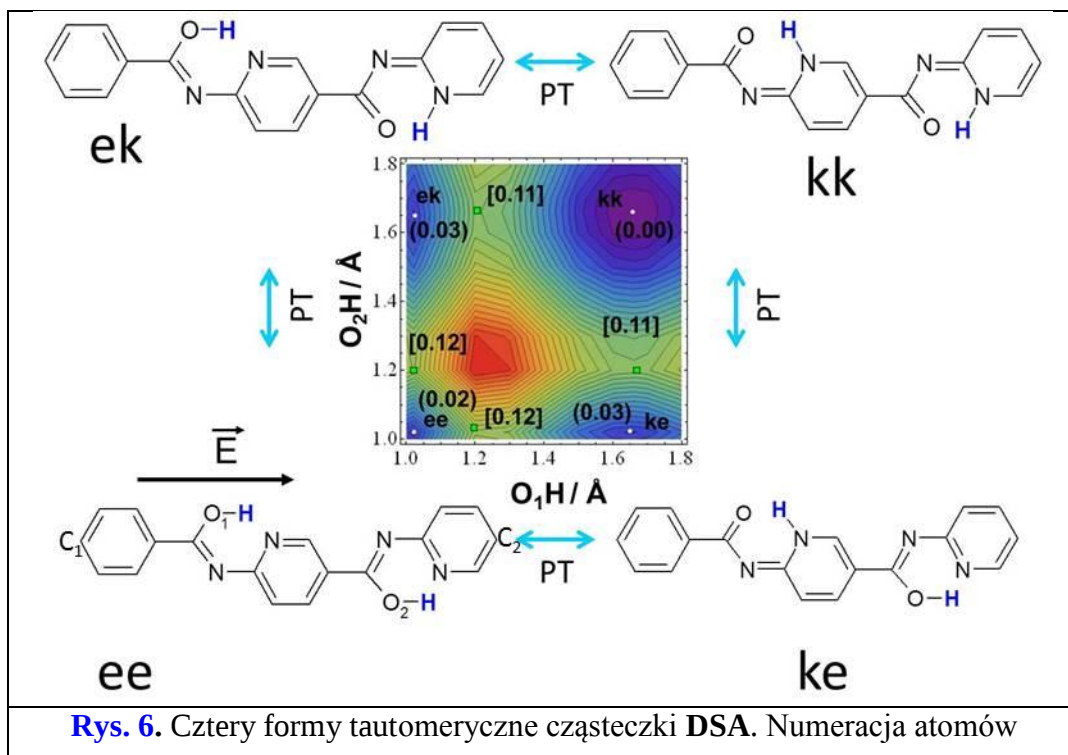
Podsumowanie prac H3 i H4. Poszukiwania odpowiednich typów modyfikacji struktury w przypadku mechanizmu przełączania opartego o **DPT** okazały się bardziej wymagające w porównaniu z mechanizmem **TPT** dlatego, że wymagały poprawienia krajobrazu powierzchni PES zarówno stanu podstawowego jak i stanu wzbudzonego oraz dodatkowo zachowania selektywności wzbudzenia. Jeśli chodzi o kształtowanie krajobrazu powierzchni PES stanu wzbudzonego przy pomocy efektu podstawnikowego w obu mechanizmach fotoprzełączania, **TPT** i **DPT**, zauważyłem pewne wspólne cechy: (i) Podstawienie π -elektrono-donorowe może wywierać bardzo duży wpływ na kształt tego krajobrazu. Co więcej, wpływ ten może być różnoraki w zależności od miejsca podstawienia. (ii) Grupy metylowe praktycznie nie zmieniają krajobrazu powierzchni energii potencjalnej stanu S_1 , chyba że stanowią steryczną blokadę. Istotną różnicą fenomenologiczną jest fakt, że w mechanizmie **TPT** wiodącym był stan $S_1(\pi\pi^*)$, natomiast w mechanizmie **DPT** reaktywnym jest stan $S_1(n\pi^*)$. Ponadto należy zauważyć, że układ, w którym proces ESIPT zachodzi w stanie S_1 typu $n\pi^*$ stanowi rzadkość w literaturze, swego rodzaju ewenement wśród układów ESIPT-owych.

2.4. Model ferroelektrycznego przełącznika polowego funkcjonującego jako sensor pola elektrycznego (praca H5).

Motywacja do podjęcia badań. W pracy [H3] zbadany został mechanizm podwójnego przeniesienia protonu (**DPT**) w stanie podstawowym cząsteczki **3HPA**, S_0 , oraz w jej dwóch stanach wzbudzonych: $S_1'(\pi\pi^*)$ i $S_1''(n\pi^*)$. Wykazane różnice w krajobrazie powierzchni PES tych stanów wskazują na istotne różnice w mechanizmie procesu **DPT** w cząsteczce **3HPA** zachodzące w stanie S_0 oraz po wzbudzeniu elektronowym. Podobnie w pracy [H5] postanowiłem zbadać zmiany mechanizmu **DPT**, które miałyby tym razem być indukowane przyłożeniem pola elektrycznego w funkcji jego intensywności oraz kierunku. Dodatkowo korzystając z faktu, że badany proces zachodzi w stanie S_0 postanowiłem wesprzeć wyniki obliczeń statycznych metodą dynamiki molekularnej „on the fly” pozwalającą, oprócz zilustrowania samego mechanizmu **DPT** w polu elektrycznym, na oszacowanie czasu przebiegu tego procesu.

