Autoreferat

Olaf Morawski

Spis treści

1.Imię i nazwisko	2
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	2
3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych	2
4. Omówienie osiągnięć naukowych (art. 219 ustawy z 20.07.2018 Prawo o szkolnictwie	
wyższym i nauce)	2
4.1 Osiągnięcie naukowe (habilitacyjne)	2
4.1.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	2
4.1.2 Streszczenie	2
4.1.3 Publikacje naukowe będące podstawą osiągnięcia naukowego	2
4.1.4 Opis osiągnięcia naukowego	3
4.2 Inne osiągnięcie naukowe	33
4.2.1 Tytuł innego osiągnięcia naukowego	33
4.2.2 Streszczenie	33
4.2.3 Publikacje naukowe będące podstawą innego osiągnięcia naukowego	33
4.2.4 Opis innego osiągnięcia naukowego	34
5. Informacja o istotnej aktywności naukowej albo artystycznej realizowanej w więcej niż	
jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	46
5.1 Współpraca z Instytutem Chemii Organicznej PAN w Warszawie	46
5.1.1 Współpraca z prof. Danielem Gryko	46
5.1.2 Współpraca z dr Markiem Grzybowskim	47
5.2 Współpraca z Wydziałem Chemii PWr we Wrocławiu	47
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	د ۲
lub sztukę	47
6.1 Zajęcia ze studentami	47
6.2 Praktyki wakacyjne dla studentów	48
6.3 Opieka nad doktorantem	48
6.4 Seminaria	48
6.5 Pokazy doświadczeń w szkołach	48
6.6 Wsparcie sekcji ekonofizyki PTF (Sekcja PTF FENS)	48
7. Inne informacje - rozwój aparatury i metod pomiarowych	49

1.Imię i nazwisko

Olaf Morawski

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1983 – magister fizyki, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

1991 – doktor nauk fizycznych, Instytut Fizyki PAN, Warszawa

"Stany elektronowe i procesy fotofizyczne w chemicznie mieszanych kryształach akrydyny"

3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych

1985-1993 – zatrudnienie w Instytucie Fizyki PAN, Warszawa

- 1993-1995 staż post-doktorski w *Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie*, Getynga, Niemcy
- 1996-2012 praca poza nauką w działach IT zajmujących się analizą danych (P&G, Sequent, HP, CDM)
- 2013 – zatrudnienie w Instytucie Fizyki PAN, Warszawa

4. Omówienie osiągnięć naukowych (art. 219 ustawy z 20.07.2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce)

4.1 Osiągnięcie naukowe (habilitacyjne)

4.1.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Doświadczalne potwierdzenie koncepcji fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i wody ścieżką rodnikową oraz fotochemicznego gromadzenia wodoru.

4.1.2 Streszczenie

W cyklu pięciu prac wykazano doświadczalnie, że woda i alkohole mogą być rozszczepione fotokatalitycznie na dwa rodniki: atomowy wodór i resztę (hydroksyl dla wody, metoksyl dla metanolu, itd.) potwierdzając tym samym nową, wcześniej tylko teoretycznie rozważaną, koncepcję uzyskiwania wodoru z cieczy protycznych. Proces ten umożliwia fotochemiczne gromadzenie wodoru ścieżką rodnikową, bez generowania jonów jak to ma miejsce w elektrolizie czy powszechnie badanym podejściu fotoelektochemicznym. W toku prac określono warunki konieczne dla przebiegu procesu fotokatalitycznego oraz wskazano chromofory zdolne do gromadzenia wodoru. Omówione zostały także procesy poboczne zachodzące przy generowaniu w cieczy wysoce reaktywnych rodników i ich wpływ na uwodornione cząsteczki chromoforów.

4.1.3 Publikacje naukowe będące podstawą osiągnięcia naukowego

- [P1] O. Morawski, K. Izdebska, E. Karpiuk, J. Nowacki, A. Suchocki and A. L. Sobolewski Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, <u>16</u>, 15256–15262 Photoinduced water splitting with oxotitanium tetraphenylporphyrin
- [P2] Olaf Morawski, Katarzyna Izdebska, Elena Karpiuk, Andrzej Suchocki, Yaroslav Zhydachevskyy and Andrzej L. Sobolewski
 J. Phys. Chem. C, 2015, <u>119</u>, 14085–14093
 Titanyl Phthalocyanine as a Water Photooxidation Agent
- [P3] Olaf Morawski, Jerzy Karpiuk, Paweł Gawryś and Andrzej L. Sobolewski

Phys. Chem. Chem. Phys., **2020**, <u>22</u>, 15437–15447 Aggregation controlled photoluminescence of hexaazatri-naphthylene (HATN) – an experimental and theoretical study

- [P4] Olaf Morawski, Paweł Gawryś, Jarosław Sadło and Andrzej L. Sobolewski ChemPhysChem, 2022, 23, e202200077 Photochemical Hydrogen Storage with Hexaazatrinaphthylene
- [P5] Olaf Morawski, Paweł Gawryś and Andrzej L. Sobolewski
 J. Phys. Chem. A, 2023, 127, 8871–8881
 Harnessing Proton Coupled Electron Transfer for Hydrogenation of Aza-Arenes: Photochemistry of Quinoxaline Derivatives in Methanol

4.1.4 Opis osiągnięcia naukowego

Opis osiągnięcia naukowego znajduje się w rozdziale w rozdziale 4.1.4.3 i jest poprzedzony wstępem ilustrującym szersze tło badań (4.1.4.1) oraz omówieniem nowatorskiego pomysłu na pozyskiwanie wodoru ścieżką rodnikową z rozpuszczalników protycznych (4.1.4.2).

4.1.4.1 Wprowadzenie – szersze tło badań

Narastające globalne ocieplenie klimatu i zagrożenia z nim związane, łączone jest z emisją gazów cieplarnianych, głównie pary wodnej, CO₂, metanu i tlenków azotu [1]. Uważa się, że 70% emisji CO₂, CH₄ i N₂O ma źródła antropogeniczne [2]. Ograniczenie tej emisji lub jej duża redukcja może dać nadzieję na powrót do stanu równowagi w którym przyroda samoczynnie eliminuje gazy cieplarniane powstające w naturalnych procesach biologicznych. Stąd koncepcja gospodarki zeroemisyjnej, nie wytwarzającej dodatkowych ilości gazów cieplarnianych. Jako paliwo gospodarki zeroemisyjnej wskazywany jest głównie wodór [3], chociaż wymieniany jest także metanol oraz inne alkohole [4]. Ogniwa paliwowe generujące energię elektryczną z reakcji utleniania paliwa zostały opracowane dla obu nośników energii, przy czym dla wodoru i reakcji H₂ + O₂ \rightarrow H₂O stworzono szereg wariantów urządzeń a bezpośrednie ogniwo metanolowe, skonstruowane dla procesu CH₃OH + 3/2 O₂ \rightarrow 2 H₂O + CO₂, charakteryzuje się niższą wydajnością, bardziej złożoną konstrukcją i oprócz pary wodnej wydala CO₂ przez co jest w znacząco mniejszym stopniu stosowane [5]. To sprawia, że synonimem nośnika energii zeroemisyjnej jest przeważnie cząsteczkowy wodór.

4.1.4.1.1 Metody pozyskiwania wodoru

Molekularny wodór można uzyskać z wody poprzez jej rozszczepienie w procesie elektrolizy, termolizy lub fotolizy, albo w wyniku gazyfikacji biomasy, pyrolizy metanu, reformingu nafty/olejów czy też w procesach biochemicznych lub fotobiologicznych [6]. W praktyce 96% światowej produkcji H₂ pochodzi z gazyfikacji węgla, reformingu węglowodorów i reformingu parowego gazu ziemnego [7], pomimo iż metody te są energochłonne i wiodą do emisji CO₂. Uzyskanie cząsteczkowego wodoru z wody, bez emisji CO₂, jest kuszącą alternatywą, niestety także obarczoną niedogodnościami: termoliza wody wymaga temperatur wyższych niż 2500 K, a fotoliza – światła z dalekiego ultrafioletu, o długości fali λ < 186 nm. Stąd obie metody nie mają zastosowań praktycznych. Elektroliza wody, technika pozwalająca na uzyskanie ultra-czystego (>99,999%) wodoru [6], także wymaga nadmiarowej energii. Formalnie potencjał utlenienia wody na anodzie (reakcja 2H₂O \rightarrow O₂ + 4 H⁺ + 4e⁻) w warunkach normalnych przy 25 °C wynosi 1.23 V, jednakże dyfuzja jonów, tworzenie się bąbli gazów i inne czynniki techniczne powodują, że konieczne jest stosowanie wyższych potencjałów co ogranicza sprawność energetyczną tej metody i w konsekwencji jej zastosowania w

gospodarce. Jeśli obecnie uzyskuje ona szersze zastosowanie to tylko dzięki wykorzystaniu taniej energii ze źródeł odnawialnych (farmy wiatrowe lub fotowoltaiczne).

4.1.4.1.2 Fotoelektrochemiczne metody rozszczepiania wody

Potencjał termodynamiczny rozszczepienia wody, 1,23 V, odpowiada energii fotonu o długości fali λ = 1008 nm, potencjał podwyższony do wartości typowych w praktyce, na przykład 2.0 V, odpowiada energii fotonu o λ = 620 nm. Zatem widzialne światło dostępne ze Słońca mogłoby wspomagać proces rozszczepienia wody pod warunkiem znalezienia odpowiedniego chromoforu absorbującego światło i katalizatora stymulującego utlenienie H₂O. Przełomowa praca Fujishimy i Hondy, w której wodór był fotokatalitycznie generowany z wody na elektrodzie półprzewodnikowej (TiO₂) [8], otworzyła bardzo szeroki kierunek badań w których poszukiwano systemów działających efektywnie i długo. Niestety, dziś po ponad pięćdziesięciu latach od opublikowania tej doniosłej pracy, nadal występują problemy ze stabilnością materiałów i niską wydajnością procesu [9, 10], przez co technika fotoelektrochemiczna nie doczekała się szerokiego zastosowana w praktyce a do uzyskania wodoru wykorzystywane są głównie wspomniane powyżej metody tradycyjne.

4.1.4.1.3 Przechowywanie wodoru

Standardowo molekularny wodór przechowuje się jako gaz sprężony do 200 – 700 barów i jest to obecnie metoda powszechnie używana w przemyśle, motoryzacji oraz w innych zastosowaniach [11, 12]. Ponadto, może on być przechowywany w postaci ciekłej (LH₂) przy temperaturze zmniejszonej do -253 °C, ciekłej i skompresowanej (cryo-compressed H₂ - CCH₂), a także wykorzystując fizyczną lub chemiczną sorpcję, w materiałach metaloorganicznych (MOFs) w temperaturze 77 K, w węglowych nanostrukturach, hydratach metali, cieczach organicznych pod ciśnieniem, czy też chemicznie jako np. metan lub amoniak [13, 14]. Wszystkie te metody mają swoje ograniczenia, związane ze złożonością technologiczną, powolnym uwalnianiem wodoru lub dodatkową energią wymaganą do zgromadzenia bądź uwolnienia cząsteczek wodoru. Stąd bierze się popularność rozwiązania pierwszego – przechowywania H₂ w formie gazu w butlach wysokociśnieniowch. Takie butle stosowane są w transporcie, pomimo iż potencjalna kolizja w ruchu drogowym czy kolejowym stwarza ryzyko jej uszkodzenia, rozszczelnienia i w konsekwencji – wybuchu. Świadomość tego zagrożenia stanowi motywację dla licznych ośrodków poszukujących nowych sposobów przechowywania wodoru [14].

4.1.4.1.4 Inspiracja procesami w zachodzącymi przyrodzie

Problemy z opracowaniem efektywnych i bezpiecznych metod uzyskiwania i gromadzenia wodoru skierowały uwagę badaczy na zjawiska występujące w przyrodzie. W procesie fotosyntezy energia pochłoniętego przez chromofor fotonu jest zamieniana na energię chemiczną produktów, tlenu cząsteczkowego O₂, jonów H⁺ oraz elektronu e⁻ z utlenionej wody, przy czym jony są transportowane do zaabsorbowanych cząsteczek CO₂, które są następnie redukowane do produktów organicznych [15]. Systemy fotosyntezy obserwowane w naturze są bardzo skomplikowane a procesy w nich zachodzące - złożone, stąd proste ich powielanie byłoby bardzo trudne. Dlatego do sztucznej fotosyntezy proponuje się stworzenie systemów fotochemicznych lub foto-elektrochemicznych znacząco prostszych niż te naturalne [16]. W tym, inspirowanym przez przyrodę podejściu, procesy zachodziłyby w strukturze supra-molekularnej zawierającej cząsteczki organicznego chromoforu pełniącego rolę anteny pochłaniającej promieniowanie oraz donora i akceptora elektronu [17].

Absorpcja fotonu przez chromofor wyzwalałaby separację ładunku elektrycznego wiodącą do utlenienia donora elektronowego oraz redukcji akceptora elektronowego znajdujących się odpowiednio tak daleko aby rekombinacja ładunku była niemożliwa [18]. Wtedy utleniony donor mógłby neutralizować aniony OH⁻ a zredukowany akceptor – protony, co otwierałoby drogę do rekombinacji wodoru atomowego do cząsteczkowego [19, 20]. Jak okazuje się największym problemem takiej metody jest ograniczenie rekombinacji ładunku elektrycznego i pomimo uzyskania czasów życia stanów CT rzędu setek mikrosekund jak dotąd nie uzyskano H₂ czy O₂ bezpośrednio z H₂O [16-20].

Innym przykładem procesu powszechnie zachodzącego w przyrodzie jest indukowane światłem przeniesienie łączne elektronu i protonu – mówi się wtedy o sprzężonym przeniesieniu elektronu i protonu (*ang. Proton Coupled Electron Transfer – PCET*). PCET jest postrzegany jako mechanizm konwersji energii światła w energię chemiczną produktów, które mogą stanowić magazyn energii, także w formie cząsteczkowego wodoru [21]. Jednakże i w tym przypadku nie wypracowano dotychczas technologii dojrzałej na tyle by mogła być zastosowana w praktyce.

Literatura

[1] Encyclopaedia Britannica, <u>https://www.britannica.com/science/global-warming/Climatic-variation-since-the-last-glaciation</u>

[2] Encyclopaedia Britannica, <u>https://www.britannica.com/science/greenhouse-gas</u>

[3] *A green hydrogen economy for a renewable energy society*, A. M. Oliveira, R. R. Beswick, Y. Yan, *Current Opinion in Chemical Engineering*, <u>33</u> (**2021**), 100701

[4] Methanol as a fuel for internal combustion engines, S. Verhelst, J. W.G. Turner, L.

Sileghem, J. Vancoillie, *Progress in Energy and Combustion Science*, <u>70</u> (**2019**) 43–88 [5] *Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect*, Y. Manoharan, S. E.

Hosseini, B. Butler, H. Alzhahrani, B. T. Fou Senior, T. A. and J. Krohn, *Appl. Sci.*, <u>9</u> (**2019**), 2296

[6] *Renewable hydrogen production*, J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P-Ch. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans and D. Blake, *Int. J. Energy Res.*, <u>32</u> (**2008**), 379–407

[7] Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy, N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl and H. Ruland, Ind. Eng. Chem. Res., <u>60</u> (**2021**), 11855–11881

[8] *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, <u>238</u> (**1972**), 37–38

[9] Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, W. Yang, R. R. Prabhakar, J. Tan, S. D. Tilley and J. Moon, *Chem. Soc. Rev.*, <u>48</u> (**2019**), 4979–5015

[10] Advanced Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting, M. A. Marwat, M. Humayun, M. W. Afridi, H. Zhang, M. R. A. Karim, M. Ashtar, M. Usman, S. Waqar, H. Ullah, C. Wang, and W. Luo, ACS Appl. Energy Mater., <u>4</u> (**2021**), 12007–12031

[11] *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*, J. O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola, *Int. J. Hydr. Ener.*, <u>44</u> (**2019**) 15072–15086

[12] Hydrogen Storage for Mobility: A Review, E. Rivard, M. Trudeau and K. Zaghib, Materials, <u>12</u> (**2019**), 1973; <u>doi:10.3390/ma12121973</u>

[13] Hydrogen Storage in Pure and Boron-Substituted Nanoporous Carbons—Numerical and Experimental Perspective, L. Firlej, B. Kuchta, K. Walczak and C. Journet, Nanomaterials, <u>11</u> (**2021**), 2173; <u>doi.org/10.3390/nano11092173</u>

[14] Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, R. Moradi, K. M. Groth, Int. J. Hydr. Ener., <u>44</u> (**2019**), 12254-12269

[15] Encyclopaedia Britannica, https://www.britannica.com/science/photosynthesis

[16] *Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction*, D. Gust , T. A. Moore and A. L. Moore , *Acc. Chem. Res.*, <u>34</u>, **(2001)**, 40-48.

