

Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 20.7.2015

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Jankowskiej

*Photoinduced proton transfer in molecules – design and theoretical characterization of
photoswitches for molecular protonics*

*(Fotoindukowane przeniesienie protonu w cząsteczkach – projektowanie i charakteryzacja
przełączników dla protoniki molekularnej)*

Procesy przenoszenia protonu zainicjowane elektronowym wzbudzeniem cząsteczki stanowią jeden z najbardziej popularnych obszarów zainteresowań fotochemików i fotofizyków, zarówno eksperymentalistów, jak i teoretyków. Oczywistym tego powodem jest dążenie do pełnego zrozumienia mechanizmów tej podstawowej reakcji chemicznej. Jednakże, niemal od momentu wykrycia procesu przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, badaniom podstawowym towarzyszą sugestie praktycznego wykorzystania tego zjawiska. Wśród proponowanych zastosowań wymienić można projektowanie pamięci, przełączników i sond molekularnych, szybkie uzyskiwanie dużych zmian pH w oświetlanym obszarze, czy też otrzymywanie źródeł białego światła. Rzadko się zdarza, by propozycje zastosowań pochodziły od teoretyków, a jeszcze rzadziej spotyka się prace obliczeniowe nakierowane na aplikacje. A z taką właśnie sytuacją mamy do czynienia w przypadku pracy

doktorskiej mgr Joanny Jankowskiej. Rozprawa doktorska wykonana została w ramach Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierownictwem dwojga promotorów: Pani prof. dr hab. Joanny Sadlej z Wydziału Chemii UW oraz prof. dr hab. Andrzeja Sobolewskiego z Instytutu Fizyki PAN. Ogólnym celem pracy było dogłębne zrozumienie mechanizmu procesów fotochromowych w wybranej grupie aromatycznych zasad Schiffa, ale zarówno motywacja, jak i wyniki rozprawy przedstawiane są przez autorkę w kontekście możliwych zastosowań badanych układów jako przełączników molekularnych – niezwykle szybkich, ze względu na skale czasowe badanych procesów (od dziesiątek femtosekund do pojedynczych pikosekund).

Napisana po angielsku 94-stronicowa rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów. Lista odnośników literaturowych zawiera 126 pozycji. We wprowadzeniu autorka zwięźle przedstawia perspektywy elektroniki molekularnej oraz przełączników molekularnych, krótko omawia zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, a następnie opisuje ten proces (i towarzyszące mu zjawiska) w aromatycznych zasadach Schiffa. Rozdział kończy paragraf zatytułowany „Motivation and objectives”.

W rozdziale 2 omówiono podstawy metod teoretycznych i obliczeniowych stosowanych przez Autorkę w dalszej, głównej części rozprawy. Rozdział 3 poświęcony jest fotofizyce i fotochemii modelowej cząsteczki N-salicylidenometyloaminy (SMA), dyskutowanej w aspekcie wyników obliczeń powierzchni energii potencjalnej dla ruchu protonu i przemian konformacyjnych w podstawowym i wzbudzonym stanie elektronowym. Autorka zoptymalizowała geometrię możliwych izomerów, policzyła energie przejść elektronowych, a także znalazła rejony przecięć stożkowych, obszary o kluczowym znaczeniu

dla zrozumienia mechanizmów szybkiej dezaktywacji. Istotnymi wynikami są (i) wniosek odnośnie możliwości selektywnego wzbudzania dwóch form (α i γ) tworzących potencjalny fotoprzełącznik, (ii) bezbarierowo dostępne dla obu wzbudzonych form przecięcie stożkowe oraz (iii) istotna bariera między tymi formami w stanie podstawowym. Z punktu widzenia możliwych zastosowań, są też pewne mankamenty: stosunkowo duża różnica energii obu form oraz płaski przebieg powierzchni potencjału w pobliżu przecięcia stożkowego. Usunięciu tych niepożądanych cech poświęcony jest rozdział następny (czwarty), w którym autorka przedstawia wyniki obliczeń dla serii podstawionych pochodnych SMA. Okazuje się, że pożądaną stabilizację jednej z form można uzyskać przez podstawienie w odpowiednich pozycjach grupami π -elektronodonorowymi i akceptorowymi. Z kolei zastosowanie cyklicznego podstawnika zapobiega procesowi izomeryzacji wokół wiązania C=N, konkurencyjnemu względem reakcji wykorzystywanej w przełączniku.