Omówienie pracy [H5]. W pracy [H5] zaprezentowany został model molekularnego przełącznika ferroelektrycznego, którego odwracalny mechanizm przełączania kontrolowany jest kierunkiem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Badana cząsteczka, ang. (2Z)-1-(6-((Z)-2-hydroxy-2-phenylvinyl)pyridin-3-yl)-2-(pyridin-2(1H)-ylidene)ethanone (**DSA**), będąca pochodną aromatycznej zasady Schiffa, posiada dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe rozpięte pomiędzy atomami tlenu i azotu: $O_1-H\cdots N_1$ oraz $O_2-H\cdots N_2$. Statyczne obliczenia metodą DFT dla stanu podstawowego, S_0 , cząsteczki **DSA** wykazały, że układ może tworzyć cztery stabilne formy tautomeryczne: **ee**, **ek**, **ke** i **kk** (Rys. 6), które w warunkach bez przyłożonego pola elektrycznego powinny współistnieć w równowadze termicznej. Przedzielone są one bowiem niskimi barierami energetycznymi ~ 0.1 eV. Analiza kształtu powierzchni energii potencjalnej stanu S_0 (PES) wykazuje, że proces przeniesienia dwóch protonów wzdłuż głównej osi cząsteczki powinien być procesem asynchronicznym obejmującym dwa oddzielne, następujące po sobie etapy przeniesienia pojedynczego protonu. Bariery energetyczne przedzielające procesy przenoszące po jednym protonie są bowiem niższe niż bariera na proces synchronicznego przeniesienia dwóch protonów – przebiegającego wzdłuż diagonali S_0 -PES, **ee** – **kk** (Rys. 6).

W sytuacji gdy pole elektryczne zostaje włączone i przyłożone wzdłuż głównej osi cząsteczki przechodzącej przez atomy: C_1-C_2 (patrz Rys. 3, S2, S3 w SI [H5]), oba protony zostają przeniesione wzdłuż wodorowych mostków z formy **ee** do formy **kk** przy dodatnich



wartościach pola ($E > 0.107$ a.u.). Przy takiej wartości pola forma **kk** jest jedyną stabilną formą układu. Natomiast gdy zmienimy kierunek przyłożonego pola, przy jego ujemnych wartościach ($E < -0.105$ a.u.), forma **kk** ulega całkowitej destabilizacji i oba protony zostają przeniesione z powrotem do formy **ee**. Przy takim zwrocie i wartości przyłożonego pola elektrycznego staje się ona jedyną stabilną formą układu. Proces ten jest możliwy, gdyż cząsteczka **DSA** jest ferroelektryczna – jej dwie tautomeryczne formy: **ee** i **kk** charakteryzuje przeciwny znak elektrycznego momentu dipolowego, μ_g (-2.8 D dla formy **ee** i $+7.8$ D dla formy **kk** – wyznaczone przy pomocy metody B3LYP/cc-pVDZ). Przyłożone pole elektryczne oddziałuje zaś z momentem dipolowym cząsteczki.

Oprócz wyznaczenia krytycznych wartości pola elektrycznego, przy którym następuje bezbarierowy przeskok obu protonów, głównym celem pracy [H5] było zbadanie mechanizmu procesu podwójnego przeniesienia protonu w stanie S_0 (S_0 -DPT) w cząsteczce **DSA** w funkcji przyłożonego pola elektrycznego, a następnie zaproponowanie odpowiedniej funkcjonalności dla tej cząsteczki.

Wyniki statycznych obliczeń, zilustrowane przy pomocy odpowiednio skonstruowanych powierzchni PES w funkcji przyłożonego pola elektrycznego, pokazały, że mechanizm **DPT** zmienia swój charakter z dwuetapowego, w sytuacji bez przyłożonego pola, na jednoetapowy, przy większych wartościach pola elektrycznego. Podczas gdy w warunkach bez przyłożonego pola, $E=0$, układ znajduje się w równowadze termodynamicznej czterech równocennych

energetycznie form tautomerycznych przedstawionych na [Rys. 6](#), wraz ze wzrostem amplitudy pola elektrycznego sukcesywnie zanika bariera energetyczna (patrz SI [\[H5\]](#)) widoczna wzdłuż diagonalii **ee–kk** na powierzchni S_0 -PES. Dzięki temu prawdopodobny staje się proces synchronicznego przeniesienia dwóch protonów.

Dodatkowo wykonane obliczenia dla cząsteczki **DSA** metodą dynamiki molekularnej „*on the fly*” w polu elektrycznym i bez pola, potwierdziły wnioski wyciągnięte z obliczeń statycznych. Wykazały one, że mechanizm podwójnego przeniesienia protonu ulega zmianie z asynchronicznego, przy wyłączonym polu, na mieszany, synchroniczno/asynchroniczny, przy włączonym polu elektrycznym. Efekt zależy zarówno od (i) wielkości przyłożonego pola oraz od (ii) jego polaryzacji. Krytyczne wartości pola, przy których oba protony ulegają przeniesieniu w sposób bezbarierowy z formy **ee** do formy **kk** (przy dodatnich wartościach pola, $E > 0.107$ a.u.) oraz kiedy oba protony zostają przeniesione z powrotem z formy **kk** do formy **ee** (przy ujemnych wartościach pola, $E < -0.105$ a.u.) zostały wyznaczone przy pomocy obliczeń statycznych.

Kolejnym osiągnięciem pracy [\[H5\]](#) było zaproponowanie funkcjonalności molekularnej dla badanego układu **DSA** i powiązanie jej ze zbadanym mechanizmem **DPT**. O ile tautomeryczne formy cząsteczki **DSA** absorbują silnie w zakresie 3.5-4.5 eV, a ich pasma absorpcji nakrywają się, o tyle sytuacja zmienia, gdy przyłożymy do cząsteczki silne pole elektryczne. W zależności od amplitudy i kierunku pola elektrycznego widmo absorpcji zmienia się, gdy dominuje forma **ee** ($E < -0.105$ a.u.) i gdy dominuje forma **kk** ($E > +0.107$ a.u.) (patrz [Rys. S11](#) w pracy [\[H5\]](#)).