[17] Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis, M. R. Wasielewski, Chem. Rev., <u>92</u>, **(1992)**, 435-461

[18] *Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2,* J. H. Alstrum-Acevedo , M. K. Brennaman and T. J. Meyer , *Inorg. Chem.*, <u>44</u>, **(2005)**, 6802-6827

[19] Development of bioinspired artificial photosynthetic systems, S. Fukuzumi, Phys. Chem. Chem. Phys., <u>10</u>, (**2008)**, 2283-2297

[20] *Realizing artificial photosynthesis*, D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Faraday Discuss.*, <u>15</u>, **(2012)**, 9-26

[21] *Proton-Coupled Electron Transfer: The Engine of Energy Conversion and Storage*, Daniel G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, <u>144</u>, (**2022**), 1069–1081

4.1.4.2 Nowatorski pomysł - chromofor jako fotokatalizator rozszczepienia wody

Świadomość ograniczeń występujących w metodach fotoelektrochemicznych omawianych we wstępie nasunęła myśl że, inherentny dla ścieżki jonowej rozszczepienia wody czy alkoholi problem rekombinacji ładunku, nie musi występować w reakcjach fotochemicznych lub fotofizycznych w których tworzone są rodniki. W szczególności chemikom znane są cząsteczki zwane fotokwasami czy fotozasadami, których kwasowość czy zasadowość we wzbudzonym stanie elektronowym znacząco wzrasta w porównaniu do wartości obserwowanych dla stanu podstawowego [1,2]. Pirydyna czy 1,4-benzochinon są dobrze znanymi przykładami fotozasad i wiadomo jest że w rozpuszczalnikach protycznych oba związki są aktywne fotochemicznie [3-5]. Takie struktury molekularne są chromoforami o dużym potencjale pozyskiwania wodoru ścieżką rodnikową [6,7]. Można oczekiwać że dla wystarczająco silnej fotozasady X rozpuszczonej w wodzie nastąpi w stanie wzbudzonym oderwanie wodoru od cząsteczki wody w procesach opisanymi poniższymi równaniami

$X + h\nu \rightarrow X^*$	(1)
$X^* + H_2O \rightarrow XH \bullet + OH \bullet$	(2)

W procesie (2) energia hv fotonu zaabsorbowanego przez chromofor X zamienia się w energię chemiczną fotoproduktów – rodnika uwodornionego chromoforu (XH•) oraz rodnika hydroksylowego (OH•). Ponadto można oczekiwać, że uwodorniony chromofor będzie zachowywał się jak fotokwas i po absorbcji innego fotonu w stanie wzbudzonym zostanie uwolniony przechwycony wodór [7]:

$$XH\bullet + h\nu' \rightarrow X + H\bullet$$
(3)

Rodniki hydroxylowe generowane w reakcji (2) mogą rekombinować do nadtlenku wodoru $\rm H_2O_2$

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$$

 $H \bullet + H \bullet$

a atomowy wodór uzyskiwany w reakcji (3) – do wodoru molekularnego:

$$\rightarrow$$
 H₂ (5)

W ten sposób absorbcja czterech fotonów w ciągu reakcji (1) – (5) skutkowałaby utworzeniem dwóch zamknięto-powłokowych fotoproduktów H_2O_2 i H_2 oraz regeneracją chromoforu X, który byłby gotowy do pracy w następnym cyklu reakcji. Mechanizm czterofotonowego rozszczepienia wody ścieżką rodnikową stanowi alternatywę dla czteroelektronowego rozszczepienia wody ścieżką jonową realizowanego tradycyjnie w

podejściach elektrochemicznym i fotoelektrochemicznym i stał się przedmiotem szeregu teoretycznych badań twórców tej koncepcji (A.L. Sobolewski i W. Domcke) [6-8]. Poszukiwania teoretyczne obejmowały zarówno związki metaloorganiczne jak i związki heterocykliczne.



Rysunek 0. Struktura molekularna oksotytanylowej porfiryny (TiOP).

Historycznie pierwsze teoretyczne badania możliwości rozszczepienia wody z chromoforem pełniącym dwie funkcje – fotokatalizatora i "chwilowego magazynu" wodoru zostały przeprowadzone dla przedstawionej na rysunku 0 oksotytanylowej porfiryny (TiOP) [8]. Obliczenia energii i siły oscylatora stanów wzbudzonych izolowanej cząsteczki TiOP wykazały istnienie nisko położonych stanów z przeniesieniem ładunku w których ładunek jest przenoszony z pierścieni organicznego ligandu na orbital d atomu tytanu (stan LMCT, ligandto-metal charge transfer). Stany te, niewystępujące w zwykłej porfirynie, posiadają niewielki moment dipolowy rzędu 1.5 D i niewielką siłę oscylatora przejścia optycznego, o wartości poniżej 10⁻³. W kompleksie z wiązaniem wodorowym TiOP-H₂O obserwuje się znaczące obniżenie energii stanów LMCT (o 0.2 ÷ 0.3 eV) w stosunku do stanów optycznie dostępnych [8]. W konsekwencji ciemne stany CT mogą być obsadzane w wyniku relaksacji z wyżej położonych jasnych, silnie absorbujących stanów porfiryny, odpowiedzialnych za pasmo Soreta widma absorpcji tej cząsteczki. Badania powierzchni energii potencjalnej stanów LMCT kompleksu TiOP-H₂O wykazują ich fotochemiczną reaktywność i niewielką barierę procesu przeniesienia atomu wodoru z cząsteczki wody na atom tlenu grupy oksotytanylowej TiOP. W rezultacie tworzony jest wiązany wodorowo birodnik TiOPH• -OH•, który termodynamicznie może dysocjować do dwóch rodników:

$$\label{eq:constraint} \begin{split} & \text{TiPOH}\bullet-\text{OH}\bullet \to \text{TiPOH}\bullet + \text{OH}\bullet \qquad (6) \\ & \text{Energia chemiczna obu rodników ($^2.6 eV$) stanowi znaczącą część energii zaabsorbowanego fotonu (3.4 eV) [8]. Ponadto, uwodorniona cząsteczka TiOPH• może rekombinować z inną uwalniając wodór w procesie exotermicznym (w fazie gazowej 2.7 kcal/mol) [8]: \end{split}$$

a dwa rodniki hydroksylowe mogą, także w procesie exotermicznym (w fazie gazowej 42.9 kcal/mol [8]), rekombinować do nadtlenku wodoru (reakcja 4). Ponadto, rodnik TiOPH• może redukować CO₂ do kwasu mrówkowego HCOOH (exotermicznie w gazie 2.5kcal/mol) rozszerzając zakres możliwych procesów fotochemicznych i praktycznych ich zastosowań [8]. Eksploracja teoretyczna rodnika TiPOH• wykazała obecność wielu stanów dubletowych o niewielkiej sile oscylatora i energii przejścia optycznego odpowiadającej obszarowi światła widzialnego oraz stanu silnie absorbującego w UV odpowiadającemu za pasmo Soreta porfiryny. Niskoenergetyczny stan wzbudzony
$$1^2A_1$$
 posiadający charakter $\pi\sigma^*$ ma pośród innych stanów wyjątkowo niską barierę dysocjacji wiązania OH i umożliwia fotodysocjację atomu wodoru zgodnie z reakcją (3). Zatem TiOP teoretycznie (w fazie gazowej) umożliwia

realizację cyklu reakcji (1) – (5) prowadzących do fotokatalitycznego uzyskania z wody molekularnego wodoru i nadtlenku wodoru.

Literatura

[1] Acid-Base Properties of' Electronically Excited States of Organic Molecules, Adv. Phys. Org. Chem., J. F. Ireland and P. A. H. Wyatt, <u>12</u>, **(1976)**, 131-221

[2] Prototropic equilibria of electronically excited molecules. Part II. 3-, 6-, and 7-

Hydroxyquinoline, S. F. Mason, J. Philp and B. E. Smith, J. Chem. Soc. A, (1968), 3051-3056

[3] Photoactivation of H_20 by p-Benzoquinone and the Role of Mn^{III} Complexes in O_2

Evolution: Molecular Orbital Theory, M. K. Awad and A. B. Anderson, J. A. C. S., <u>111</u>, **(1989)**, 802-806

[4] *Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions.1. Spin trapping and flash photolysis electron paramagnetic resonance studies*, A. I. Ononye, A. R. McIntosh and J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, <u>90</u>, **(1986)**, 6266–6270

[5] *Reversible photolysis of pyridine in aqueous solution*, J. Joussot-Dubien, *Tetrahedron Lett.*, <u>44</u>, **(1967)**, 4389-4391

[6] *Computational investigation of the photoinduced homolytic dissociation of water in the pyridine–water complex*, Xiaojun Liu , Andrzej L. Sobolewski , Raffaele Borrelli, Wolfgang Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, <u>15</u>, **(2013)**, 5957–5966

[7] *A computational model of photocatalytic water splitting*, A.L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, <u>112</u>, **(2008)**, 7311-7313

[8] *Photoinduced water splitting with oxotitanium porphyrin: a computational study*, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, <u>14</u>, **(2012)**, 12807–12817

4.1.4.3 Doświadczalna weryfikacja nowej koncepcji rozszczepienia wody i metanolu omówienie wyników prac P1 – P5

Poniżej znajdują się krótkie przedstawienia prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne. Artykuły prezentuję w porządku chronologicznym aby lepiej ukazać kolejne zagadnienia i problemy występujące w badaniach doświadczalnych a także aby zilustrować postęp jaki uzyskiwano w zrozumieniu mechanizmu fotokatalitycznego pozyskiwania i gromadzenia wodoru z polarnych cieczy. Opisy wyników nie zawierają odnośników literaturowych, gdyż te znajdują się w treści omawianych artykułów.

4.1.4.3.1 Praca P1 – pierwszy dowód doświadczalny utlenienia wody ścieżką rodnikową

<u>Osiąqnięcie:</u> wykorzystując jako fotokatalizator oksotytanylową tetrafenyl-porfirynę uzyskano z wody rodniki hydroksylowe.

Do pierwszych prób fotokatalitycznego utlenienia wody zastosowano oksotytanylową tetrafenyl-porfirynę (TiPPO, rysunek 1) zamiast wcześniej eksplorowanej teoretycznie oksotytanylowej porfiryny (TiOP), gdyż jest ona bardziej stabilna chemicznie, tworzy z wodą wiązania wodorowe a dzięki bardziej rozbudowanej strukturze posiada główne pasmo absorpcji (Soreta) w obszarze widzialnym (rysunek 2) co umożliwia ewentualne wykorzystanie tej cząsteczki do zastosowań praktycznych.





Rysunek 1. Struktura molekularna I TiPPO. v

Rysunek 2. Znormalizowane widma absorpcji, emisji i wzbudzenia fluorescencji TiPPO i fotoprądu w wodzie.

Obliczenia wykonane metodą TD-DFT dla cząsteczki TiPPO wykazują istnienie dwóch dostępnych optycznie (siła oscylatora przejścia optycznego f > 0) stanów elektronowo wzbudzonych o charakterze $\pi\pi^*$ i dwóch "ciemnych" (f = 0) stanów z przeniesieniem ładunku z ligandu na metal (LMCT) o charakterze πd (tabela 1). Ponieważ najsilniej absorbujące pasmo B (Soreta) ma energię wzbudzenia wyższą niż stany z przeniesieniem ładunku z ligandu na metal, to stany LMCT mogą być obsadzane przy wzbudzaniu do pasma B w drodze relaksacji bezpromienistej. Wyniki teoretyczne (tabela 1) są jakościowo zgodne z wynikami doświadczalnymi (rysunek 2). Obliczenia dla kompleksu z wiązaniem wodorowym TiPPO---H₂O pokazują, że w kompleksie kolejność stanów pozostaje podobna i stany LMCT znajdują się pomiędzy "jasnymi" stanami $\pi\pi^*$. Ponadto, eksploracja powierzchni energii potencjalnej stanów LMCT wykazuje niską barierę dla procesu przeniesienia atomu wodoru i możliwość tworzenia bi-rodników w tych stanach w reakcji: TiPPO---H₂O \rightarrow TiPPOH•---HO• (schemat stanów w tabeli 1). Stąd TiPPO jest dobrym kandydatem do pełnienia roli fotokatalizatora rozszczepienia wody.

State	ΔE/eV (λ/nm)	F	
¹ π _P π* _P (Q)	2.29(546)	0.11×10^{-2}	Q
¹ π _P d _{Ti} (CT)	2.76(453)	0.0	fi abs
¹ π _P d _{Ti} (CT)	3.01(415)	0.0	
¹ π _P π* _P (B)	3.21(390)	2.13	

Tabela 1. Energie (ΔE) i siła oscylatora (f) najniższych wzbudzonych stanów elektronowych TiPPO i schemat stanów kompleksu TiPPO---H₂O uzyskane z obliczeń metodą TD-DFT.

TiPPO nie jest rozpuszczalna w wodzie dlatego w badaniach optycznych stosowano płytki kwarcowe z naparowaną warstwą molekularną o grubościach do 20 nm a dla badań fotoprądów materiał molekularny naparowano na płaskie elektrody pokryte złotem. Spodziewano się, że naświetlanie płytek z warstwą TiPPO zanurzonych w wodzie światłem o długości fali odpowiadającym pasmu B (Soreta) doprowadzi do powstania birodników które następnie będą dysocjować tworząc dwa fotoprodukty: rodnik hydroksylowy OH• i uwodornioną oksotytanylową tetra-fenyl-porfirynę TiPPOH•. Oba otwartopowłokowe układy są reaktywne i mogą tworzyć kolejne związki chemiczne, co zwiększa złożoność zagadnienia i dlatego zdecydowano się wykrywać obecność rodników hydroksylowych jako pierwsze i oczywiste produkty reakcji fotokatalitycznego rozszczepiania wody. W tym celu zastosowano znaną metodę dozymetrii chemicznej. W metodzie tej jako detektor stosuje się cząsteczki które ulegając hydroksylacji zmieniają własności optyczne, dzięki czemu obserwując zmiany widm absorpcji lub emisji można wykryć obecność w roztworze rodników hydroksylowych. W pracy zastosowano dwa "sensory" rodników hydroksylowych: (i) kwas tereftalowy (TA), który po przyłączeniu OH• konwertuje do kwasu hydroksytereftalowego (HTA) wykazującego silną fluorescencję oraz (ii) kwasu benzoesowego (BA) hydroksylowanego do fluoryzującego kwasu salicylowego (SA).

Warstwy molekularne TiPPO zanurzone w wodzie z TA (pH=11.5) lub z BA (pH=7.0) naświetlano niebieskim laserem obserwując w obu przypadkach narastanie fluorescencji form hydroksylowanych (rysunek 3). W ten sposób uzyskano dowód doświadczalny na generowanie rodników w wodzie alkalicznej i neutralnej oraz pośrednio - na reakcję fotokatalitycznego rozszczepienia wody:



Rysunek 3. Narastanie fluorescencji HTA (widma po lewej) i SA (po prawej) przy naświetlaniu laserem 445 nm płytek z TiPPO w wodzie alkalicznej z kwasem TA i czystej z kwasem BA.

Naświetlania chromoforu w kuwetach o małej objętości umożliwiły wyznaczenie wydajności kwantowych reakcji fotochemicznej, które jak okazało się są niewielkie, rzędu kilku promili (tabela 2).