Następne dwa rozdziały poświęcone są analizie wyników obliczeń dynamiki procesów odpowiedzialnych za dezaktywację wzbudzonej cząsteczki SMA i jej cyjano- i hydroksypochodnych. Uzyskane informacje pokazują skalę czasową procesów zachodzących po wzbudzeniu. W szczególności, oszacowano czas przeniesienia protonu oraz czas osiągnięcia przecięcia stożkowego przez wzbudzoną molekułę. Ważnymi wynikami są przewidywanie wysokiej wydajności fotoprzełączania oraz bardzo wysokiej fotostabilności cząsteczki SMA.

Rozdział 7 pokazuje ciekawą możliwość poszerzenia zakresu strojenia potencjalnych fotoprzełączników. Uzyskuje się to poprzez zastosowanie dodatkowego czynnika – zewnętrznego pola elektrycznego. Autorka wykazuje, że można w ten sposób regulować

względne energie form fotochromowych, przy zachowaniu bardzo szybkich czasów przenoszenia protonu oraz wysokiej efektywności fotoprzełączania.

Rozprawę zamyka podsumowanie, w którym Autorka w pięciu punktach przedstawia główne osiągnięcia pracy, za które uważa m.in.: (i) identyfikację możliwych ścieżek dezaktywacji wzbudzonej molekuly, ich względnych udziałów i charakterystyk czasowych; (ii) wymodelowanie całego, kompletnego cyklu fotochromowego; (iii) przewidywanie wpływu podstawnika na własności fotofizyczne; (iv) zbadanie zarówno statycznych, jak i dynamicznych efektów spowodowanych przez zewnętrzne pole elektryczne. Moim zdaniem o wartości pracy stanowi także bardzo porządną i w zasadzie jedynie słuszną - choć wcale nie często stosowaną - sposobu ujęcia modelowania niezwykle szybkiej reakcji chemicznej. Chodzi mianowicie o umiejętność połączenia metod statycznych i dynamicznych, bez których uzyskanie dokładnego obrazu procesów fotochromowych byłoby niemożliwe. Powrócę jeszcze do tego punktu w dalszej części recenzji.

Interesującym wynikiem jest też przewidywanie fotoindukowanego sekwencyjnego przenoszenia dwóch protonów w cząsteczce 3-OH-SMA. Jestem ciekaw, czy podobny efekt został już kiedyś zaobserwowany w jakiejś zasadzie Schiffa.

Strona redakcyjna rozprawy robi dobre wrażenie. Pracę czyta się z przyjemnością, Autorka ma umiejętność skupiania się na najbardziej istotnych problemach i przedstawiania ich w jasny sposób. Angielszczyzna jest na ogół poprawna, doliczyłem się w sumie dwudziestu paru drobnych pomyłek, na tyle nieistotnych, że nie warto ich szczegółowo wymieniać (no może poza niewłaściwą pisownią nazwisk: „Shiff” (str. 10) i „Scham” (str. 18)).

Przechodzę teraz do uwag krytycznych. Wyżej wymieniona zwięzłość pracy jest na ogół jej zaletą, ale w kilku miejscach spodziewałbym się bardziej szczegółowych informacji, bądź też dyskusji. Całe wprowadzenie do rozprawy liczy zaledwie siedem stron (łącznie z dwustronicowym opisem motywacji i celów pracy). A przecież chodzi o klasę związków badanych bardzo intensywnie od lat w wielu laboratoriach (w Polsce przynajmniej w czterech, oprócz dwóch laboratoriów promotorów rozprawy). Brakuje mi również odniesień do eksperymentu, zwłaszcza wtedy, kiedy Autorka podaje wartości liczbowe parametrów uzyskanych z teoretycznych symulacji. Przykładem skrajnej lakoniczności jest zdanie na str. 81 (w podsumowaniu): „Detailed analysis of photophysical properties of the SMA molecule allowed for explanation of experimental findings published in ref [58]”. O jakie obserwacje chodzi i jak je wyjaśniono? – tego się nie dowiadujemy.