2.5. Podsumowanie.

Podsumowując, publikacje [\[H1-H5\]](#) stanowią monotematyczny zbiór prac, opisujący zagadnienia teoretycznej optymalizacji właściwości molekularnego przełącznika protonowego, który może być sterowany przy pomocy dwóch typów bodźców: optycznie, przez naświetlenie cząsteczki, bądź przez odpowiednio przyłożone pole elektryczne. W swoich badaniach skupiałem się zarówno na poszukiwaniu nowych mechanizmów, a może nawet przede wszystkim na projektowaniu odpowiednich cząsteczek mogących spełnić odpowiednie wymagania stawiane przez dany typ mechanizmu fotoprzełączania. Badane przeze mnie układy fotoprzełączające, których fotofizyka oparta jest na przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym, S_1 , zebrane są w [Tabeli 5](#). Główny nurt badań nad molekularnymi fotoprzełącznikami dotyczył mechanizmu **TPT** i jemu zostało poświęconych najwięcej publikacji: [\[H2, P2, P5, P6\]](#).

Tabela 5. Badane przez mnie różne mechanizmy fotoprzełączania oparte o zjawisko ESIPT.

	Fotoprzełącznik przenoszący proton pomiędzy dwoma odległymi atomami tlenu i azotu przełączający dwie formy polimeru przewodzącego „enol” i „keto” różniące się charakterystyką napięciową, praca: [P1]
	Fotoprzełącznik typu TPT oparty o proces ESIPT wspomagany skręceniem dźwigu protonowego (ang. <i>proton-craneing Twist-assisted ESIPT</i>) prace: [H2, P2, P5, P6]
	Fotoprzełącznik typu DPT oparty o proces DESIPT przy asyście transmitera protonu (ang. <i>proton-transmitter mediated double ESIPT</i>), prace: [H3, H4]
	Fotoprzełącznik typu TPT oparty o proces ESIPT wspomagany skręceniem dźwigu protonowego (ang. <i>proton-craneing Twist-assisted ESIPT</i>) prace: [P3, P7]
	Fotoprzełącznik typu Hula-Twist przenoszący proton pomiędzy dwoma atomami tlenu i azotu wspomagany ruchem cząsteczki typu „pedał rowerowy”, prace: [P8, O1, N1]
	Fotoprzełącznik , w którym nadmiarowy proton przenoszony jest między dwoma sąsiadującymi atomami węgla w sprotonowanej cząsteczce naftalenu, praca [P4]

Podobnym mechanizmem, również bazującym na procesie ESIPT w połączeniu ze skręceniem dźwigu protonowego, zajmowała się mgr Joanna Jankowska w ramach swojego doktoratu [P3, P7]. Na koniec, oprócz opisanych w przewodniku mechanizmach typu **TPT** oraz **DPT** należy wspomnieć o ciekawym mechanizmie typu **Hula-Twist**, który został przez nas wykorzystany w połączeniu z procesem ESIPT jako jeden z typów fotoprzełączania: [P8, O1, N1].

2.6. Moje plany na naukową przyszłość.

Na jednej z międzynarodowych konferencji nawiązałem współpracę naukową z dr. hab. Gotardem Burdzińskim z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zainteresowania dra Burdzińskiego dotyczą fotofizyki barwników naturalnych występujących w roślinach. Jego techniki pomiarowe obejmują czasowo-rozdzielczą spektroskopię oscylacyjną i elektronową. W połączeniu z moim doświadczeniem z zakresu badania procesów zachodzących w stanach wzbudzonych metodami *ab initio* staramy się wyjaśniać szybką dezaktywację stanów wzbudzonych w cząsteczkach należących do grupy betaksantyn: miraksantyny V [M14, Zał. 5] i miraksantyny I (praca w przygotowaniu), procesu ważnego z punktu widzenia ochrony roślin przed działaniem nadmiernego promieniowania słonecznego. Ponadto, nasze wspólne badania koncentrują się na badaniu fotofizyki cząsteczek fotochromowych, takich jak 3*H*-naftopirany. Aktualnie wspólnie realizujemy grant dotyczący tej tematyki, którego kierownikiem jest Dr hab. Burdziński, a ja odpowiadam za wykonanie obliczeń *ab initio*.

Doświadczenie i wiedzę wyniesione z prac uwzględnionych w habilitacji: [H2 i H4], w szczególności dotyczące metodyki modyfikacji strukturalnych ukierunkowanych na poszukiwanie cząsteczek o pożądanym właściwościach fotofizycznych, mam nadzieję wykorzystać w przyszłych badaniach i poszukiwaniach cząsteczek o różnych właściwościach fotofizycznych oraz nowych funkcjonalnościach.

Dostępne dzisiaj metody chemii kwantowej pozwalają prowadzić obliczenia zarówno w elektronowym stanie podstawowym jak i w stanie elektronowo wzbudzonym cząsteczek. Dzięki temu możemy przewidywać właściwości fotofizyczne cząsteczek takie jak absorpcja ze stanu S_0 i emisja ze stanu S_1 . Jak na razie obliczenia dla cząsteczek umieszczonych w zewnętrznym polu elektrycznym ograniczone są do stanu podstawowego. Już wkrótce dostępne będą programy umożliwiające obliczenia właściwości stanu wzbudzonego w polu elektrycznym, a co za tym idzie możliwość projektowania metodami *ab initio* nowych urządzeń – maszyn molekularnych – wykorzystujących wzbudzenie optyczne i elektryczne jednocześnie albo alternacyjnie. To pozwoli na projektowanie kolejnych urządzeń takich jak fototranzystory czy fotoprzełączniki wspomagane polem elektrycznym.