Tabela 2. Wydajność kwalitowa i stala szybkości narastalna koncentracji mrza							
Initial TA concentration [M]	Laser power [mW] Efficiency		HTA build-up rate [M/s]				
4.78×10^{-4}	30	3.07×10^{-3}	7.08×10^{-7}				
4.78×10^{-4}	50	4.11×10^{-3}	1.56×10^{-6}				
$4.70*10^{-4}$	50	4.33×10^{-3}	1.66×10^{-6}				
$4.78*10^{-4}$	70	5.32×10^{-3}	2.60×10^{-6}				

Tahela 2 🕚	Wvda	iność	kwantowa	i stała	szyhkości	narastania	koncentrac	іі нта
I abela Z.	vvyua	liosc	KWantowa	i Stala	SZYDKUSCI	IIdidStallid	KUIICEIILIAC	јппа

Oprócz fotokatalitycznego generowania rodników zaobserwowano fotoindukowane generowanie ładunków elektrycznych a widmo wzbudzenia fotoprądu w wodzie jest podobne do widma wzbudzenia fluorescencji (rysunek 2) sugerując, że tworzenie jonów związane jest z obsadzaniem stanów wzbudzonych kompleksu cząsteczek chromoforu i wody

połączonych wiązaniem wodorowym, a naświetlanie cząsteczek TiPPO w wodzie prowadzi także do fotoreakcji jonowej opisanej równaniem

TiPPO* + H₂O → TiPPOH⁺ + OH⁻ (3) Pomiary natężenia prądu elektrycznego w obwodzie zamkniętym, napięcia uzyskiwanego w obwodzie otwartym i wydajności procesu generowania jonów są przedstawione w tabeli 3. Wyraźnie widać, że niewielki efekt fotowoltaiczny charakteryzuje się bardzo niską wydajnością. Porównanie jej z wydajnościami generowania rodników pokazuje że ścieżka rodnikowa opisana równaniem (2) jest o trzy rzędy wielkości wydajniejsza od ścieżki jonowej opisanej równaniem (3). Wynik ten wspiera koncepcję fotokatalitycznego rozszczepiania wody ścieżką rodnikową i wskazuje na trafność obliczeń teoretycznych przeprowadzonych dla reakcji zachodzących w stanach wzbudzonych kompleksu z wiązaniem wodorowym chromoforu z wodą.

Wavelength [nm]	V _{oc} [V]	Ι _{sc} [μΑ]	Efficiency
445	0.26	0.1	4.6×10^{-6}
570	0.24	0.11	2.4 × 10 ⁻⁶

Tabela 3. Paramety ścieżki jonowej TiPPO w wodzie.

Zauważono także, że kilkugodzinne naświetlanie warstwy molekularnej w wodzie prowadzi do całkowitej degradacji tej warstwy. Prawdopodobną przyczyną fotodegradacji chromoforu jest atak rodników hydroksylowych na rozbudowaną strukturę molekularną TiPPO. Obserwacja ta wskazuje na słaby punkt metody rodnikowej rozszczepiania wody i możliwe ograniczenia zastosowania chromoforu w czasie.

Indywidualny wkład autorów:

O. Morawski (55%) – określenie koncepcji badań i zakresu prac doświadczalnych, pomiary widm optycznych i przebiegów elektrycznych, opracowanie wyników, tekst artykułu

K. Izdebska (5%) – obsługa napylarki, nanoszenie warstw molekularnych na podłoża

E. Karpiuk (5%) – wykonanie części pomiarów optycznych (widma fluorescencji HTA)

J. Nowacki (5%)– synteza materiału molekularnego (TiPPO)

A. Suchocki (5%) – udostępnienie napylarki, dyskusje o pracy

A. L. Sobolewski (25%) – zaproponowanie tematu, obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi, opis wyników teoretycznych, redagowanie tekstu artykułu

4.1.4.3.2 Praca P2 – potwierdzenie mechanizmu fotokatalitycznego utlenienia wody

<u>Osiąqnięcie:</u> wykazano, że fotokatalityczne utlenienie wody wymaga obsadzenia stanów z przeniesieniem ładunku LMCT potwierdzając tym samym wskazywaną przez teorię ich reaktywność

W badaniach zastosowano jako katalizator oxotytanylową ftalocjaninę (TiOPc, rysunek 4). Cząsteczka jest otrzymywana w prosty sposób, jest dostępna komercyjne i jest szeroko stosowana w tonerach dla drukarek laserowych. Posiada ona silne pasmo absorpcji (Q) w obszarze czerwonym i bliskiej podczerwieni oraz pasmo absorpcyjne Soreta (B) w bliskim ultrafiolecie (rysunek 5). Obecność intensywnego pasma absorpcji w bliskiej podczerwieni i obszarze czerwonym stwarza potencjalnie możliwość wykorzystania znacznej części widma promieniowania Słońca do fotokatalizy.





Rysunek 4. Struktura molekularna TiOPc.

Rysunek 5. Widma absorpcji i fluorescencji TiOPc na kwarcu oraz wzbudzenia fotoprądu w wodzie.

Obliczenia przeprowadzone metodami chemii kwantowej wskazują na podobieństwo kolejności wzbudzonych stanów elektronowych TiOPc i TiPPO. W oxotytanylowej ftalocjanine najniższy singlet (1¹E) ma charakter $\pi\pi^*$ i dużą silę oscylatora, nad nim znajduje się ciemny stan LMCT (πd_{τ_i}) i znacząco wyżej kolejny stan $\pi \pi^*$ także o zerowej sile oscylatora (tabela 4). Dopiero o 1.64 eV nad S₁ (który jest widoczny w paśmie absorpcji jako pasmo Q) znajduje się silnie absorbujący stan o charakterze $\pi\pi^*$, który odpowiada za pasmo B (Soreta) widma absorpcji identyfikowane w bliskim UV (rysunek 5). Takie położenie stanów elektronowych odróżnia TiOPc od TiPPO - w TiOPc różnica energii pomiędzy najniższym singletem a kolejnym stanem absorbującym S_n (2¹E) jest znacznie większa niż w TiPPO, większa jest także różnica pomiędzy absorbującym S_n a stanem LMCT, wynosząca w obu cząsteczkach odpowiednio 1.3 i 0.5 eV (por. tabele 1 i 4). Oznacza to, że jeśli w wyniku relaksacji bezpromienistej ze wzbudzonego optycznie stanu S_n (2¹E) obsadzany jest stan LMCT to ma on większy nadmiar energii oscylacyjnej. Obliczenia dla kompleksu TiOPc---H₂O wykazują że kolejność i odległości energetyczne stanów nie ulegają znaczącym zmianom a proces przeniesienia atomu wodoru z wody na atom tlenu grupy tytanylowej jest exotermiczny (rysunek 6). Natomiast w najniższym energetycznie stanie $S_1(\pi\pi^*)$ (1¹E) proces ten jest endotermiczny (rysunek 6).



State	∆E\eV	f
1ππ*	2.02	0.75
$^{1}\pi d_{Ti}$	2.36	0.0
1ππ*	3.27	0.0
1 ππ*	3.58	0.20
1ππ*	3.66	0.90



Rysunek 6. Schemat stanów kompleksu TiOPc---H₂O uzyskanych z obliczeń metodą TD-DFT.

TiOPc rozpuszcza się w wodzie bardzo słabo i dla pomiarów optycznych została napylona na płytki kwarcowe a dla pomiarów prądowych – na złote elektrody. Podobnie jak dla TiPPO do detekcji rodników hydroksylowych została zastosowana metoda dozymetrii chemicznej z kwasem tereftalowym i benzoesowym jako wymiataczem rodników (*radicals scavenger*) i fluoryzującą sondą rodników OH•. Występowanie (zaistnienie) reakcji fotokatalitycznej

$$TiOPc * + H_2O \rightarrow TiOPcH \bullet + OH \bullet$$
 (4)

sprawdzono zarówno przy wzbudzeniu optycznym do najniższego singletu S₁ (pasmo Q widma absorpcji) jak i do wysokiego singletu S_n (pasmo B – Soreta). Okazało się, że proces (4) zachodzi tylko przy wzbudzaniu wysokoenergetycznym (rysunek 7). (Szczątkowe narastanie luminescencji HTA widoczne na rysunku 7b pochodzi od wzbudzenia roztworu wodnego światłem 315 nm stosowanego do wzbudzenia HTA. Jest ono także absorbowane przez wysokie stany singletowe TiOPc, z których mogą byś obsadzane reaktywne stany LMCT.) Wynik ten potwierdza model teoretyczny, który przewiduje, że stanem reaktywnym jest stan LMCT i aby reakcja fotokatalitycznego rozszczepienia wody zaszła musi być on obsadzony. Jest to możliwe tylko ze stanu położonego wyżej – S_n. Stan LMCT(π d_{Ti}) nie może być termicznie obsadzony przez wzbudzanie S₁ gdyż leży on o 0.34 eV niżej niż stan LMCT a w temperaturze pokojowej kT = 0.026 eV << 0.34 eV. Sprawdzono, że przy wzbudzeniu do pasma Soreta proces (4) zachodzi także w neutralnej wodzie o pH = 7.0, stąd "strojenie" pH, które jest stosowane w metodach fotoelektrochemicznych, nie ma wpływu na jego przebieg.



Rysunek 7. Narastanie fluorescencji HTA w wyniku naświetlania warstwy molekularnej TiOPc w alkalicznej wodzie (pH = 11.5): (a) w paśmie B (Soreta) i (b) w paśmie Q. Widma fluorescencji HTA uzyskano wzbudzając roztwór wodny światłem o długości 315 nm.

Badania kinetyk konwersji kwasu TA do formy hydroksylowanej HTA (rysunek 8) umożliwiły wyznaczenie stałych szybkości reakcji i wydajności procesu (tabela 5). Wydajności fotokatalitycznego generowania rodników hydroksylowych przez TiOPc są wyższe niż wartości uzyskane dla TiPPO. Wyższa wydajność procesu w TiOPc jest łączona z dużym nadmiarem energii reaktywnego stanu LMCT uzyskiwanym w tej cząsteczce dzięki większej separacji energetycznej pomiędzy stanami: absorbującym S_n($\pi\pi^*$) i reaktywnym LMCT(π d_{Ti}).



Tabela 5. Wydajność i stała szybkości procesu hydroksylacji TA → HTA.

Light	Efficiency	HTA build-up
power		rate [M/s]
[mW]		
4.51	0.16	$1.8 imes10^{-6}$
8.61	0.14	$2.0 imes 10^{-6}$
10.23	0.13	2.1×10^{-6}

Rysunek 8. Narastanie natężenia fluorescencji HTA w funkcji czasu wzbudzania TiOPc światłem λ = 315 nm i mocy 8.61 mW. Wstawka ilustruje liniową zależność stałej szybkości procesu od mocy lasera oświetlającego płytkę z warstwą TiOPc.

Dla TiOPc w wodzie obserwuje się słaby efekt fotowoltaiczny a widmo wzbudzenia fotoprądu jest podobne do widma absorpcji (rysunek 5). Pomiary czasowe przebiegów elektrycznych dla naprzemiennych cykli naświeltania /ciemności chromoforu pokazują generowanie i wolną rekombinację ładunków elektrycznych w wodzie (rysunek 9). Uzyskiwane są jednak bardzo niskie natężenia prądu a także wydajności tego procesu (tabela 6) co oznacza że ścieżka jonowa jest praktycznie nieistotna.



Rysunek 9. Narastanie i opadanie napięcia w (krótkich) cyklach oświetlania i (długich) cyklach przesłaniania warstwy molekularnej TiOPc w wodzie.

Tabela 6. Paramety fotowoltaiczne TiOPc w wodzie.

λ _{exc} [nm]	power [mW]	V _{oc} [V]	I _{sc} [µA]	efficiency
405	75	0.12	0.06	3×10^{-6}
660	66	0.12	0.05	1.5×10^{-6}
730	75	0.11	0.02	4.6×10^{-7}
800	264	0.11	0.02	1.5×10^{-7}

Podobnie jak dla TiPPO zauważono, że kilkugodzinne naświetlanie warstwy molekularnej TiOPc w wodzie wiedzie do jej znaczącej degradacji i powiązano to z obecnością rodników hydroksylowych wytwarzanych w procesie fotokatalitycznym.

Indywidualny wkład autorów:

O. Morawski (55%) – określenie koncepcji badań i zakresu prac doświadczalnych, pomiary widm optycznych i przebiegów elektrycznych, opracowanie wyników, tekst artykułu K. Izdebska (5%) – obsługa napylarki, nanoszenie warstw molekularnych na podłoża

E. Karpiuk (5%) – wykonanie części pomiarów optycznych (widma fluorescencji HTA)

Y. Zhydachevskyy (10%) – obsługa spektrofluorymetru Fluorolog-3

A. Suchocki (5%) – udostępnienie napylarki i spektrofluormetru, dyskusje o pracy

A. L. Sobolewski (20%) – obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi, edycja teoretycznej części tekstu artykułu.

4.1.4.3.3 Poszukiwania nowych chromoforów – badania nieopublikowane

Detekcja rodników hydroksylowych wytwarzanych fotokatalitycznie w wodzie przez TiPPO i TiOPc była połowicznym sukcesem gdyż nie uzyskano detekcji uwodornionego chromoforu w szczególności nie obserwowano zmian w ich widmie absorpcji. Wynikało to z zastosowania w badaniach molekularnych warstw nierozpuszczalnych w wodzie cząsteczek TiPPO i TiOPc, które są aktywne fotokatalitycznie tylko na swej powierzchni, przez co silna absorbcja całej warstwy może maskować słabą absorpcję uwodornionych cząsteczek znajdujących się tylko na jej powierzchni. Dlatego rozpoczęto prace badawcze nad szeregiem cząsteczek organicznych rozpuszczalnych w wodzie, jak na przykład błękit metylenowy czy akrydyna orange absorbujących światło w zakresie widzialnym, dla których wstępne obliczenia teoretyczne wskazywały, że mogłyby umożliwiać fotokatalityczne rozszczepianie wody. Badania doświadczalne generalnie nie potwierdziły przewidywań teoretycznych dla tych struktur.

Drugim rozważanym problemem była fotodegradacja zastosowanych chromoforów w reakcji z wytwarzanymi w procesie rozszczepienia wody rodnikami hydroksylowymi. Zjawisko to związane jest z wysokim potencjałem redoks rodnika hydroksylowego, 2.8 V, który jest jednym z najwyższych w przyrodzie. Wyższą wartość potencjału ma tylko cząsteczkowy fluor (F_2), 3,03 V, a ogólnie znane aktywne utleniacze jak ozon (O_3), nadtlenek wodoru (H_2O_2) czy chlor (Cl_2) mają wartości potencjału niższe – odpowiednio 2,07, 1,78 i 1,36 V. Stąd bardzo wysoka reaktywność rodników OH• i szybka hydroksylacja chromoforu prowadząca do jego znaczącej degradacji. W tym aspekcie alkohole stanowią alternatywę dla wody: są także protyczne i tak jak woda tworzą z azaaromatycznymi cząsteczkami wiązania wodorowe. Ich rodniki posiadają jednak niższe potencjały, np. dla metoxy ($CH_3O•$) i etoxy ($C_2H_5O•$) wynosi on odpowiednio 0,73 i 0,69 V, przez co można spodziewać się, że będą w mniejszym stopniu lub wolniej wpływały na degradację cząsteczki fotokatalizatora. Ponadto, cząsteczki organiczne przeważnie lepiej rozpuszczają się w alkoholach niż w wodzie tworząc roztwory umożliwiające stosowanie różnych technik doświadczalnych.

4.1.4.3.4 Praca P3 – HATN – chromofor o cechach pożądanych do fotokatalizy

<u>Osiąqnięcie:</u> wyjaśnienie fotofizyki cząsteczki hexaazatrinaftylenu (hexaazatrinaphthylene, HATN) w rozpuszczalnikach, stwierdzenie wpływu agregacji na fotofizykę i dostrzeżenie procesu fotochemicznego zachodzącego w metanolu

Badania fotofizyki cząsteczki hexaazatrinaftylenu (HATN, rysunek 10) zostały podjęte ze względu na jej ciekawe własności – rozbudowaną strukturę potencjalnie oferującą absorbcję w bliskim UV lub nawet w obszarze widzialnym widma oraz obecność sześciu azotów w pierścieniach mogących zapewnić jej cechy silnej foto-zasady. W literaturze znaleziono szereg prac w których proponowano wykorzystanie pochodnych HATNu, w m.in. bateriach litowo-jonowych, jako cząsteczek umożliwiających tworzenie magazynów energii o dużej gęstości gromadzenia elektronów.



Rysunek 10. Struktura molekularna hexaazatrinaftylenu.

Obliczenia wykonane metodami chemii kwantowej wykonane metodą ADC(2)/cc-pVDZ dla geometrii stanu podstawowego cząsteczki zoptymalizowanej metodą MP2/cc-pVDZ wykazały, że najniższy wzbudzony stan singletowy ma charakter n π^* (tabela 7). Nieco powyżej znajdują się dostępne optycznie stany o charakterze $\pi\pi^*$. Biorąc pod uwagę fakt, że metoda ADC(2) zawyża energie stanów o około 0.4 eV, można oczekiwać absorbcji występującej blisko granicy widzialnej części widma elektromagnetycznego. Obliczenia ujawniają także degenerację wzbudzonych stanów elektronowych związaną z symetrią C₃ cząsteczki.