Można by rzec: przełączniki łączcie się. Ostatnio ukazała się praca, w której zaprezentowany został czworo-stabilny fotoprzełącznik łączący kilka różnych mechanizmów przełączania: dwa indukowane światłem – jeden bazujący na procesie ESIPT, drugi na otwieraniu pierścienia^[60] – oraz jeden oparty na reakcji chemicznego kompleksowania z

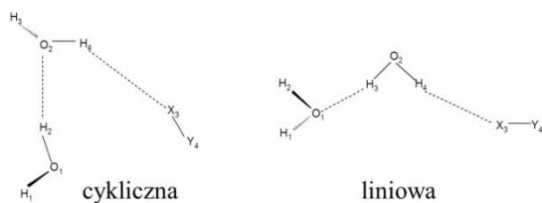
metalem. Działanie tego fotoprzełącznika zostało potwierdzone eksperymentalnie.^[60] Tak więc wydaje się, że badania nad fotoprzełącznikami bazującymi na procesie ESIPT dalej mają przyszłość i będą przeze mnie kontynuowane, tym bardziej, że pojawiają się coraz to nowe modele fotoprzełączników bazujące na mechanizmach ESIPT, które zostały tu prze mnie omówione, np. **TPT**.^[45, 46] Natomiast pojawiają się również zupełnie nowe układy fotoprzełączające oraz nowe albo pokrewne mechanizmy typu ESIPT, które stanowią niejako kontynuację moich badań w zakresie fotoprzełączników jak i efektu podstawnikowego wykorzystywanego do modelowania reakcji w stanie wzbudzonym, np. absorpcji i emisji.^[61,62]

3. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

3.1. Przebieg pracy naukowej.

3.1.1. Dorobek naukowy habilitanta przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Podczas studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego specjalizowałem się w obliczeniach chemii kwantowej dedykowanym słabo związanym klastrom molekularnym. W ramach mojej pracy magisterskiej badałem naturę oddziaływań tlenku węgla w dimerze. Wyniki tej pracy uwieńczone zostały dwoma pierwszymi publikacjami mojego współautorstwa [D1 i D2, Zał. 5]. Nie były to łatwe badania, ponieważ trudno jest odtworzyć wielkość i znak momentu dipolowego cząsteczki tlenku węgla. Obie prace, magisterską i doktorską, wykonałem pod kierunkiem Prof. Joanny Sadlej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W czasie pracy nad doktoratem, w tej samej pracowni, kontynuowałem badania nad słabymi oddziaływaniami w klastrach międzymolekularnych. Zajmowałem się mianowicie badaniem trójciałowych oddziaływań nieaddytywnych w międzycząsteczkowych kompleksach dimeru wody oddziałującego z cząsteczkami dwuatomowymi, takimi jak: CO, N₂ czy halogenowodory, HX. Wyjątkowo ciekawym wnioskiem z tych badań był fakt, iż uzyskanie stabilizującego efektu energetycznego objawiającego się ujemną wartością energii nieaddytywnej, $\Delta E_{\text{int, NA}}$, zależy od ułożenia cząsteczek w figurę przypominającą trójkąt równoboczny, w której wszystkie trzy dimery tworzące trimer oddziałują efektywnie (patrz Rys. 7) tworząc najbardziej stabilną formę cykliczną. Liniowe zaś ułożenie cząsteczek nie jest najkorzystniejsze, co odzwierciedla dodatnia wartość energii nieaddytywnej. Wynik ten stanowił przykład efektu synergicznego znanego z różnych dziedzin nauki, również humanistycznych. Wyniki badań nad trimerami zostały opublikowane w trzech pracach: [D3-D5, Zał. 5].



$E_{int} < 0.0$	$E_{int} < 0.0$
$E_{int, NA} < 0.0$	$E_{int, NA} > 0.0$

Rys. 7. Stabilne formy trimerów: $(H_2O)_2 \cdots XY$, $XY=N_2$, BF , CO , H_2 , HCl , HF , HBr , ClF . Mimo iż energia oddziaływania trimerów, E_{int} , jest ujemna, jej składnik - trójciałowa energia nieaddytywna, $E_{int, NA}$, ma różny znak w zależności od typu struktury: cyklicznej (ujemny) lub liniowej (dodatni).

W cyklu tych prac wykazałem, że zarówno struktura, przesunięcia odpowiednich pasm w widmie IR oraz wysokości barier tunelowania protonów zależą od właściwości elektrycznych cząsteczki dwuatomowej XY oddziałującej z dimerem wody.

W trakcie doktoratu odbyłem trzy-miesięczny staż przed-doktorski w *Jackson State University*, w Jackson, USA. Wyniki uzyskane w czasie tego stażu zostały przedstawione w pracy [M1].

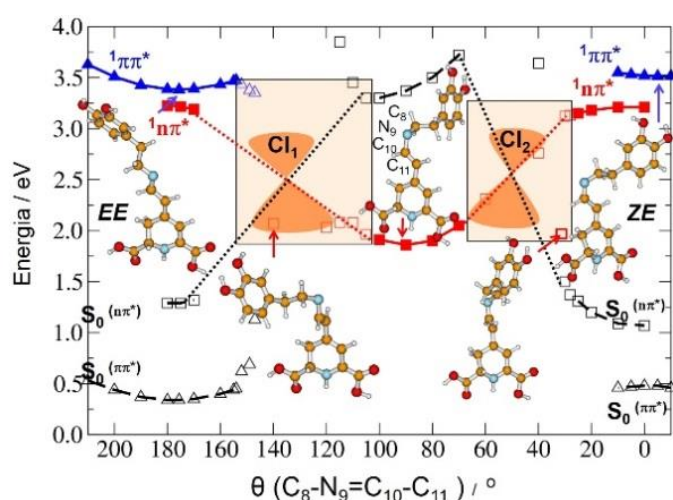
3.1.2. Dorobek naukowy habilitanta po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nieuwzględniony we wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego.

Po obronie doktoratu odbyłem staż podoktorski na Wydziale Chemii w *Oakland University* w Rochester, w USA. Badania dotyczyły słabych oddziaływań atomów metali przejściowych lub ich kationów z atomem helu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w dwóch publikacjach: [M2, M3 (M3a)], w tym jedna w *Phys. Rev. Lett.* Po powrocie z USA pojechałem do Niemiec aby odbyć tam staż podoktorski na Wydziale Chemii w *Stuttgart Universität*, gdzie metodami teoretycznymi badałem model centrum aktywnego barwnika hemocyjaniny, cząsteczki odpowiedzialnej za transport tlenu u bezkręgowców. Badania uwieńczone zostały publikacją [M4]. Oba staże podoktorskie pozwoliły mi poszerzyć znajomość metod teoretycznych i zaznajomić się z pakietem programów obliczeniowych MOLPRO. Do tej pory moje badania koncentrowały się wyłącznie na słabo oddziałujących kompleksach molekularnych związanych siłami van der Waalsa, głównie dimerach: złożonych z dwóch atomów, np. metalu przejściowego, bądź jego kationu, oddziałującego z atomem helu [M2, M3, M3a] lub też anionu (bądź atomu) chloru oddziałującego z cząsteczką (bądź dimerem) acetonitrylu [M1] – w elektronowym stanie podstawowym tych kompleksów.

Zdecydowana zmiana tematyki czekała na mnie w nowym miejscu pracy. Po stażach zagranicznych zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki PAN, gdzie pracuję do dzisiaj. Dzięki wieloletniej współpracy z Prof. Andrzejem Sobolewskim, który wprowadził mnie w teoretyczne badania fotofizyki molekularnej, poznałem teoretyczne

metody chemii kwantowej pozwalające opisywać właściwości cząsteczek w ich stanach wzbudzonych.

Mechanizmy wygaszania fluorescencji. Doświadczenie i osiągnięcia naukowe wyniesione z prac opisanych w tym Autoreferacie pozwoliły mi zbudować warsztat, z którego do dziś korzystam przy badaniu innych układów. Za przykład posłużyć może badanie fotofizyki cząsteczki miraksantyny V [M14]. Dla tej cząsteczki wspólnie z dr. hab. Gotardem Burdzińskim na gruncie obliczeń kwantowo-mechanicznych dla stanu wzbudzonego oraz przy pomocy czasowo-rozdzielczej spektroskopii elektronowej wskazaliśmy przyczyny krótkiego czasu zaniku fluorescencji (Rys. 8). Kluczem do wskazania tych przyczyn była



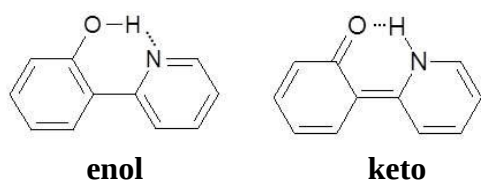
Rys. 8. Fotofizyka cząsteczki Miraksantyny V, barwnika naturalnego występującego w żółtych kwiatach (łac.) *Mirabilis jalapa* [M14]. Kształt profili energii potencjalnej w cząsteczce Miraksantyny V w jej stanie podstawowym, S_0 , oraz elektronowo wzbudzonych: $^1\pi\pi^*$ i $^1n\pi^*$ wyznaczonych metodami MP2(S_0) i ADC2/cc-pVDZ(S_1) wskazują na szybki proces depopulacji stanu S_1 poprzez rejon CI(S_1/S_0).

analiza zmian parametrów geometrycznych, którym podlega cząsteczka barwnika w wyniku wzbudzenia elektronowego. Analiza ta stanowi przykład zastosowania wiedzy wyciągniętej z prac objętych osiągnięciem habilitacyjnym [H1]. W przygotowaniu jest publikacja na temat pochodnej badanej tu cząsteczki – barwnika miraksantyny I. Innym przykładem układu, który nie emituje światła jest sprotonowana cząsteczka benzenu. Mechanizm dezaktywacji stanu wzbudzonego dla tego układu badany był przeze mnie wspólnie z eksperymentalną grupą badawczą i opisany w publikacji [M6]. Osiągnięciem teoretycznym tej pracy jest zaproponowanie schodkowego mechanizmu dezaktywacji wyżej leżących stanów elektronowo wzbudzonych przez liczne przecięcia stożkowe powierzchni energii potencjalnej (PES) tych stanów z powierzchniami PES stanów niżej leżących. W analizie teoretycznej badanego mechanizmu pomocny był fakt, że każdy z czterech najniższych stanów wzbudzonych należał do innej reprezentacji nieprzywiedlnej grupy symetrii C_{2v} , dzięki czemu geometria każdego ze stanów mogła być zoptymalizowana niezależnie od pozostałych.

Modelowanie cząsteczek w celu modulacji ich różnych właściwości fizycznych. Innym przykładem zastosowania wiedzy wyniesionej z publikacji [H1-H4] jest umiejętna modyfikacja struktury danej cząsteczki w celu uzyskania odpowiednich jego właściwości (foto-) fizycznych takich jak:

- **właściwości emisyjne cząsteczek.** W publikacji [M9] metodami spektroskopowymi oraz teoretycznymi badane były cząsteczki różniące się między sobą liczbą potrójnych wiązań w łańcuchu poliynowym, który pełnił rolę separatora między dwoma pierścieniami benzenowymi. Osiągnięciem tej pracy było wytłumaczenie, na gruncie teoretycznych obliczeń, braku emisji dla cząsteczki z czterema wiązaniami potrójnymi, w której stan ciemny był najniższym stanem wzbudzonym. Natomiast cząsteczka z pojedynczym wiązaniem potrójnym wykazywała emisję światła, gdyż najniższy wzbudzony stan elektronowy był stanem o dozwolonym przejściu promienistym do stanu podstawowego. Z kolei głównym celem publikacji [M15] była synteza oraz zbadanie właściwości emisyjnych pochodnych cząsteczki *dipyrrolonaphthyridinediones* (DPND). W pracy tej wykazano metodami spektroskopowymi oraz przy pomocy obliczeń kwantowo-mechanicznych, że efektem podstawienia grupą dietyloaminową, czyli grupą donującą elektrony, jest obniżenie energii emisji cząsteczki. W publikacji [M15] zostały również zaproponowane nowe cząsteczki o ciekawych właściwościach emisyjnych do dalszej syntezy.