Tabela 7. Energia absorpcji (∆E), siła
oscylatora (f) i moment dipolowy (μ),
najniższych stanów wzbudzonych HATN.

State	ΔE/eV	f	μ/D
S ₀	0.0	-	0.0
³ ππ*	2.80	-	0.0
³ ππ*	2.98	-	1.24
³ пп*	2.98	-	-1.24
³ nπ*	2.99	-	-0.51
³ nπ*	2.99	-	0.51
³ nπ*	3.08	-	0.0
¹ nπ*	3.41	0.0	-0.63
¹ nπ*	3.41	0.0	0.63
¹ nπ*	3.50	0.0	0.0
¹ ππ*	3.70	0.0	0.0
¹ ππ*	3.71	0.211	0.97
¹ ππ*	3.71	0.211	-0.97
¹ ππ*	3.94	0.0	0.0
¹ ππ*	4.14	0.057	4.18
¹ ππ*	4.14	0.057	-4.18
¹ ππ*	4.45	0.0	0.0
¹ ππ*	4.58	1.621	3.76
¹ ππ*	4.58	1.621	-3.76



Rysunek 11. Schemat Jabłońskiego i fotofizyki HATNu. Stany adiabatyczne (zoptymalizowane) zaznaczone są linią ciągłą. Linią przerywaną zaznaczono energie stanów uzyskane w geometrii stanów zoptymalizowanych. Strzałki ciągłe i przerywane oznaczają odpowiednio przejścia promieniste i bezpromieniste. Multipletowość i charakter stanów jest wyrażona kolorem. Liczby określają względną energię w elektronwoltach.

Poniżej stanów singletowych znajdują się stany trypletowe o charakterze n π^* oraz $\pi\pi^*$. Dlatego należy spodziewać się wydajnego obsadzania trypletów w kanałach przejścia międzysystemowego ${}^{1}\pi\pi^* \rightarrow {}^{3}n\pi^*$ oraz ${}^{1}n\pi^* \rightarrow {}^{3}\pi\pi^*$, jak to ilustruje rysunek 11, a w konsekwencji słabej fluorescencji S₁(n π^*) \rightarrow S₀. Dane doświadczalne potwierdzają te przewidywania – widmo absorpcji rozpoczyna się już w obszarze widzialnym (rysunek 12) a widma fluorescencji są bardzo niskiej intensywności (rysunek 13). Nieznaczny solwatochromizm widm potwierdza niewielkie zmiany momentu dipolowego stanów elektronowych.



Rysunek 12. Widma absorpcji HATN w kilku rozpuszczalnikach oraz siła oscylatora przejść optycznych (f). Energia przejść obniżona o 0.4 eV.



Rysunek 13. Widma fluorescencji HATN w kilku rozpuszczalnikach.

Tabela 8. Wydajność kwantowa fluorescencji Φ_F , wydajność formowania trypletów Φ_T , czas zaniku fluorescencji τ_F , oraz stałe szybkości przejść: promienistego k_r, międzysystemowego k_{isc} i bezpromienistego k_n, HATN w rozpuszczalnikach w T=298 K.

Solvent	Φ_{F}	Φ_{T}	τ_{F}	k _r	k _{isc}	$\Phi_{\sf nr}$	k _{nr}
	×10 ⁻⁴	×1	ps	10′ s ⁻¹	10 ⁹ s ⁻¹	×1	10 ⁹ s ⁻¹
Toluene	4.8	0.32	77	0.62	4.2	0.68	8.8
DCM	7.3	0.41	50	1.46	8.2	0.59	11.8
Methanol	2.6	0.21	15	1.85	15.0	0.79	56.4

Niskie wartości wydajności kwantowe fluorescencji i czasy zaniku emisji rzędu dziesiątek pikosekund (tabela 8), są typowe dla cząsteczek heterocyklicznych z najniższym wzbudzonym stanem singletowym o charakterze $n\pi^*$ i wiążą się z dużą wydajnością przejścia międzysystemowego do stanów trypletowego, które jest także obserwowane dla HATNu (tabela 8, Φ_T , k_{isc}). Dominującym kanałem relaksacji w temperaturze pokojowej jest jednak wewnętrzna konwersja (k_{nr}). W temperaturach kriogenicznych jest ona spowalniana i w T = 5 K widmo emisji HATN zdominowane jest przez fosforescencję której natężenie jest wielokrotnie wyższe niż fluorescencji. Podsumowując fotofizyka monomeru HATN jest stosunkowo prosta a wyniki obliczeń teoretycznych i badań doświadczalnych spójnie wskazują na charakter $n\pi^*$ najniższego wzbudzonego stanu singletowego. Ponadto w metanolu obserwowany jest znaczący wzrost stałej szybkości przejść bezpromienistych co może oznaczać istnienie innego niż wewnętrzna konwersja kanału relaksacji wzbudzenia optycznego. Kanał fotochemiczny jest dobrym kandydatem do takiej ścieżki dezaktywacji.

Rozbudowana i płaska struktura molekularna HATN ułatwia formowanie agregatów. Tworzenie dimerów zachodzi już przy niskich stężeniach chromoforu, rzędu dziesiątek mikromoli na litr (rysunek 14). Po długofalowej stronie widma emisji tworzy się nowe pasmo odpowiadające fluorescencji dimerów i wyższych agregatów. Zmiany w widmie absorpcji są mniejsze, co wskazuje na formowanie agregatów typu H w których przejście optyczne jest dozwolone tylko do wyższego stanu agregatu a stan dolny jest optycznie ciemny. Długi czas zaniku fluorescencji dimeru (2.3 ns w dichlorometanie) potwierdza to przypuszczenie. W proszku i obu uzyskanych strukturach krystalicznych czasy zaniku fluorescencji są jeszcze dłuższe a widma bardziej przesunięte ku czerwieni dostarczając kolejnego uzasadnienia naturze stanów i oddziaływań w agregatach HATNu.



Rysunek 14. Widma fluorescencji HATN w DCM przy różnych stężeniach chromoforu.

Indywidualny wkład autorów:

Olaf Morawski (60%) – określenie koncepcji badań i zakresu prac doświadczalnych, pomiary widm optycznych i kinetyk dla wszystkich faz (ciecze, proszek, struktury krystaliczne), opracowanie wyników, napisanie tekstu artykułu

Jerzy Karpiuk (10%) – wykonanie pomiarów mikrosekundowej absorpcji przejściowej HATN w rozpuszczalnikach, wyznaczenie wydajności formowania trypletów i czasów zaniku stanów trypletowych w temperaturze pokojowej oraz redagowanie tekstu artykułu

Paweł Gawryś (10%) – synteza materiału molekularnego (HATN)

Andrzej L. Sobolewski (20%) – obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi, redagowanie tekstu artykułu

4.1.4.3.5 Praca P4 – detekcja uwodornionego chromoforu

<u>Osiągnięcie</u>: uzyskanie jednoznacznych doświadczalnych dowodów potwierdzających proces fotochemicznego magazynowania wodoru na cząsteczce hexaazatrinaftylenu

W pracy **P3** wykazano, że najniższy wzbudzony stan singletowy HATN ma charakter $n\pi^*$ i może być obsadzony w drodze relaksacji z wyżej położonych stanów $\pi\pi^*$ absorbujących światło widzialne, oraz że w metanolu zachodzi reakcja fotochemiczna. Praca **P4** zawiera wyniki szeregu badań metodami optycznymi, elektronowego rezonansu paramagnetycznego

(EPR), jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) i spektroskopii masowej (MS) HATNu w metanolu przeprowadzonych w celu wyjaśnienia mechanizmu i identyfikacji produktów tej reakcji.



Rysunek 15. Roztwór HATN w metanolu naświetlany laserem 405nm zabarwia się na niebiesko.

Naświetlanie kuwety z odgazowanym roztworem HATN w metanolu laserem o długości fali 405 nm i mocy rzędu miliwatów prowadzi do zabarwienia roztworu na niebiesko (rysunek 15). W warunkach beztlenowych zabarwienie może utrzymywać się nawet miesiącami. Porównanie widm absorpcji przed i po naświetlaniu pokazuje, że w jego trakcie powstają nowe pasma z maksimum przy 1,78 i 3,9 eV, natomiast absorbancja widma HATNu maleje (rysunek 16a). Różnica pomiędzy tymi widmami (rysunek 16b) reprezentuje widmo fotoproduktów powstających w wyniku naświetlania roztworu. Jest ono podobne do widma absorpcji podwójnie uwodornionego HATNu (HATN-2H) uzyskanego w obliczeniach przeprowadzonych różnymi metodami (rysunek 17), co sugeruje że taki zamkniętopowłokowy układ molekularny jest produktem końcowym reakcji fotochemicznej HATNu w metanolu.



Rysunek 16. (a) Widma absorpcji przed i po 15 minutach naświetlania HATN w metanolu laserem 405 nm, (b) różnica pomiędzy widmami "przed i po" naświetlaniu.



Rysunek 17. Widmo absorpcji podwójnie uwodornionego HATN uzyskane różnymi metodami: TD-DFT (czarne), ADC(2) (czerwone), CC2 (zielone) i SCS-CC2 (niebieskie), uzyskane z dyskretnych widm teoretycznych poprzez splot z krzywą Gaussa o szerokości 0.25 eV.

Teoretyczna eksploracja związanego wodorowo kompleksu HATNu z cząsteczką metanolu wykazuje, że najniższy wzbudzony stan singletowy ma charakter $n\pi^*$ i jest stanem z przeniesieniem ładunku (CT). Wyraźnie wskazują na to orbitale przejścia naturalnego (Natural Transition Orbitals, NTOs, tabela 9), z których widać że w stanie CT($n\pi$) gęstość elektronowa jest przenoszona z orbitalu *n* atomu azotu i metanolu na pierścienie HATNu, natomiast w stanie LE($\pi\pi$) następuje zmiana rozkładu gęstości elektronowej jedyne na pierścieniach HATNu. Stąd można spodziewać się, że w stanie CT za elektronem podąży proton z grupy hydroksylowej metanolu. Rysunek 18 przedstawiający profil energetyczny stanów w funkcji długości wiązania OH ilustruje, że takie przypuszczenie jest prawdopodobne a proces może zajść w stanie CT($n\pi$), gdyż energia tego stanu maleje wraz ze wzrostem długości wiązania O-H w



State	hole	electron
LE(ππ*)		
CT(nπ*)	the former of the second secon	



Rysunek 18. Energia w funkcji odległości OH obliczona dla stanów elektronowych kompleksu HATN-HOCH₃: ${}^{1}\pi\pi^{*}$ - niebieskie kwadraty, ${}^{1}n\pi^{*}$ zielone romby, ${}^{3}\pi\pi^{*}$ - fioletowe trójkąty, ${}^{3}n\pi^{*}$ czerwone trójkąty. Energia stanu S₀ policzona na zoptymalizowanej geometrii danego stanu wzbudzonego, jak wskazuje kolor, jest oznaczona kółkami. metanolu. W rezultacie możemy mówić o sprzężonym przeniesieniu elektronu i protonu (PCET) z metanolu na atom azotu cząsteczki HATN. Pomiary zaniku fluorescencji w metanoluh₄ i w deuterowanym metanolu-d₄ (rysunek 19) ukazują wydłużenie czasu życia stanu wzbudzonego z $\tau_{\rm F}({\rm H}) = 18$ ps do $\tau_{\rm F}({\rm D}) = 28$ ps, potwierdzając tym samym, że w stanie wzbudzonym kompleksu zachodzi przeniesienie atomu wodoru. Ponieważ rozpuszczalnikach nie-protycznych, np. w toluenie, PCET nie zachodzi i $1/\tau_F = k_r + k_{nr} + k_{isc}$, to z czasów zaniku w metanolu, $1/\tau_F = k_r + k_{nr} + k_{isc} + k_{PCET}$, można obliczyć stałe szybkości przeniesienia atomu wodoru w zwykłym i deuterowanym metanolu: $k_{PCET}(H) = 4.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ i}$ $k_{PCET}(D) = 2.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Otrzymane wartości są typowe dla tego procesu i dowodza że proces uwodornienia HATNu zachodzi w najniższym energetycznie wzbudzonym stanie kompleksu HATN-metanol i są jednoznacznym singletowym potwierdzeniem doświadczalnym modelu teoretycznego.



Rysunek 19. Krzywe zaniku fluorescencji obserwowane przy 428 nm (czarne), impulsy wzbudzające 388.5 nm (niebieskie) i krzywa zaniku fluorescencji uzyskana z program dekonwolucji (czerwone) HATN w **CH₃OH** (a) i **CD₃OD** (b). Przebiegi rejestrowane z rozdzielczością 814 fs na kanał. Obecność drugiej składowej zaniku o niewielkiej amplitudzie (1%) w deuterowanym metanolu może być przypisana emisji z dimerów HATN.

W wyniku fotokatalitycznego uwodornienia HATNu w metanolu (5)

HATN +
$$hv$$
 + $CH_3OH \rightarrow HATNH \bullet + CH_3O \bullet$

powstają dwa rodniki: metoksylowy i uwodorniony HATNH•. Potwierdzenie generowania rodników uzyskano w pomiarach EPR roztworu HANTu w metanolu przed i po naświetlaniu (rysunek 20). Słaby sygnał EPR wskazuje na niskie stężenie rodników i efektywny proces ich rekombinacji. Rzeczywiście, widma fluorescencji przedstawione na rysunku 21 dowodzą, że w czasie naświetlania roztworów zachodzi proces metoksylacji HATNu i kumaryny.

(5)



Rysunek 20. Widma EPR HATNu w metanolu przed (czerwona) i po (niebieska linia) naświetlaniu laserem 405 nm. Widma rejestrowane w T=100 K, naświetlanie przeprowadzono w temperaturze 20°C.



Rysunek 21. Widma fluorescencji roztworu HATN w metanolu naświetlanego laserem 405nm rejestrowane w odstępach 10 minutowych (a), oraz roztworu HATN z 0.1 mM kumaryny in metanol (b). Wzbudzenie przy 340 nm. Legenda w (a) określa czas naświetlania w minutach i barwę linii, wstawka w (b) ilustruje natężenia całkowite widm fluorescencji HATN (czerwone) i HATN z 0.1 mM kumaryny (niebieskie kwadraty) w funkcji czasu naświetlania. Wąskie pasmo przy 392 nm jest linią rozproszenia Ramana metanolu.

Widmo ¹H NMR ukazuje, że w czasie naświetlania HATNu w metanolu światłem fioletowym zmniejsza się natężenie pasm chromoforu a równolegle pojawiają się i narastają nowe pasma. Oznacza to stężenie substratów (HATN) maleje a stężenie fotoproduktów rośnie z czasem naświetlania (rysunek 22). Szerokość pasm fotoproduktów uniemożliwia analizę ich struktury molekularnej a do analizy nowopowstałych struktur wymagana jest jeszcze inna technika doświadczalna.



Rysunek 22. Widma ¹H NMR roztworu HATNu deuterowanym metanolu (CD_3OD) (a) przed naświetlaniem, (b) po 5 minutach i (c) po 10 minutach naświetlania laserem 405 nm. Skala (a) jest inna niż (b) and (c). Czerwone krzywe przedstawiają natężenia integralne pasm.

W celu identyfikacji fotoproduktów zastosowano wysokorozdzielczą spektroskopię masową (HR MS) zapewniając w czasie pomiaru warunki beztlenowe. Porównanie widma masowego uzyskanego przed naświetlaniem (rysunek 23) z widmem po naświetlaniu (rysunek 24) ilustruje, że zdecydowana większość cząsteczek HATN obserwowana na linii 407.1 konwertuje do podwójnie uwodornionego HATNH₂ z linii 409.12.





Rysunek 24. Widmo masowe z linią HATNH₂ z jonem sodu dla $m/z = 409.12 [(HATN+2H)+Na]^+$.



Rysunek 25. Struktury molekularne głównych fotoproduktów HATNu proponowane w oparciu o wyniki spektroskopii masowej. Pozycje grup nie są jednoznaczne.