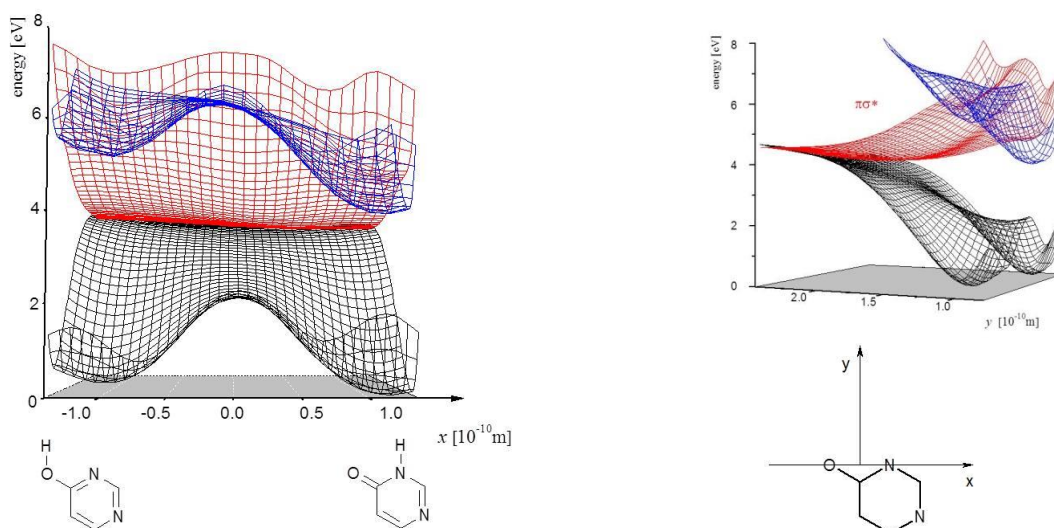
- **charakterystyki napięciowo-prądowe cząsteczek.** W publikacjach [M12] i [M13] badana była cząsteczka **2PPy** (Rys. 9), której struktura stanowi połączenie cząsteczek fenolu i pirydyny wiązaniem kowalencyjnym. W strukturze cząsteczki **2PPy** obecne jest również wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, które umożliwia współistnienie cząsteczki w dwóch formach tautomerycznych: enol i keto, które to formy różnią się między sobą charakterystyką napięciowo-prądową. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego o odpowiedniej mocy i kierunku powoduje populowanie danej formy cząsteczki. W pracy [M13] zostały zaproponowane różne grupy chemiczne pełniące rolę kontaktów molekularnych cząsteczki z przyłożonymi do niej elektrodami złota.



Rys. 9. Dwie formy tautomeryczne cząsteczki **2PPy** z zaznaczonym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Prace M12 i M13.

Procesy fotoizomeryzacji

Większość moich publikacji z okresu po uzyskaniu stopnia doktora w dziedzinie chemii dotyczyła różnych mechanizmów fotoizomeryzacji, wśród których należy wyróżnić fotoizomeryzację *cis/trans* [M14, M8]. Podklasą reakcji fotoizomeryzacji stanowią badane przeze mnie procesy fototautomerii enolowo/ketonowej [P1-P3, P5-P8, M5, M10 oraz H2-H4] oraz iminowo-aminowej [H1, H3, H4]. Badany był również mechanizm przeniesienia protonu pomiędzy sąsiednimi atomami węgla w cząsteczce sprotonowanego naftalenu [P4] (Tabela 5). Bardzo ciekawy mechanizm fototautomerii enolowo/ketonowej został przedstawiony w pracy [M5], mianowicie fotoindukowane przeniesienie protonu o charakterze dysocjacyjno-asocjacyjnym, PIDA (ang. *Photo-Induced Dissociation-Association*, Rys. 10).



Rys.10. Mechanizm fotoindukowanego przeniesienia protonu o charakterze dysocjacyjno-asocjacyjnym, PIDA (praca [M5]). Powierzchnie energii potencjalnej w stanie S_0 (czarna), w stanie lokalnie wzbudzonym, ${}^1\pi\pi^*$ (niebieska) oraz dysocjacyjnym $\pi\sigma^*$ (czerwona) cząsteczki 4-hydroksy-pirymidyny. Widok wzdłuż współrzędnej przeniesienia protonu (x) i jego dysocjacji (y).

Na przykładzie cząsteczki 4-hydroksy-pirymidyny wykazano istotną rolę wzbudzonego stanu $\pi\sigma^*$, który pośredniczy w indukowanym światłem początkowym oddaleniu się protonu od cząsteczki (fotodysocjacji) na odległość rzędu $2\text{\AA}$, po czym osiąga szew przecięcia stożkowego $CI(S_1/S_0)$, gdzie silne oddziaływania nieadiabatyczne powodują przejście układu do stanu podstawowego, co zapoczątkowuje proces powrotny protonu w stanie S_0 w kierunku cząsteczki i połączenie się z nią (asocjacja) wiązaniem kowalencyjnym. Asocjacja protonu może nastąpić w inne (niż początkowe) miejsce, stąd tautomeryzacja.

Prace, które powstały we współpracy z eksperymentalnymi zespołami badawczymi.

W moim dorobku naukowym, oprócz publikacji czysto teoretycznych, znajduje się wiele takich, które powstały we współpracy z grupami eksperymentalnymi. Obliczenia teoretyczne w tych pracach często były pomocne przy identyfikacji właściwej formy badanej cząsteczki obserwowanej eksperymentalnie, zarówno przy pomocy absorpcji czy emisji światła, bądź za pomocą obu metod: [M10, M11, M14, M15, P4, P5, P6, P8]. Wielokrotnie, w celu zidentyfikowania właściwej formy emitującej światło obliczenia dla danej cząsteczki wymagały wyznaczenia bariery energetycznej w stanie wzbudzonym. W tym kontekście wyróżniłbym publikację [M10], w której dla cząsteczki 2-karboksy-indolu badany był proces przeniesienia protonu z grupy karboksylowej do indolowego atomu azotu poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe oraz przy współudziale cząsteczki wody w tzw. przekazie sztafetowym.