Wraz z podwójnie uwodornioną cząsteczką HATN obserwowane są jej metoksylowane i metylowane struktury (rysunek 25), co potwierdza atak rodników metoksylowych na ten chromofor. Przy dłuższych naświetleniach występują także struktury podwójnie uwodornione i metoksylowane. Jest to dobra wiadomość – reakcja z rodnikiem nie musi oznaczać utraty atomu wodoru lub alternatywnie - metoksylacja nie niszczy własności fotokatalitycznych chromoforu. Zatem HATN może pełnić funkcję fotokatalizatora i magazynu wodoru pomimo reakcji z rodnikami.

Oprócz podwójnie uwodornionych monomerów HATNu (HATNH₂), w widmach masowych dostrzeżono także uwodornione dimery (HATN₂H₂ i HATN₂H₄) oraz trimery (HATN₃H₂, HATN₃H₄ i HATN₃H₆). Wynik ten pokazuje, że możliwy jest magazyn wodoru o dużej gęstości. Nie obserwowano natomiast struktur HATN uwodornionych więcej niż dwa razy, na co początkowo liczono wybierając do badań strukturę z sześcioma atomami azotu.

Uwolnienie wodorów z chromoforu uzyskuje się poprzez reakcję z tlenem. Zachodzi wtedy proces utlenienia $HATNH_2$ w reakcji

(6)

 $HATNH_2 + HATNH_2 + O_2 \rightarrow 2HATN + 2H_2O$

która przebiega spontanicznie i, jak wykazują obliczenia przeprowadzone metodą D3-DFT/B3-LYP/cc-pVDZ, jest exotermiczna - jej entalpia wynosi $\Delta E = -70.4$ kcal/mol (3.05 eV) co daje -17.5 kcal/mol (0.76 eV) na atom wodoru. Reakcja (6) dowodzi, że podwójnie uwodorniony HATN jest cząsteczką magazynującą energię chemiczną, która potencjalnie może być uwolniona poprzez zastosowanie odpowiednio dobranego katalizatora lub wykorzystana w odpowiednim ogniwie paliwowym. W warunkach beztlenowych energia ta może być przechowywana długoterminowo, sprawdzono że nawet powyżej jednego roku.

Indywidualny wkład autorów:

Olaf Morawski (65%) – określenie zakresu prac doświadczalnych, koordynacja (poza IF PAN) i prowadzenie badań, pomiary widm optycznych i kinetyk fluorescencji, opracowanie wyników, napisanie tekstu artykułu

Paweł Gawryś (10%) – synteza materiału molekularnego (HATN), pomiary woltamperometrii cyklicznej.

Jarosław Sadło (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej) (10%) – pomiary widm EPR

Andrzej L. Sobolewski (15%) – obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi, redagowanie tekstu artykułu

Pomiary widm NMR i HRMS zostały wykonane jako usługa płatna realizowana przy udziale i pod nadzorem OM na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (NMR) i w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie (HRMS). Widma EPR uzyskał Jarosław Sadło z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie przy wsparciu OM.

<u>Nagrody</u>

Artykuł został wyróżniony:

- 1. Wewnętrzną okładką (*Cover Feature*): <u>DOI: 10.1002/cphc.202200316</u>
- Notatką na stronie interetowej Chemistry Views (jest to internetowy magazyn wiadomości naukowych *Chemistry Europe*, organizacji skupiającej 16 Europejskich narodowych towarzystw chemicznych): <u>https://www.chemistryviews.org/hydrogen-storage-with-hexaazatrinaphthylene/</u>
- 3. Wzmianką na Twitterze (obecnie X): https://twitter.com/ChemistryViews/status/1519144691131846656

4.1.4.3.6 Praca P5 – fotokatalityczne uwodornianie aza-arenów

<u>Osiąqnięcie</u>: doświadczalne potwierdzenie możliwości fotochemicznego gromadzenia wodoru na pochodnych chinoksaliny oraz powiązanie struktury chromoforu z jego stabilnością i przydatnością do pozyskiwania i gromadzenia wodoru

W pracy **P5** podjęto badania fotofizyki i fotochemii trzech pochodnych chinoksaliny nazwanych roboczo PQPhen, PQ2Py i Q2Py posiadających odpowiednio trzy, cztery i pięć atomów azotu oraz nieco różne struktury molekularne (rysunek 26). Badania prowadzono pod kątem ich przydatności do pozyskiwania i gromadzenia wodoru oraz odporności na atak rodników generowanych w trakcie utlenienia metanolu.



Rysunek 26. Struktura molekularna cząsteczek PQPhen, PQ2Py i Q2Py.

Podstawową różnicą między cząsteczkami w stanie podstawowym jest płaskość PQPhen i kontrastujące z nią skręcenia pierścieni pirydynowych w PQ2Py i Q2Py (rysunek 27). Woltamperometria cykliczna w acetonitrylu wykazała, że cząsteczki posiadają podobne własności redoks a w protycznym metanolu zaobserwowano dla nich odwracalne protonowanie. Proszki PQ2Py i Q2Py są białe sugerując absorpcję w UV natomiast żółte zabarwienie proszku PQPhen wskazuje na absorpcję światła widzialnego. Wszystkie cząsteczki były znane już wcześniej lecz żadnej z nich nie badano pod kątem procesów fotofizycznych dlatego przeprowadzono pomiary widm absorpcji, emisji i zaników fluorescencji tych chromoforów w różnych rozpuszczalnikach. Obliczenia chemii kwantowej wykazały że we wszystkich cząsteczkach najniższy singletowy stan wzbudzony ma charakter n π^* zatem spodziewano się bardzo słabej emisji we wszystkich rozpuszczalnikach a w protycznych – procesu PCET i fotochemicznego gromadzenia wodoru.



Rysunek 27. Struktury molekularne stanu podstawowego cząsteczek PQPhen, PQ2Py i Q2Py zoptymalizowane metodą MP2/cc-pVDZ. Dla podkreślenia nie-planarności PQ2Py i Q2Py podano liczby oznaczające wartości kątów dwuściennych NCCC i CCCC.



Rysunek 28. Zmierzone widma absorpcji i fluorescencji w n-heksanie oraz policzone kwantowochemicznie energia i siła oscylatora przejść w absorpcji: (niebieski – $\pi\pi^*$, magenta – $n\pi^*$) oraz emisji (zielony – $\pi\pi^*$, czerwony – $n\pi^*$).

Zgodnie z przewidywaniem PQPhen, o najbardziej rozbudowanej strukturze molekularnej, absorbuje światło już w obszarze widzialnym przy 410 nm, a cząsteczki PQ2Py i Q2Py – w UV. Ponadto, PQPhen posiada bardzo małe przesunięcie Stokesa i wyraźnie silniejszą emisję niż pozostałe dwa chromofory, w których rotacja pierścieni pirydynowych może prowadzić do zmiany geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, obniżenia energii stanu wzbudzonego i zwiększenia stałej szybkości przejść bezpromienistych. Wartości $\Phi_{\rm F}$ i $\tau_{\rm F}$ obserwowane dla PQ2Py i Q2Py (tabela 10) są typowe dla stanów $^{1}n\pi^{*}$ i, wraz z dużym przesunięciem Stokesa dowodzą, że w cząsteczkach tych zachodzi relaksacja z absorbującego stanu $\pi\pi\pi^*$ do najniższego i nisko-emisyjnego ${}^{1}n\pi^{*}$. Minimalne przesunięcie Stokesa obserwowane dla PQPhen w n-heksanie i zwierciadlana symetria widm absorpcji i fluorescencji wskazują na to że emisja pochodzi z absorbującego stanu ${}^{1}\pi\pi^{*}$. Jest to zaskakujący wynik gdyż obliczenia wykazują że także w PQPhen najniższy wzbudzony stan singletowy ma charakter n π^* a absorbujący stan ${}^{1}\pi\pi^{*}$ powinien znajdować się o 0.4 eV powyżej (rysunek 28). Emisja z stanu $S_2(\pi\pi^*)$ oznacza, że w PQPhen zachodzi naruszenie reguły Kasha'y stanowiącej iż fluorescencja pochodzi z najniższego wzbudzonego stanu singletowego. Przypadek PQPhen jest dziwny, gdyż prawo przerwy energetycznej dla wewnętrznej konwersji sugerowałoby, że przy tak niewielkiej (0.4 eV) różnicy energii stanów $S_2(\pi\pi^*)$ i $S_1(n\pi^*)$ powinna zachodzić w tej cząsteczce wydajna relaksacja bezpromienista $S_2 \rightarrow S_1$. Wyjaśnienie anomalnej fluorescencji przynosi analiza struktury molekularnej PQPhen i jej symetrii. Chromofor jest płaski a mieszanie (ortogonalnych) stanów elektronowych S₂($\pi\pi^*$) - S₁($n\pi^*$) mogą powodować tylko poza-płaszczyznowe drgania C-H. Jednak w PQPhen wszystkie atomy wodorów są odległe od atomów azotu i dlatego nakrywanie orbitali n oraz π jest niewielkie. Stąd, w tej płaskiej cząsteczce, oddziaływanie stanów $S_2(\pi\pi^*) - S_1(n\pi^*)$ jest bardzo słabe a wewnętrzna konwersja, pomimo niewielkiej przerwy energetycznej pomiędzy nimi, nieefektywna. W protycznym metanolu tworzone są kompleksy z wiązaniem wodorowym PQPhen--MeOH, a symetria takiego układu molekularnego obniża się, i mieszanie stanów elektronowych staje się możliwe. W metanolu widmo fluorescencji doznaje silnego przesunięcia ku czerwieni a przesunięcie Stokesa wzrasta aż do 0.5 eV. To oraz krótki czas zaniku fluorescencji i niska jej wydajność kwantowa (tabela 10) dowodzi, że bezpromienista relaksacja $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$ jest efektywna a emisja zachodzi z najniższego wzbudzonego stanu o charakterze n π^* .

Właściwości fotokatalityczne chromoforów badano poprzez naświetlanie ich odgazowanych roztworów w metanolu światłem o odpowiedniej długości fali : 405 nm dla PQPhen, 375 nm dla PQ2Py i 277 nm dla Q2Py. Tworzenie fotoproduktów i możliwość uwodornienia cząsteczek sprawdzono badając ich widma absorpcji przed- i po naświetlaniu oraz po natlenieniu roztworu (rysunek 29). Zmiany widm absorpcji roztworów po ich naświetlaniu uwidaczniają generowanie fotoproduktów. Natlenienie roztworu z fotoproduktami PQPhen sprawia iż zmiany w widmie cofają się, a jego kształt prawie powraca do pierwotnego. Takie zmiany, analogiczne do tych obserwowanych dla HATN, sugerują uwodornienie PQPhen, odwracalne poprzez kontakt z O₂. Dla PQ2Py jest to obserwowane w znacząco mniejszym stopniu, a dla Q2Py – w stopniu minimalnym, co sugeruje że oba te chromofory ulegają w trakcie procesu fotokatalitycznego trwałej przemianie lub degradacji.



Rysunek 29. Widma absorpcji PQPhen, PQ2Py i Q2Py w odgazowanym metanolu przed (niebieskie), po naświetlaniu (czerwone) i po wpuszczeniu tlenu (zielone linie).

Powstawanie niektórych fotoproduktów w trakcie fotonaświetlania roztworów chromoforów w metanolu można monitorować poprzez zmiany ich luminescencji (rysunek 30).

Fluorescencja fotoproduktów jest zawsze znacznie bardziej intensywna niż luminescencja własna chromoforów, co wskazuje na zmianę charakteru stanu emisyjnego. Dla PQPhen i Q2Py obserwuje się dwa fluoryzujące fotoprodukty, a dla PQ2Py jeden. Fotoprodukty PQ2Py i Q2Py są trwałe nawet po wprowadzeniu do roztworu tlenu. W warunkach beztlenowych wszystkie produkty są trwałe i mogą być badane innymi technikami doświadczalnymi.



Rysunek 30. Widma fluorescencji foto produktów powstających w roztworach w skutek naświetlania. Legendy określają kolor widma obserwowanego po czasie naświetlania wyrażonego w minutach. Nazwy chromoforów i długość fali światła wzbudzającego emisję fotoproduktów są podane w ramkach.

Pomiary EPR roztworów po naświetlaniu nie wykazały obecności rodników. Sugeruje to ich szybką rekombinację, w tym także reakcję z chromoforem. Musi być ona wydajna gdyż zastosowanie w roztworze kumaryny jako *scavengera* rodników metoksylowych do ochrony



PQPhen przed metoksylacją jest skuteczne dopiero przy bardzo wysokich jej stężeniach. Ilustruje to rysunek 31 na którym widać narastanie fluorescencji metoksylowanej kumaryny (maksimum przy 410 nm) oraz pozostający do około 50 minuty wkład pochodzący od widma fluorescencji PQPhen. Przy niższych stężeniach kumaryny już od krótkich czasów obserwowane są tylko foto produkty PQPhen.

Rysunek 31. Widma fluorescencji roztworu PQPhen z 0.5 M kumaryny. Legenda określa czas (w minutach) naświetlania roztworu laserem 405 nm.

Dla wszystkich chromoforów tworzenie fotoproduktów może być monitorowane techniką magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR. Już krótkie (5 minut) naświetlanie roztworu PQ2Py w metanolu-d₄ powoduje liczne zmiany w widmie NMR wodoru (¹H). Oprócz nowych pasm powstających w obszarze 7.3 – 9.3 ppm, wybudowują się także pasma w zakresie 2.5 – 4.0 ppm (widma nie pokazane, znajdują się w SI pracy **P5**) co dowodzi generowania fotoproduktów z grupami alkilowymi, powstającymi w skutek otwierania się pierścieni aromatycznych. Zjawisko takie może zachodzić podczas wielokrotnej metoksylacji lub metylacji pierścienia aromatycznego.

Widma wysokorozdzielczej spektroskopii masowej (HRMS) umożliwiają bardzo dokładne wskazanie mas fotoproduktów co umożliwia pośrednie określenie ich struktury molekularnej. Dla PQPhen porównanie widm masowych roztworów przed i po naświetlaniu dowodzi, że naświetlanie prowadzi do powstania uwodornionego i metoksylowanego PQPhen oraz uwodornionego i metylowanego PQPhen (widma nie są tu pokazane, znajdują się w SI pracy P5). Fotoprodukty PQPhen zawsze mają masy większe niż PQPhen co wskazuje, że do chromoforu przyłączają się produkty rozszczepienia metanolu - wodór i grupy metoksylowe lub metylowe jak pokazano na rysunku 32 przedstawiającym proponowane struktury dla najczęściej występujących w widmie HRMS mas fotoproduktów. Obecność takich struktur pokazuje że atak rodników metoksylowch nie koliduje z uwodornieniem chromoforu a podwójnie uwodorniony PQPhen jest trwałym systemem molekularnym zdolnym do przechowywania wodoru nawet pomimo reaktywności niektórych rodników. Jednocześnie występowanie tych struktur potwierdza wnioski wysnute na podstawie widm fluorescencji fototoproduktów, że rekcja rodników metoksylowych z chromoforem następuje szybko po procesie fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu i uwodornienia cząsteczki fotokatalizatora.



Rysunek 32. Fotoprodukty PQPhen najczęściej występujące w widmie masowym. Położenia grup w strukturze molekularnej są jedynie propozycją.

Także wśród fotoproduktów PQ2Py znajdują się metoksylowane lub metylowane struktury podwójnie uwodornionego chromoforu (rysunek 33). Jednak dla tego fotokatalizatora w widmach masowych fotoproduktów znajdują się struktury o masach mniejszych niż masa substratu. Rysunek 33 przedstawia jedną z takich struktur. Jej występowanie dowodzi dekompozycji chromoforu w trakcie procesu fotokatalitycznego rozszczepienia metanolu. Dekompozycja może występować gdy rozszczepienie metanolu zachodzi na pierścieniu pirazynowym i powstający rodnik metoksylowi znajduje się w pobliżu pojedynczego wiązania pomiędzy pierścieniem pirydyny a pierścieniem pirazyny. Wtedy atak rodnika na pobliski atom węgla może "odciąć" pierścień pirydyny. Taka dekompozycja chromoforu powoduje nieodwracalność procesu uwodornienia PQ2Py, co manifestuje się nieodwracalnymi zmianami widma absorpcji roztworu fotokatalizatora przedstawionymi na rysunku 29.



Rysunek 33. Przykładowe fotoprodukty PQ2Py występujące w widmie masowym. Położenia grup w strukturze molekularnej są jedynie propozycją.

Widmo masowe naświetlonego roztworu Q2Py, dla którego teoria przewiduje bez-barierowy PCET, składa się głównie z fotoproduktów o masie mniejszej niż wyjściowy chromofor. Wśród nich znajduje się struktura z jednym tylko pierścieniem pirydyny, tak jak to było obserwowane dla PQ2Py, natomiast większość fotoproduktów to niezidentyfikowane struktury o stopniu nienasycenia (double bond equivalent, DBE) obniżonym do 4,5 z 14,5 charakteryzującego chromofor wyjściowy. To wskazuje na obecność grup alkilowych powstających z otwierania się pierścieni aromatycznych atakowanych przez rodniki generowane w procesie fotokatalitycznym.

Podsumowując wyniki wszystkich badań cząsteczek PQPhem, PQ2Py i Q2Py można stwierdzić, że najbardziej trwałym fotoaktywnym chromoforem jest PQPhen posiadający zwartą strukturę molekularną, a najmniej trwały jest Q2Py, w której proces PCET w fazie gazowej jest egzotermiczny a struktura – rozgałęziona z pojedynczymi wiązaniami pomiędzy grupami cząsteczki.

Indywidualny wkład autorów:

Olaf Morawski (75%) – określenie zakresu prac doświadczalnych, koordynacja i prowadzenie badań poza IF PAN, pomiary widm optycznych i kinetyk fluorescencji, opracowanie wyników, napisanie tekstu artykułu

Paweł Gawryś (10%) – synteza materiału molekularnego (PQPhem, PQ2Py i Q2Py), pomiary woltamperometrii cyklicznej.

Andrzej L. Sobolewski (15%) – obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi, redagowanie tekstu artykułu

Pomiary widm NMR i HRMS zostały wykonane jako usługa płatna realizowana przy udziale i pod nadzorem OM na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (NMR) i w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie (HRMS).

4.2 Inne osiągnięcie naukowe

4.2.1 Tytuł innego osiągnięcia naukowego

Ustalenie relacji pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku a wzrostem wydajności wewnętrznej konwersji w niektórych polarnych cząsteczkach organicznych

4.2.2 Streszczenie

W toku badań cząsteczek organicznych z elektro-donorowymi oraz z elektro-akceptorowymi grupami funkcyjnymi zaobserwowano, że zjawisku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku elektrycznego (ang. *ICT – Intramolecular Charge Transfer*) towarzyszy znaczny wzrost stałej szybkości wewnętrznej konwersji. Połączenie wyników badań doświadczalnych z rezultatami eksploracji teoretycznej polarnych struktur molekularnych umożliwia wyjaśnienie współzależności pomiędzy obydwoma procesami i wskazanie zmiany geometrii stanu wzbudzonego jako przyczyny tego związku.

4.2.3 Publikacje naukowe będące podstawą innego osiągnięcia naukowego

[IOP1] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y.V. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle

J. Photochem. Photobiol. A, **1997**, 105 (2-3), pp. 373-383 Photoinduced intramolecular charge transfer and internal conversion in molecules with a small energy gap between S_1 and S_2 . Dynamics and structure

- [IOP2] I. Rückert, A. Demeter, O. Morawski, W. Kühnle, E. Tauer, K.A. Zachariasse J. Phys. Chem. A, 1999, 103 (13), pp. 1958-1966 Internal conversion in 1-aminonaphthalenes.: Influence of amino twist angle
- [IOP3] O. Morawski, A. L. Sobolewski, B. Kozankiewicz, L. Sznitko and A. Miniewicz Phys. Chem. Chem. Phys., **2014**, 16, pp. 26887-26892 On the origin of fluorescence emission in optically non-linear DCNP crystals
- [IOP4] O. Morawski, B. Kozankiewicz, A. L. Sobolewski and A. Miniewicz ChemPhysChem, 2015, 16 (16), pp. 3500 – 3510 Environment-sensitive Behavior of DCNP in Solvents with Different Viscosity, Polarity and Proticity
- [IOP5] O.W. Morawski, L. Kielesinski, D.T. Gryko, and A.L. Sobolewski Chem. Eur. J., 2020, 26 (32), pp. 7281-7291 Highly Polarized Coumarin Derivatives Revisited: Solvent-Controlled Competition Between Proton-Coupled Electron Transfer and Twisted Intramolecular Charge Transfer

4.2.4 Opis innego osiągnięcia naukowego



Rysunek 34. Struktura molekularna DMABN (a) i propozycja struktur stanów wzbudzonych: lokalnego (LE) i obróconego (TICT) (b).

Odkrycie przez Lipperta podwójnej fluorescencji dimetyl-amino-benzonitrylu (DMABN, Rysunek 34) [1, 2] wzbudziło duże zainteresowanie tą cząsteczką i doprowadziło do licznych prac na jej temat. Nietypowe zjawisko interpretowano jako wynik odwrócenia położeń stanów o różnej polarności (Lippert) lub tworzenie się ekscimerów, ekscipleksów czy protonu. Te pierwsze propozycje nie przeszły jednak weryfikacji przeniesienie eksperymentalnej i dopiero koncepcja Grabowskiego istnienia dwóch wzbudzonych stanów elektronowych o różnej geometrii i polarności – płaskiego lokalnie wzbudzonego (LE) oraz skręconego, wysoce polarnego stanu z przeniesieniem ładunku (ang. TICT - Twisted Intramolecular Charge Transfer) [3] – okazała się trwałym i powszechnie przyjętym wytłumaczeniem anomalnej fluorescencji DMABN naruszającej regułę Kasha'y. Choć sama koncepcja istnienia dwóch różnych stanów wzbudzonych została zaakceptowana to skręcenie grupy funkcyjnej (donora lub akceptora elektronu) było kwestionowane a jako alternatywę proponowano występowanie efektu pseudo Jahna-Tellera i rehybrydyzację donora (PJT) [4], rehybrydyzację akceptora (RICT) [5] oraz płaski ICT (PICT) [6]. Choć i te pomysły zostały z czasem zweryfikowane negatywnie, to samo istnienie kontrowersji doprowadziło do powstania bardzo licznych i szczegółowych prac doświadczalnych nie tylko nad DMABN i jej pochodnymi ale także bardzo wielu innych polarnych cząsteczek w których może występować rotacja i jednocześnie wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, ICT. Badania te wykazały, że przeważnie wydajność kwantowa fluorescencji cząsteczek z ICT jest niska a czasami bardzo niska. Procesy bezpromieniste inne niż ICT nie były jednak przedmiotem zainteresowań i w badaniach przeważnie były pomijane. Literatura

[1] E. Lippert, W. Luder and H. Boos, in: Advances in molecular spectroscopy, ed. Mangini, Pergamon Press, Oxford, (**1962**) p. 443.

[2] E. Lippert, W. Liuder, F. Moll, W. Nagele, H. Boss, H. Prigge and I. Seibofd-Blankenstein, *Angew. Chem.*, <u>73</u> (**1961**) 695.

[3] K. Rotkiewicz, K.-H. Grellmann and Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, <u>19</u> (**1973**) 315; erratum <u>21</u> (**1973**) 212.

[4] K.A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, W. Kuhnle, *Pure Appl. Chem.* <u>65</u> (**1993**) 1745.

[5] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* <u>250</u> (**1996**) 428.

[6] K.A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Yu.V. Il'ichev, O. Morawski, I. Ruckert, W. Kuhnle, *J. Photochem. Photobiol A*, <u>105</u> (**1997**) 373.

4.2.4.2 Badania procesów bezpromienistych w cząsteczkach z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku - omówienie wyników prac IOP1 – IOP5

Poniżej znajdują się krótkie przedstawienia prac składających się na inne osiągnięcie naukowe. Opisy wyników nie zawierają odnośników literaturowych, gdyż te znajdują się w treści omawianych artykułów.

4.2.4.2.1 Praca IOP1 – wpływ położenia stanów ¹L_a i ¹L_b na proces ICT i podwójną fluorescencję niektórych aminobenzonitryli

<u>Osiganięcie:</u> dostrzeżenie wydajnego procesu wewnętrznej konwersji w aminonaftalenach oraz powiązanie wysokości bariery energetycznej dla procesu ICT z przerwą energetyczną pomiędzy stanami ¹L_a i ¹L_b.



Rysunek 35. Struktury molekularne aminobenzonitryli badane metodami optycznymi w pracy IOP1.

Pomiary widm optycznych szeregu aminobenzonitryli pokazanych na rysunku 1 pozwoliły ustalić wzajemne położenie i przerwę energetyczną pomiędzy stanami ${}^{1}L_{a}$ i ${}^{1}L_{b}$. Dla cząsteczek MABN i DMABN kolejność najniższych wzbudzonych stanów singletowych określono na S₁(L_b) i S₂(L_a) podczas gdy dla M4D i CBQ na S₁(L_a) i S₂(L_b). Ponadto, powiązano występowanie podwójnej fluorescencji cząsteczek DMABN i M4D z niewielką przerwą energetyczną pomiędzy tymi stanami, $\Delta E(S_1,S_2)$, a brak podwójnej fluorescencji dla MABN i CBQ – z dużą przerwą $\Delta E(S_1,S_2)$ obserwowaną w tych cząsteczkach. Duży solvatochromizm widm CBQ interpretowano jako emisję ze stanu o charakterze CT, S₁(L_a, CT), a mniejszy solwatochomizm widm MABN – jako emisję z lokalnie wzbudzonego singletu ${}^{1}L_{b}$, S₁(L_b, LE). W ten sposób określono możliwość zachodzenia w cząsteczce procesu ICT – przeniesienie ładunku w stanie wzbudzonym odbywa się jeśli najniższy singlet ma charakter CT lub jest energetycznie blisko leżącego nieco powyżej stanu CT.

Badania aminobenzonitryli z szeregu struktur molekularnych P3C, …, P8C emitujących podwójną (LE i CT) fluorescencję wykazały, że bariera energetyczna procesu ICT zmniejsza się wraz ze wzrostem rozmiaru pierścienia heterocyklicznego a także może być powiązana z rozmiarem przerwy energetycznej $\Delta E(S_1, S_2)$.

Ponieważ w szeregu węglowodorów aromatycznych benzen – naftalen - antracen, stan ${}^{1}L_{b}$, najniższy w benzenie obniża się wolniej niż stan ${}^{1}L_{a}$, i już w antracenie ${}^{1}L_{a}$ jest najniższym wzbudzonym stanem singletowym to w pracy podjęto badania kilku aminonaftalenów jako cząsteczek oferujących blisko siebie leżące stany o odmiennym charakterze. Wybrane do tego celu cząsteczki: 1-(dimetylamino)naftalen (1DMAN), 1-aminonaftalen (1AN), 1-(metylamino)naftalen (1MAN) i 2-(dimetylamino)naftalen (2DMAN), oferują niewielką przerwę energetyczną $\Delta E(S_1, S_2)$ oraz charakter CT jednego ze stanów elektronowych.

Badania optyczne aminonaftalenów w rozpuszczalnikach o różnej polarności i w szerokim zakresie temperatur nie potwierdziły wstępowania podwójnej fluorescencji dla żadnego ze związków, natomiast zaobserwowano pojawienie się wewnętrznej konwersji, która jest szczególnie wydajna dla 1DMAN, co powiązano z bliskością stanów S₁ i S₂ w tej cząsteczce. Stała szybkości relaksacji bezpromienistej zmniejsza się znacząco w rozpuszczalnikach polarnych, rośnie w nich także wysokość bariery procesu bezpromienistego (tabela 11) co zinterpretowano jako efekt zwiększenia w rozpuszczalnikach polarnych przerwy energetycznej $\Delta E(S_1, S_2)$ i zapowiedziano kontynuację badań nad tym zjawiskiem.

Tabela 11. Wydajność kwantowa fluorescencji Φ , czas zaniku fluorescencji τ , oraz stałe szybkości przejść promienistych k_r , bezpromienistych k_{nr} i bariera procesu relaksacji bezpromienistej E_{ic} 1DMAN w rozpuszczalnikach.

Rozpuszczalnik	Φ	τ [ns]	$k_r [10^7 s^{-1}]$	$k_{nr} [10^7 \text{ s}^{-1}]$	E _{ic} [kJ/mol]
n-pentan	0.01	0.106	9.1	960	18.6
Dietyl eter	0.03	0.40	7.3	200	27.4
Acetonitryl	0.21	4.40	4.7	12	30.3

Indywidualny wkład autorów:

K. A. Zachariasse - autor korespondencyjny, edycja artykułu, inicjator badań

M. Grobys – rozbudowa układu doświadczalnego

T. von der Haar – badania optyczne MABN, DMABN, M4D i CBQ

A. Hebecker – badania optyczne P3C, P4C, P5C

Y.V. Il'ichev – badania optyczne P6C, P7C, P8C

O. Morawski – badania optyczne aminonaftalenów, zwrócenie uwagi na zależność szybkości procesu bezpromienistego od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika

I. Rückert – opracowanie wyników doświadczalnych

W. Kühnle- synteza materiałów molekularnych

4.2.4.2.12 Praca IOP2 – powiązanie relaksacji bezpromienistej $S_1 \rightarrow S_0$ z różnicą geometrii tych stanów

<u>Osiąqnięcie:</u> wykazano, że stała szybkości wewnętrznej konwersji w aminonaftalechach jest proporcjonalna do kąta skręcenia grupy aminowej



Rysunek 36. Struktury molekularne aminonaftalenów.

Badaniami objęto pięć struktur molekularnych aminonaftalenów (rysunek 36). Obliczenia *ab initio* wykazały, że w stanie podstawowym cząsteczki posiadają podobny moment dipolowy w granicach 1.1 – 1.8 D, który w stanie wzbudzonym rośnie do 7.1 – 8.1 D, jak określono z solwatochromizmu widm. Żadna z cząsteczek nie wykazuje podwójnej fluorescencji a (podobne do siebie) widma fluorescencji znajdują się w zbliżonym zakresie spektralnym z maksimum natężenia w obszarze 25560 – 26520 cm⁻¹ w *n*-hexanie i 23160 - 23880 cm⁻¹ w polarnym acetonitrylu. Wyróżnikiem 1DMAN jest niska wydajność fluorescencji i krótki czas życia stanu wzbudzonego obserwowany w rozpuszczalnikach niepolarnych (tabela 12).

Tabela 12. Czas zaniku fluorescencji τ_F , wydajności kwantowe i stałe szybkości, przejścia promienistego Φ_F i k_r, międzysystemowego Φ_{isc} i k_{isc}, wewnętrznej konwersji Φ_{ic} i k_{ic} i bariera procesu wewnętrznej konwersji E_{ic} aminonaftalenów w rozpuszczalnikach.

Molecule	τ_{F}	Φ_{F}	Φ_{isc}	$\Phi_{\sf ic}$	k _r	k _{isc}	k _{ic}	k ⁰ _{ic}	E _{ic}
25 °C	ns				$10^{7}/s$	$10^{7}/s$	$10^{7}/s$	$10^{13}/s$	kJ/mol
<i>n</i> -heksan									
1N5	0.082	0.007	0.03	0.96	8.5	40	1200	1.1	17
1N4	1.73	0.14	0.13	0.73	8.4	8	40	1.5	26
1DMAN	0.120	0.01	0.02	0.97	8.3	15	830	1.2	18
1MAN	7.80	0.58	0.43	0.04	7.4	4	0.6	5.8	40
1AN	6.65	0.44	0.46	0.09	6.6	7	1.6	6.4	38
Dietyl eter									
1N5	0.382	0.031			8.1				
1N4	5.96	0.45			7.6				
1DMAN	0.44	0.032	0.03	0.94	7.3	6	220	13	27
1MAN	11.7	0.82			7.0				
1AN	12.4	0.78			6.3				
acetonitryl									
1N5	4.45	0.24	0.33	0.43	5.3	7	10	5.7	33
1N4	14.2	0.75	0.14	0.11	5.3	1.0	0.14	1.4	40
1DMAN	4.45	0.21	0.31	0.48	4.6	7	11	3.4	31
1MAN	17.7	0.92	0.09	0.0	5.2	0.5			
1AN	18.3	0.86	0.16	0.0	4.7	0.9			



Rysunek 37. Definicja kątów w strukturze aminonaftalenów: (a) skręcenia grupy aminowej θ i (b) stożkowego ψ .

Tabela 13. Kąt grupy aminowej θ i stożkowy ψ , suma kątów wiązań amino azotu z sąsiednimi węglami $\Sigma(N)$ i długość wiązania N-C₁ w aminonaftalenach uzyskane z programu Gaussian 94.