Podziękowania

Niniejszym chciałbym podziękować moim współpracownikom, bez których udziału część prac nie powstałaby oraz za koleżeńską atmosferę w pracy.

- Przede wszystkim dziękuję prof. dr hab. Andrzejowi Sobolewskiemu za wprowadzenie w tematykę fotofizyki cząsteczek oraz naukę o ich stanach wzbudzonych elektronowo.
- Dr Jackowi Nowackiemu dziękuję za syntezę wielu pochodnych 7-hydroksychinoliny – cząsteczek o charakterze przełączników klasy **TPT**. Jaka szkoda, że był z nami tak krótko.
- Dr Joannie Jankowskiej oraz nade wszystko dr hab. Gotardowi Burdzińskiemu dziękuję za niezliczone dyskusje oraz wnikliwe pytania motywujące do dalszej pracy.

Dane bibliometryczne:

Na dzień dzisiejszy jestem autorem 33 publikacji naukowych (5H+8P+15M+5D), z których wszystkie opublikowane są w czasopismach z listy Thompson'a Reuters'a o wysokim IF (28 publikacji po uzyskaniu stopnia doktora). Mój **indeks Hirsha** wynosi 13, według bazy "Web of Science", przy czym dwie pierwsze publikacje, opublikowane wraz z prof. Joanną Sadlej, opublikowałem jako Michał Rode (bez inicjału "F"). Natomiast publikacja [M3a] stanowi jedynie korektę publikacji [M3]. **Liczba publikacji** (w czasopismach z tzw. Listy filadelfijskiej): **33** (pełen wykaz w Załączniku nr 5)

Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: 28

Liczba rozdziałów w książkach: 1

Summaryczny impact factor, IF, z roku publikacji: według listy *Journal Citation Reports* (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: **101,364** (3,072/publ.)

Liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy *Web of Science*: **648** (581)

Indeks Hirsha, według bazy *Web of Science*: **13**

Literatura

- [1] A. A. Beharry and G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 4422–4437, “Azobenzene photoswitches for biomolecules”.
- [2] M. Natali and S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 4010–4029, “Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors”.
- [3] M.-M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 3348–3360, “Photoswitches: From Molecules to Materials”.
- [4] M. Ratner, *Nature Nanotechnology*, 8 (2013) 378–381, “A brief history of molecular electronics”.
- [5] V. V. Bermudez, N. Capron, T. Gase, F. G. Gatti, F. Kajzar, D. A. Leigh, F. Zerbetto, S. Zhang, *Nature*, 406 (2000) 608–611, “Influencing intramolecular motion with an alternating electric field”.
- [6] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, and J. F. Stoddart, *Science*, 303 (2004) 1845–1849, “A molecular elevator”.
- [7] J.-L. Fillaut, M. Price, A. L. Johnson, and J. Perruchon, *Chem. Commun.*, 0 (2001) 739–740, “Synthesis of a double-activated switchable molecule via ruthenium–acetylide barbituric derivatives”.
- [8] C. Tepper and G. Haberhauer, *Beilstein J. Org. Chem.*, 8 (2012) 977–985, “Toward unidirectional switches: 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridine and 2-(2-methoxyphenyl)pyridine derivatives as pH-triggered pivots”.
- [9] X. Su, T. Lessing, and I. Aprahamian, *Beilstein J. Org. Chem.*, 8 (2012) 872–876, “The importance of the rotor in hydrazine-based molecular switches”.
- [10] R. H. El Halabieh, O. Mermut, and C. J. Barrett, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 1445, “Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores”.
- [11] T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Resselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rück-Braun, and W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.*, 428 (2006) 167–173, “Hemithioindigo-based photoswitches as ultrafast light trigger in chromopeptides”.
- [12] M. Böckmann, N. L. Doltsinis, and D. Marx, *Phys. Rev. E*, 78 (2008) 036101, “Azobenzene photoswitches in bulk materials”.
- [13] P. Gorostiza and E. Y. Isacoff, *Science*, 322 (2008) 395–399, “Optical switches for remote and noninvasive control of cell signaling”.
- [14] U. Al-Atar, R. Fernandes, B. Johnsen, D. Baillie, and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15966–15967, “A Photocontrolled Molecular Switch Regulates Paralysis in a Living Organism”.
- [15] C. Barucker, D. Lorenz, G. Multhaup, M. Beyermann, *ChemBioChem*, 13 (2012) 2657–2660, “Light-Controlled Toxicity of Engineered Amyloid β -Peptides”.
- [16] V. Chandrasekaran, K. Kolbe, F. Beiroth, and T. K. Lindhorst, *Beilstein J. Org. Chem.*, 9 (2013) 223–233, “Synthesis and testing of the first azobenzene mannobioside as photoswitchable ligand for the bacterial lectin FimH”.
- [17] D. Martínez-López, M. L. Yu, C. García-Iriepa, P. J. Campos, L. M. Frutos, J. A. Golen, S. Rasapalli, and D. Sampedro, *J. Org. Chem.*, 80 (2015) 3929–3939, “Hydantoin-Based Molecular Photoswitches”.