Parametr	1N4	1DMAN	1MAN	1AN	
θ [°]	36	60	15	22	
d [pm]	140.5	142.4	139.7	140.4	
Σ(N) [°]	337	342	344	335	
ψ [°]	38	41	38	47	

W ramach poszukiwania przyczyny występowania w 1DMAN wydajnego procesu konwersji wewnętrznej wykonano obliczenia dla stanu podstawowego aminonaftalenów, w szczególności jego geometrii, długości wiązań i wartości kątów: skręcenia grupy aminowej i stożkowego (rysunek 37 i tabela 13, definicja atomu C₁ – rysunek 2). Okazało się, że logarytm stałej szybkości wewnętrznej konwersji w *n*-hexanie, k_{ic}, koreluje z kątem skręcenia grupy aminowej θ (rysunek 38). Zakładając, że struktura w stanie wzbudzonym zmienia się do płaskiej a stan S₁ jest silnie sprzężony oscylacyjnie z bliskim energetycznie stanem S₂ co prowadzi do spłaszczenia powierzchni energii potencjalnej S₁, to 1DMAN doświadcza największej zmiany geometrii stanu wzbudzonego i przecięcia stożkowego powierzchni potencjałów stanów S₁ z S₀ (rysunek 39), które otwiera wydajną relaksację do S₀ kanałem wewnętrznej konwersji. Tym samym zależność prezentowana na rysunku 4 ilustruje związek pomiędzy stopniem zmiany geometrii stanu wzbudzonego a szybkością relaksacji bezpromienistej S₁ \rightarrow S₀.





Rysunek 38. Logarytm k_{ic} względem kąta θ w amininaftalenach.

Rysunek 39. Powierzchnie potencjału stanów S₀, S₁ i S₂ w 1DMAN względem współrzędnej zawierającej kąt θ . Przecięcie S₀ z S₁ otwiera kanał wewnętrznej konwersji.

Indywidualny wkład autorów:

- I. Rückert opracowanie wyników doświadczalnych i przygotowanie rysunków
- A. Demeter wyznaczenie wydajności formowania trypletów (koncepcja, aparatura)
- O. Morawski pomiary optyczne i obliczenia czasów zaniku fluorescencji
- W. Kühnle- synteza materiałów molekularnych
- E. Tauer wyznaczenie wydajności formowania trypletów (pomiary)
- K. A. Zachariasse autor korespondencyjny, edycja artykułu

4.2.4.2.3 Praca IOP3 – DCNP – molekularny rotor uwięziony w krysztale

<u>Osiągnięcie:</u> wykazanie, że własności emisyjne cząsteczki z wewnętrzną rotacją i procesem ICT umieszczonej w krysztale zależą od położenia i typu pułapek



Rysunek 40. Struktura krystaliczna i molekularna DCNP.



Rysunek 41. Widma emisji pułapek kryształu DCNP wzbudzanych przy λ =560 i 581nm.

3-(1,1-dicjanoetenyl)-1-fenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol (DCNP, rysunek 40) jest wysoce spolaryzowaną cząsteczką typu "push-pull" - już w stanie podstawowym jej moment dipolowy wynosi 7.5 D a w stanie wzbudzonym rośnie do 14.6 D. DCNP krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej Cc bez środka symetrii (grupa punktowa m) z komórką elementarną zawierającą cztery cząsteczki. Kryształ jest strukturą ferroelektryczną, z wysoką polaryzacją wewnętrzną $|P| = 0.116 \text{ Cm}^{-2}$, i obserwowano dla niego efekt pyroelektryczny. Może być wzbudzany dwufotonowo a także wykazuje własności optyki nieliniowej w tym generację drugiej harmonicznej (SHG). Niskotemperaturowe (T = 5 K) badania monokryształu DCNP wykazały, że oprócz emisji z pasma ekscytonowego występuje fluorescencja pochodząca z kilku pułapek związanych z błędami struktury krystalicznej (uskoki, wakansy) lub z błędnym uporządkowaniem cząsteczek w komórce elementarnej (antyrównoległe zamiast równoległego ułożenie wysoce polarnych cząsteczek w komórce elementarnej). Stany pułapkowe mogą być obsadzane z pasma ekscytonowego lub poprzez selektywne wzbudzenie optyczne dostrojone do określonej pułapki (rysunek 41). Pomiary temperaturowe pokazały, że termiczne opróżnianie płytkich stanów pułapkowych wiedzie do obsadzania pułapek głębszych. Szczegółowa analiza widm i zaników fluorescencji pokazuje różnice w emisyjnych własnościach pułapek i może być wiązana z faktem że różne pułapki mogą oferować mniej lub więcej wolnej przestrzeni dla wewnątrzcząsteczkowych torsji i obrotów na jakie pozwala struktura molekularna DCNP. W efekcie proces ICT zachodzący wskutek optycznego wzbudzenia DCNP może prowadzić do zmian geometrii stanu S₁ zależnych od objętości przestrzeni oferowanej przez pułapkę w której znajduje się cząsteczka. Ułatwienie rotacji zmniejsza a jej ograniczenie zwiększa intensywność emisji cząsteczki.

Indywidualny wkład autorów:

Olaf Morawski (60%) – określenie koncepcji badań, pomiary widm optycznych i kinetyk, napisanie pierwszej wersji tekstu manuskryptu Andrzej L. Sobolewski – obliczenia teoretyczne

- B. Kozankiewicz edycja artykułu
- L. Sznitko wykonanie pomiarów widma Ramana
- A. Miniewicz autor korespondencyjny, użyczenie kryształu DCNP do badań

4.2.4.2.4 Praca IOP4 – wpływ cech ośrodka na fluorescencję molekularnego rotora

<u>Osiągnięcie</u>: wykazanie wpływu polarności i protyczności rozpuszczalnika na emisję fluoryzującego molekularnego rotora – DCNP, oraz wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska



Rysunek 42. Zależność log-log Φ_F od η dla DCNP w różnych rozpuszczalnikach.



Rysunek 43. Zależność log-log τ_F od η dla DCNP w różnych rozpuszczalnikach

Fluorescencyjne rotory molekularne, klasa cząsteczek o strukturze pozwalającej na wewnętrzną rotację i mogących tworzyć na skutek wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku emisyjny TICT, są przedmiotem dużego zainteresowania gdyż mogą być wykorzystywane jako molekularne sondy lepkości ośrodka. Lepkość rozpuszczalnika η spowalnia wewnątrzcząsteczkową rotację wpływającą na własności emisyjne cząsteczki. Stąd lepkość ośrodka rzutuje na mierzalne wielkości jak natężenie emisji czy kwantową wydajność fluorescencji Φ_F . Dla małych Φ_F relacja pomiędzy lepkością η a wydajnością Φ_F wyraża się poprzez wzór Förstera-Hoffmana: $\log(\Phi_F) = x \cdot \log(\eta) + C$, gdzie x jest wykładnikiem którego wartość powinna wynosić $\frac{2}{3}$ a C stałą. Podobny wzór jest słuszny dla czasu zaniku fluorescencji, τ_F .

Rysunki 42 i 43 pokazują na wykresie log-log wartości Φ_F i τ_F dla molekuły DCNP w rozpuszczalnikach o różnej lepkości, polarności i protyczności. Widać na nich, że cząsteczka ta zachowuje się jak molekularny rotor tylko w grupach rozpuszczalników o podobnej stałej dielektrycznej: niepolarnych n-alkanów lub polarnych alkoholi i nitryli. Stała dielektryczna ε ośrodka ma znaczący wpływ na emisję DCNP i w rozpuszczalnikach polarnych o ε >10 zarówno Φ_F jak i τ_F mają znacząco niższe wartości niż w n-alkanach dla których ε < 2. W celu wyjaśnienia zjawiska wykonano dla cząsteczki DCNP obliczenia chemii kwantowej. Uzyskane struktury izomerów oraz energie stanów przedstawione są na rysunkach 44 i 45.



Rysunek 44. Struktury izomerów DCNP oraz numeracja atomów.



Rysunek 45. Energia stanów S_0 i S_1 w funkcji kątów dwuściennych $N_2C_1C_2C_3$ i $C_1C_2C_3C_4$.

W stanie podstawowym najniższą energetycznie strukturą jest izomer *s-trans* którego moment dipolowy wynosi μ_g = 7.65 D. W stanie wzbudzonym S₁ rośnie on do μ_e = 14.59 D, co potwierdza *ICT* w tej cząsteczce. Stan S₂ znajduje się aż o 1.5 eV powyżej S₁ zatem oba stany nie mieszają się. Obrót wokół pojedynczego wiązania C₁-C₂ zmienia kąt dwuścienny N₂C₁C₂C₃ i przekształca formę *s-trans* w izomer *s-cis* jednakże wysoka bariera tej rotacji w S₀, 0.5 eV, uniemożliwia ten proces. W stanie S₁ wysokość bariery zmniejsza się do 0.35 eV a powierzchnia potencjału spłaszcza się umożliwiając obroty o dużej amplitudzie. Podobnie zmniejsza się w S₁ bariera obrotu grupy dwucyjanowej wokół podwójnego wiązania C₂-C₃ zmieniającego kąt dwuścienny C₁C₂C₃C₄. Obrót ten prowadzi do przecięcia stożkowego ze stanem S₀ co otwiera wydajny kanał bezpromienistej relaksacji do stanu podstawowego ścieżką wewnętrznej konwersji. Wyniki obliczeń potwierdzają zatem możliwość w stanie wzbudzonym rotacji o dużej amplitudzie wygaszającej fluorescencji DCNP, tak jak w innych fluorescencyjnych rotorach molekularowch



Rysunek 46. Moment dipolowy stanów S_0 (kółka) i S_1 (kwadraty) w funkcji kątów dwuściennych $N_2C_1C_2C_3$ i $C_1C_2C_3C_4$.

Dla wyjaśnienia wpływu stałej dielektrycznej na wysokość barier wykonano obliczenia wartości momentu dipolowego μ w stanach S₀ i S₁ wzdłuż ścieżki reakcji (kąta obrotu) – rysunek 46. Okazało się, że polaryzacja cząsteczki wzrasta wraz z obrotem wokół wiązania C₁C₂ od μ =14.59 D dla kąta dwuściennego N₂C₁C₂C₃ 180° do μ =16.7 D dla 90°. Wzrost μ chromoforu zwiększa większą energię oddziaływania z polarnym lub polaryzowalnym rozpuszczalnikiem a w konsekwencji obniża energię stanu elektronowego. W widmach fluorescencji objawia się to jako solwatochromizm –przesuwanie się emisji ku niższej energii, w omawianym przypadku - jako obniżenie wysokości bariery rotacji.

Obniżenie bariery można oszacować traktując chromofor jako punktowy dipol elektryczny μ umieszczony w dielektryku o stałej ε . Obecność dipola indukuje w dielektryku pole reakcji R = $2\mu /(4\pi\varepsilon_0hca^3)$ f(ε), gdzie *a* jest promieniem cząsteczki a *f*(ε) jest funkcją polaryzowalności dielektrycznej rozpuszczalnika. Energia oddziaływania E, wnosi E= - μ ·R= - ($\mu^2/(2\pi\varepsilon_0hca^3)$)f(ε). Przyjmując z obliczeń chemii kwantowej DCNP promień wnęki Onsagera na a = 0.59 nm wysokość bariery w polarnym metanolu (ε =32.66) spada z 0.35 do 0.16 eV podczas gdy w niepolarnym *n*-nonanie (ε =2.0) do 0.27 eV. Zatem w polarnych rozpuszczalnikach amplituda rotacji jest większa a przejścia bezpromieniste wydajniejsze. Stąd natężenie emisji jest niższe a jej czas zaniku krótszy niż w roztworach niepolarnych. W obu przypadkach lepkość ośrodka ma jednak znaczenie jak pokazują rysunki 42 i 43. W kilku rozpuszczalnikach (acetonitryl, metanol i etanol) obserwowano dwuwykładnicze zaniki fluorescencji DCNP, we wszystkich pozostałych zaniki były mono-wykładnicze. Obecność drugiej, długożyciowej składowej w trzech roztworach powiązano z protycznością tych polarnych rozpuszczalników. Protyczność ich wyrażona parametrem α określającym kwasowość donora wodoru wynosi odpowiednio 0.19, 0.83, 0.93. Dla innych stosowanych rozpuszczalników α jest równe zeru. Udział składowej długożyciowej w dwuwykładniczym zaniku fluorescencji mierzony stosunkiem obu amplitud rośnie proporcjonalnie do α jak pokazano na rysunku 47. Dlatego występowanie składowej długożyciowej zaniku fluorescencji DCNP powiązano z tworzeniem kompleksów z wiązaniem wodorowym pomiędzy chromoforem a cząsteczką rozpuszczalnika.



Rysunek 47. Stosunek amplitud składowych zaniku fluorescencji długożyciowej (A_2) do krótkożyciowej (A_1) w rozpuszczalnikach protycznych w funkcji parametru α .

Oprócz badania w temperaturze pokojowej wpływu lepkości, polarności i protyczności rozpuszczalnika na emisję DCNP podjęto dla wybranych roztworów badania temperaturowe w zakresie 5 - 300 K. Wyniki badań pokazały, że w niskich temperaturach najważniejszym czynnikiem wpływającym na intensywność i czas trwania fluorescencji jest lepkość ośrodka.

Tym samym wykazano, że DCNP wykazuje cechy fluorescencyjnego rotora molekularnego, będąc jednocześnie "sensorem" protyczności i polarności otoczenia.

Indywidualny wkład autorów:

O. Morawski – określenie zakresu prac doświadczalnych, pomiary widm optycznych i kinetyk fluorescencji, opracowanie wyników, napisanie tekstu artykułu

- B. Kozankiewicz edycja manuskryptu
- A. L. Sobolewski obliczenia teoretyczne, tabele i rysunki z wynikami teoretycznymi
- A. Miniewicz użyczenie materiału molekularnego, edycja manuskryptu

4.2.4.2.5 Praca IOP5 – konkurencja dwóch bezpromienistych procesów: TICT i PCET

<u>Osiągnięcie</u>: w chromoforze, w którym przeniesienie elektronu prowadzi do dwóch różnych procesów związanych ze zmianą geometrii stanu wzbudzonego – TICT i PCET wskazano czynnik kontrolujący ich konkurencję oraz sprawdzono adekwatność modeli teoretycznych proponowanych do ich opisu





W celu badania przeniesienia protonu (PT) dokonano syntezy czterech pochodnych 7-(dietylamino)-kumaryny, trzech z mostkiem amidowym i jednej z mostkiem estrowym, służącej jako cząsteczka modelowa w której PT nie zachodzi (rysunek 48). Ponadto, w Amide-PhF₅ umieszczono grupę PhF₅ o własnościach elektro-akceptorowych w celu modyfikacji warunków energetycznych dla PT, a w D-Amide-Ph labilny wodór mostka amidowego został zastąpiony deuterem w celu uchwycenia różnic w spodziewanym PT.

Eksploracja teoretyczna wykazała, że we wszystkich strukturach zachodzi przy wzbudzeniu optycznym przeniesienie elektronu, w skutek czego rośnie znacząco moment dipolowy (rysunek 49). W H-Amide-Ph teoria wskazuje bez-barierowy PT do stanu o małej energii i brak emisji, w pozostałych cząsteczkach – obsadzenie stanu lokalnie wzbudzonego. W ośrodku polarnym przewidywany jest dla wszystkich struktur TICT (rysunek 50).



Rysunek 49. Energie stanów (eV) /moment dipolowy (D) oraz energie przejść optycznych (eV) i ich siły oscylatora (strzałki ciągłe) a także relaksacje bezpromieniste (strzałki przerywane).

Rysunek 50. Uproszczony schemat procesów fotofizycznych: Twisted Intramolecular Charge Transter (TICT) i Proton-Coupled Electron Transfer (PCET).



Rysunek 51. Stałe szybkości przejść promienistych (niebieskie krzyżyki) i bezpromienistych (czerwone kwadraty) cząsteczek w rozpuszczalnikach w funkcji zmodyfikowanego parametru polarności Lipperta-Matagi, f'.

Wszystkie cząsteczki we wszystkich rozpuszczalnikach wykazują fluorescencję (nie pokazano). Nie obserwuje się podwójnej fluorescencji, a zanik fluorescencji jest zawsze mono-wykładniczy (nie pokazano). Kwantowa wydajność fluorescencji Amide-PhF₅ i Ester-Ph jest najwyższa w niepolarnych *n*-alkanach i zmniejsza się wraz z polarnością rozpuszczalnika. Podobnie zmienia się czas życia – jest najdłuższy w *n*-alkanach i ulega skróceniu w rozpuszczalnikach polarnych, wskazując na intensyfikację w tych ostatnich procesu bezpromienistego. Rzeczywiście, dla tych cząsteczek stała szybkości przejścia promienistego k_r nie zależy od polarności, natomiast stała szybkości przejść bezpromienistych, k_{nr}, zwiększa się proporcjonalnie do polarności ośrodka (rysunek 51). Taki wynik interpretowany jest jako indukowany polarnością rozpuszczalnika proces obsadzania nieemisyjnego stanu TICT.

Zależność emisji H-Amide-Ph od polarności ośrodka jest zupełnie inna – najniższa wydajność kwantowa fluorescencji jest obserwowana w n-pentanie i zwiększa się wraz z długością łańcucha n-alkanu aby osiągnąć maksimum w rozpuszczalnikach z ε rzędu 10 – 20, a w najbardziej polarnych ulega zmniejszeniu. Analogicznie zmienia się czas zaniku fluorescencji – jest najkrótszy w n-pentanie, następnie wydłuża się aby ulec skróceniu dla ε > 20. W H-Amide-Ph stała szybkości kr także nie zależy od rozpuszczalnika, podczas gdy knr ulega największym zmianom i jest najwyższa w niepolarnym i niepolaryzowalnym ośrodku (rysunek 51). Dla D-Amide-Ph obserwowane są podobne zmiany, jednak forma deuterowana ma wyższą $\Phi_{\rm F}$ i dłuższy $\tau_{\rm F}$ dowodząc że w stanie wzbudzonym cząsteczek H-Amide-Ph i D-Amideprzeniesienie protonu/deuteru. Ph zachodzi Wzrost k_{nr} w wysoce polarnych rozpuszczalnikach wskazuje że TICT jest tworzony także i w tej cząsteczce, zatem aktywne są w niej dwa konkurujące procesy: TICT i PCET. Ponieważ największe zmiany k_{nr} (k_{PCET}) zachodzą w n-alkanach których parametry takie jak stała dielektryczna czy współczynnik załamania zmieniają się w niewielkim stopniu, to H-Amide-Ph stwarza okazję sprawdzenia modeli teoretycznych opisujących zjawisko PCET i parametrów w nich przyjmowanych. Jest to interesujące gdyż przeważnie PCET a także transfer elektronu w chromoforach są badane w jednym tylko rozpuszczalniku a zmieniane są grupy funkcyjne chromoforu.

Stała szybkości procesu PCET pomiędzy początkowym μ a końcowym stanem wibronowym v jest określona wzorem będącym rozszerzeniem wyrażenia Marcusa na przeniesienie elektronu:

$$k_{PCET}(R) = \sum_{\mu,\vartheta} \frac{P_{\mu}}{\hbar} \left| V^{el} S_{\mu\vartheta} \right|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\left(\Delta G_{\mu\vartheta}^0 + \lambda\right)^2}{4\lambda k_B T}\right)$$

(1)

gdzie P_µ oznacza boltzmanowskie obsadzenie stanu substratu, V_{el} sprzężenie elektronowe, S_{µv} całkę nakrywania stanów wibronowych substratu i produktu, $\Delta G^{0}_{\mu\nu}$ jest energią

swobodną reakcji dla stanów (μ , ν) a λ całkowitą energią reorganizacji. T i k_B oznaczają temperaturę absolutną i stałą Boltzmana. Energia swobodna może być obliczona przy zastosowaniu przybliżenia Wellera jako:

$$\Delta G^{0} = E^{0}(A^{+}A) - E^{0}(DD^{-}) - E_{0-0} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon R_{AD}}$$
(2)

gdzie $E^{0}(A^{*+}A)$ i $E^{0}(DD^{*-})$ są potencjałami redukcji grupy akceptora i donora, R_{AD} odległością przeniesienia ładunku a E_{0-0} przybliżeniem różnicy energii swobodnej stanu początkowego I końcowego (przeważnie wzbudzonego LE I podstawowego GS). Potencjał elektrochemiczny zależy od rozpuszczalnika i dla jednoelektronowego utlenienia i redukcji w rozpuszczalnikach *i* oraz *j* o stałych dielektrycznych ε_i oraz ε_j zmienia się według wzoru:

$$E_i = E_j + \frac{\varepsilon^2}{8\pi \,\varepsilon_0 FR} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_j} \right) \tag{3}$$

gdzie F jest stałą Faradaya a R promieniem wnęki Borna. Całkowita energia reorganizacji λ jest sumą energii sfery wewnętrznej (chromoforu) λ_i i zewnętrznej (rozpuszczalnika) λ_s , która jest określona wyrażeniem:

$$\lambda_s = \frac{s^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_D} - \frac{2}{R_{AD}}\right) \tag{4}$$

gdzie R_A i RB są promieniami wnęki Borna akceptora i donora a R_{AD} odległością pomiędzy nimi. We wzorach (2) – (4) występują wyrażenia typu 1/ɛ i 1/n², które określają polaryzację dielektryka przez ładunek znajdujący się we wnęce Borna. Różnią się one od wyrażenia na polaryzację dielektryka przez punktowy dipol umieszczony we wnęce Onsagera. Ponadto, są formułowane jeszcze inne wyrażenia na odpowiedź dielektryka przy założeniach słabszych niż te które przyjął Born (szczegóły w pracy IOP5). Postanowiono wykorzystać uzyskane doświadczalnie wartości k_{PCET} i k_{TICT} w H-Amide-Ph do sprawdzenia różnych modeli ośrodka dielektrycznego. Okazało się, że klasyczne i najczęściej stosowane w literaturze wyrażenia (2) – (4) poprawnie określają trend wartości k_{PCET} a także uzyskane z danych spektroskopowych: energię stanu S₁ i przesunięcie Stokesa (szczegóły w pracy IOP5).

Indywidualny wkład autorów:

O.W. Morawski – określenie zakresu prac doświadczalnych, koordynacja i prowadzenie badań poza IF PAN, pomiary widm optycznych i kinetyk fluorescencji, opracowanie wyników, napisanie tekstu artykułu

Ł. Kielesiński – synteza materiału molekularnego, pomiary widm optycznych.
D.T. Gryko – edycja i redakcja tekstu artykułu,

Andrzej L. Sobolewski – obliczenia teoretyczne, opracowanie tabel i rysunków z wynikami teoretycznymi

<u>Nagrody</u>

Artykuł został oznaczony przez redakcję jako "Hot paper".

5. Informacja o istotnej aktywności naukowej albo artystycznej realizowanej w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

5.1 Współpraca z Instytutem Chemii Organicznej PAN w Warszawie

5.1.1 Współpraca z prof. Danielem Gryko

(A)

W ramach projektu "Ferroelektryki organiczne oparte na wysoce spolaryzowanych układach kumarynowych" Łukasz Kielesiński z IChO obronił w roku 2020 pracę p.t. "Synteza i własności optyczne amido-kumarym" i uzyskał tytuł doktora nauk fizycznych. Promotorem był Prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko, promotorem pomocniczym był dr Olaf Morawski.

W skład pracy doktorskiej weszły cztery publikacje:

1. Ł. Kielesiński, O. Morawski, Ł. Dobrzycki, A. L. Sobolewski, D. T. Gryko, "The coumarindimer spring – the struggle between charge transfer and steric interactions" *Chem. Eur. J.*, **2017**, <u>23</u>, 9174-9184. IF=5.160

2. Ł. Kielesiński, D. T. Gryko, A. L. Sobolewski, O. W. Morawski, "Effect of conformational flexibility on photophysics of bis-coumarins" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, <u>20</u>, 14491-14503. IF=3.567

3. Ł. Kielesiński, Olaf W. Morawski, Andrzej L. Soboleski, Daniel T. Gryko, "The synthesis and photophysical properties of tris-coumarins" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, <u>21</u>, 8314-8325. IF=3.567

4. Ł. Kielesinski, D. T. Gryko, A. L. Sobolewski, O. Morawski, "The interplay between solvation and stacking of aromatic rings governs bright and dark sites of benzo[g]coumarins" *Chem Eur. J.*, **2019**, <u>25</u>, 15305-15314. IF=5.160

Ponadto, w ramach wspomnianego wyżej programu opublikowano jeszcze dodatkową pracę:

5. O. W. Morawski, Ł. Kielesinski, D. T. Gryko, A. L. Sobolewski, "Highly polarized coumarin derivatives revisited: solvent-controlled competition between proton coupled electron transfer and twisted intermolecular electron transfer" *Chem Eur. J.*, **2020**, <u>26</u>, 7281–7291. IF=5.160

(B)

W ramach badań własności emisyjnych nowych i nietypowych pochodnych kumaryny opublikowano:

1. Ł. Kielesiński, I. Deperasińska, O. Morawski, K. V. Vygranenko, E. T. Ouellette, D. T. Gryko, "Polarized, V-Shaped, and Conjoined Biscoumarins: From Lack of Dipole Moment Alignment to High Brightness" *J. Org. Chem.* **2022**, <u>87</u>, 5961–5975. IF= 3.6

2. L. Kielesinski, O. Morawski, C. A. Barboza, D.T.Gryko, "Polarized Helical Coumarins: [1,5] Sigmatropic Rearrangement and Excited-State Intramolecular Proton Transfer" *J. Org. Chem.* **2021**, <u>86</u>, 6148–6159. IF= 3.6

5.1.2 Współpraca z dr Markiem Grzybowskim

W ramach współpracy w podjąłem się badań metodami spektroskopii optycznej małych cząsteczek organicznych wykazujących chiralność oraz barwników aktywnych w podczerwieni. W ich wyniku powstały dwie wspólne prace:

1. Marek Grzybowski, Olaf Morawski, Krzysztof Nowak, Paula Garbacz, "Fluorene analogues of xanthenes – low molecular weight near-infrared dyes", *Chem. Commun.*, **2022**, <u>58</u>, 5455–5458. IF=4.9

2. Krzysztof Nowak, Olaf Morawski, Francesco Zinna, Gennaro Pescitelli, Lorenzo Di Bari, Marcin Górecki, Marek Grzybowski, "Strong chiroptical effects in the absorption and emission of macrocycles based on the 2,5-diaminoterephthalate minimal fluorophore", *Chem. Eur. J.*, **2023**, <u>29</u>, e202300932. IF=5.160

W przygotowaniu jest trzecia publikacja dotycząca fosforescencji emitowanej w temperaturze pokojowej przez pochodne pirenu.

5.2 Współpraca z Wydziałem Chemii PWr we Wrocławiu

W ramach współpracy z zespołem Prof. dr hab. Andrzeja Miniewicza z Politechniki Wrocławskiej prowadziłem badania nad polarną strukturą molekularną DCNP. W rezultacie zostały opublikowane następujące artykuły:

1. O. Morawski, A. L. Sobolewski, B. Kozankiewicz, L. Sznitkob and A. Miniewicz, "On the origin of fluorescence emission in optically non-linear DCNP crystals", Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, <u>16</u>, 26887 - 26892. IF=3.567

2. K. Cyprych, L. Sznitko, O. Morawski, A. Miniewicz, I. Rau, J Mysliwiec, "Spontaneous crystalization and aggregation of DCNP pyrazoline-based organic dye as a way to tailor random lasers", *J. Phys. D*, **2015**, <u>48</u>, 195101. IF=3.409

3. O. Morawski, B. Kozankiewicz, A. L. Sobolewski, A. Miniewicz, "The environment-sensitive behavior of DCNP in solvents with different viscosity and polarity", *ChemPhysChem* **2015**, <u>16</u>, 3500 – 3510. IF=3.52

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

6.1 Zajęcia ze studentami

Ćwiczenia z informatyki (metody numeryczne) ze studentami Szkoły Nauk Ścisłych przy PAN (1993).

6.2 Praktyki wakacyjne dla studentów

Organizacja w Zespole Fotofizyki Molekularnej (Zespół ON2.1) miesięcznych praktyk wakacyjnych i opieka nad stażami studentów fizyki:

Sierpień 2015 - Michał Doliński, Wydział Fizyki PW Lipiec 2016 - Damian Włodzyński, Wydział Fizyki UW Sierpień 2017 - Michał Piotr Matycz, Wydział Fizyki UW Wrzesień 2017 - Mateusz Surma, Wydział Fizyki PW

6.3 Opieka nad doktorantem

W latach 2016 – 2020 dr Olaf Morawski pełniąc rolę promotora pomocniczego doktoranta Łukasza Kielesińskiego z Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie zapoznał go z metodami i aparaturą spektroskopii optycznej stosowaną w zespole ON2.1 IF PAN a następnie współpracował z nim badając własności amido-kumaryn. Wynikiem tych wspólnych prac jest pięć publikacji.

W roku 2020 Łukasz Kielesiński obronił pracę p.t. "Synteza i własności optyczne amidokumarym" uzyskując tytuł doktora nauk fizycznych. Promotorem był Prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko, promotorem pomocniczym był dr Olaf Morawski.

6.4 Seminaria

Seminaria poza IF PAN

Na zaproszenie wystosowane przez Prof. dr hab. Jacka Waluka z IChF PAN przedstawiłem dwa seminaria:

2017 – "The direct photocatalytic partial water oxidation - the new approach to water splitting"

2023 – "Photochemical Hydrogen Storage with Hexaazatrinaphthylene (HATN). Advantages and disadvantages."

Seminaria w IF PAN (ostatnie kilka lat)

2916 – "The new concept of water splitting"

2023 – "Photochemical Hydrogen Storage with Hexaazatrinaphthylene"

6.5 Pokazy doświadczeń w szkołach

- Pokaz "Światło jako fala. Od ugięcia (dyfrakcji) światła do badania składu chemicznego gwiazd." 18-05-2019, Szkoła Podstawowa im. Mikołaja Kopernika, ul. Główna 10, 05-540 Ustanów.
- Pokazowa lekcja fizyki (optyka) 12-IX-2019 pt. "Cząsteczki i światło", Zespół Szkół im. Cecylii Plater-Zyberkówny, ul. Piękna 24/26 w Warszawie.

6.6 Wsparcie sekcji ekonofizyki PTF (Sekcja PTF FENS)

1. Dofinansowanie przez HP Polska konferencji *I Sympozjum z Ekono- i Socjofizyki*, Warszawa 2004

2. Napisanie artykułu <u>https://old.ptf.net.pl/fens/studia/ekonofizyka/olaf.morawski.pdf</u>

3. Organizacja praktyk <u>https://old.ptf.net.pl/fens/studia/ekonofizyka/hp.html</u>

7. Inne informacje - rozwój aparatury i metod pomiarowych

Po zakończonym doktoracie:

(A) Uruchomiłem pierwszą w Polsce aparaturę wiązki naddźwiękowej do badań optycznych cząsteczek organicznych.

(B) Znacząco ułatwiłem pomiary widm na fosforymetrze zbudowanym wokół kriostatu helowego w oparciu o kartę podwójnego licznika fotonów i samodzielnie napisany program komputerowy *EasyScan*, który wykorzystując wspomniany licznik fotonów i sterując silnikami krokowymi, zautomatyzował rejestrację widm fluorescencji i fosforescencji umożliwiając jednocześnie wykreślanie ich w czasie rzeczywistym na ekranie komputera, a po zakończonym pomiarze – ich przetwarzanie i zapis na dysk twardy. Od czasu udanej automatyzacji wszystkie widma niskotemperaturowe (zakres 5 – 300 K) są rejestrowane i gromadzone w Zespole ON2.1 z wykorzystaniem programu *EasyScan*.

(C) Stworzyłem oprogramowanie sterujące mikroskopem konfokalnym służącym do badań pojedynczych cząsteczek w szerokim zakresie temperatur (program *Msw31*). Program steruje przesuwem galwo-skanerów i kontroluje kartę multiskalera rejestrującą pojedyncze fotony emitowane przez cząsteczki. Wszystkie prace o pojedynczych cząsteczkach opublikowane przez pracowników Zespołu ON2.1 wykorzystują dane zarejestrowane za pomocą programu *Msw31*.

(D) Zbudowałem stanowisko do badań procesów fotochemicznych rejestrujące w czasie rzeczywistym, z sub-sekundową rozdzielczością czasową, zmiany widm fluorescencji substratów i foto-produktów zachodzące w trakcie foto-naświetlania roztworów. Stanowisko zostało skomputeryzowane.

(E) Zbudowałem stanowisko do rejestracji foto-prądów generowanych w trakcie naświetlania roztworów cząsteczek aktywnych fotochemicznie umożliwiając pomiary prądów o niskich natężeniach.

O. Moranti