- [18] G. Tomasello, M. J. Bearpark, M. A. Robb, G. Orlandi, and M. Garavelli, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 49 (2010) 2913–2916, “Significance of a Zwitterionic State for Fulgide Photochromism: Implications for the Design of Mimics”.
- [19] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14843–14849, “Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at Single-Molecule Level”.
- [20] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 3893–4012, “A Field Guide to Foldamers”.
- [21] A. Khan, C. Kaiser, and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 1878–1881, “Prototype of a Photoswitchable Foldamer”.
- [22] S. R. Domingos, S. J. Roeters, S. Amirjalayer, Z. Yu, S. Hecht, and S. Woutersen, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 15 (2013) 17263–17267, “Elucidating the backbone conformation of photoswitchable foldamers using vibrational circular dichroism”.
- [23] H. Port, P. Gärtner, M. Hennrich, I. Ramsteiner, & T. Schöck, *Mol. Crystals and Liquid Crystals*, 430 (2006) 15–21, “Ultrafast Photochromic Reactions of Fulgide Photoswitches”.
- [24] H. Liu, P. Li, J. Zhao, X. Yin, and H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 129 (2008) 224704–224709, “Theoretical investigation on molecular rectification on the basis of asymmetric substitution and proton transfer reaction”.
- [25] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Hättig, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 6301–6306, “Photophysics of Organic Photostabilizers. Ab Initio Study of the Excited-State Deactivation Mechanisms of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole”.
- [26] W. P. Ozimiński, J. Cz. Dobrowolski, *J. Phys. Org. Chem.*, 22 (2009) 769–778, “ σ - and π -electron contributions to the substituent effect: natural population analysis”.
- [27] A. Mazurek, J. Cz. Dobrowolski, *J. Org. Chem.*, 77 (2012) 2608–2618, “Heteroatom incorporation Effect in σ - and π - Electron Systems: The sEDA(II) and pEDA(II) Descriptors”.
- [28] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [29] G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 7918.
- [30] K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, “in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*”, ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das, Plenum, 1998.
- [31] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 409–418.
- [32] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5154.
- [33] B. Roos, *Adv. Chem. Phys.*, 6 (1987) 399.
- [34] J. Schirmer, *Phys. Rev. A*, 26 (1981) 2395.
- [35] A. B. Trofimov and J. Schirmer, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 28 (1995) 2299.
- [36] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4007–4016.
- [37] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785–789.
- [38] C. Hättig and K. Hald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002), 2111.
- [39] H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [40] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, M. H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 162 (1989) 165.
- [41] a) M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 03, Revision C.02., Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2004, b) M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [42] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, and H. Lischka, *J. Photochem. Photobiol. A*, 190 (2007) 228.
- [43] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico, and H. Lischka, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 4 (2014) 26.

- [44] A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 1243–1247, “Reversible molecular switch driven by excited-state hydrogen transfer”.
- [45] A. Csehi, G. J. Halász and Á. Vibók, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114 (2014) 1135–1145, “Molecular Switch Properties of 7-Hydroxyquinoline Compounds”.
- [46] A. Csehi, Lajos Illés, G. J. Halász and Á. Vibók, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 18048–18054, “The effect of chemical substituents on the functionality of a molecular switch system: a theoretical study of several quinoline compounds”.
- [47] M. Kijak, Y. Nosenko, A. Singh, R. P. Thummel, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2738. “Mole-Selective Excited-State Proton Transfer in 2-(2'-Pyridyl)pyrrole Isolated in a Supersonic Jet”.
- [48] M. Kijak, A. Zielińska, C. Chamchoumis, J. Herbich, R. P. Thummel, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.*, 400 (2004) 279–285, “Conformational equilibria and photoinduced tautomerization in 2-(2'-pyridyl)pyrrole”.
- [49] C. J. Jalink, W. M. van Ingen, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1103–1109, “Prospects for Using Photoinduced Intramolecular Proton Transfer to Study the Dynamics of Conformational Changes in Flexible Molecular Chains”.
- [50] P. M. Hare, C. E. Crespo-Hernández, and B. Kohler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104 (2007) 435–440, “Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution”.
- [51] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4494–4504, “Photophysics of Malonaldehyde: An *ab Initio* Study”.
- [52] L. Spörkel, J. Jankowska and W. Thiel, *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 2702–2710, “Photoswitching of Salicylidene Methylamine: A Theoretical Photodynamics Study”.
- [53] T. H. van der Loop, F. Ruesink, S. Amirjalayer, H. J. Sanders, W. J. Buma, and S. Woutersen, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 11879–11889, “Unraveling the Mechanism of a Reversible Photoactivated Molecular Proton Crane”.
- [54] M. Irvani, R. Omidyan, *J. Phys. Chem. A*, 122 (2018) 3182–3189, “Photochromism of 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzothiazole (HBT) and Its Derivatives: A Theoretical Study”.
- [55] K. Hęclic, J. Cz. Dobrowolski, *J. Phys Org Chem.*, 30 (2017) e3656, “On the nonadditivity of the substituent effect in homo-disubstituted pyridines”.
- [56] J. Cz. Dobrowolski, P. F. J. Lipiński, G. Karpińska, *J. Phys. Chem. A*, 122 (2018) 4609–4621, “Substituent Effect in the First Excited Singlet State of Monosubstituted Benzenes”.
- [57] K.-C. Tang, C.-L. Chen, H.-H. Chuang, J.-L. Chen, Y.-J. Chen, Y.-C. Lin, J.-Y. Shen, W.-P. Hu, and P.-T. Chou., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 3063–3068, “A Genuine Intramolecular Proton Relay System Undergoing Excited-State Double Proton Transfer Reaction”.
- [58] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 209.
- [59] A. Nenov and R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 034304.
- [60] J. Guerin, A. Leautic, S. Delbaere, J. Berthet, R. Guillot, C. Ruckebusch, R. Metivier, K. Nakatani, M. Orio, M. Sliwa, P. Yu, *Chem. A Europ. J.*, 20 (2014) 12279–12288, “A Multifunctional Photoswitch: 6π Electrocyclization versus ESIPT and Metalation”.
- [61] H. Roohi, H. R. Sherkhani, H. Mahbob, *Journal of Luminescence*, 204 (2018) 230–243, “Fine-tuning the photophysical properties of the five quinolin based nanophotoswitches in the gas phase, polar and nonpolar solvents: A TD-DFT approach”.
- [62] S. Hristova, G. Dobrikov, F. S. Kamounah, S. Kawauchi, P. E. Hansen, V. Deneva, D. Nedeltcheva, L. Antonov, *RSC Adv.*, 5 (2015), 102495–102507, “10-Hydroxybenzo[h]quinoline: switching between single- and double-well proton transfer through structural modifications”.

Michał Rade.