Wspominałem powyżej o umiejętnym podejściu do tematu ultraszybkiej reakcji chemicznej poprzez połączenie symulacji statycznych i dynamicznych. Mam tu jednak pewien niedosyt. W rozdziałach 3 i 4 Autorka prezentuje przekroje przez powierzchnie energii potencjalnej, które sugerują bezbarierowe przenoszenie protonu. Są to tzw. ścieżki reakcji o najmniejszej energii, otrzymane przez optymalizację położenia ciężkich atomów. Tego rodzaju profile mają wątpliwy sens w przypadku reakcji przenoszenia protonu zachodzących w czasach rzędu dziesięciu femtosekund, bowiem cięższe jądra nie są w stanie „nadążyć” za lekkim protonem. Wydaje mi się, że Autorka zdaje sobie z tego sprawę i dlatego wykonuje w dalszej części rozprawy symulacje dynamiczne. Ale dysponując zestawem danych z obliczeń zarówno statycznych, jak i dynamicznych można było pokusić się o analizę porównawczą, opisującą w jakim stopniu trajektorie ruchu ciężkich jąder pokrywają się z opisem statycznym. Przy okazji: jestem ciekaw, jak Autorka formalnie definiuje proces

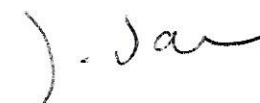
przeniesienia protonu, kiedy podaje symulowany czas tej reakcji? Czy chodzi o (nieodwracalną?) zmianę odległości tlen-wodór?

Mam także kilka bardziej konkretnych uwag, przedstawionych w punktach poniżej.

1. Na str. 28 czytamy przy opisie rysunku 3.2: "The photochromism between the *cis*-enol α form and the *trans*-keto γ form is clearly visible – the excitation energy differenceequals ca. 1.0 eV." To prawda, ale tego samego rzędu jest też różnica energii obu form w stanie podstawowym, a więc nie można jedynie na podstawie tych danych postulować fotochromizmu.
2. Autorka używa określenia „excited state half-life time” (np. na str. 59). Nie rozumiem, co ten termin oznacza.
3. W rozdziale 7, poświęconym wpływie pola elektrycznego na względne energie różnych form, nie znalazłem ani słowa o ich momentach dipolowych, a przecież wydaje się, że zarówno ich wielkość, jak i kierunek powinny mieć zasadnicze znaczenie.
4. Mam kłopot ze zrozumieniem podpisu pod rys. 5.4, 5.7, 5.8: „The normalization for excited states involved rescaling of the initial sum of the S_1 and S_2 populations of a particular deactivation mechanism to unity”.
5. Nie rozumiem również, co oznacza “deexcitation of the correlated ground state” (str. 18.).

Powyższe uwagi nie zmieniają bardzo dobrego wrażenia jakie odniosłem zapoznając się z rozprawą Pani Jankowskiej. Praca stanowi dobrze pomyślaną, zwartą całość, a jej wyniki mogą zainspirować do dalszych badań. Warto także podkreślić, że rezultaty rozprawy zostały

już opublikowane w czterech pracach, a piąta jest w przygotowaniu. Miałem już okazję słuchać bardzo dobrych wystąpień Pani mgr Jankowskiej na seminariach i międzynarodowych konferencjach. Stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Joanny Jankowskiej spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (ustawa z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz.U. 2011 nr 84 poz. 455)). Stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuje także o wyróżnienie rozprawy (załączam merytoryczne uzasadnienie).

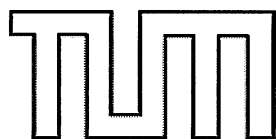


Jacek Waluk

Załącznik. Merytoryczne uzasadnienie wniosku o wyróżnienie.

1. W swojej rozprawie Pani mgr Jankowska połączyła statyczne i dynamiczne symulacje procesów fotoindukowanego przenoszenia protonów i towarzyszących im przemian konformacyjnych. Jest to właściwe, choć rzadko dotąd stosowane podejście, otwierające drogę do lepszego zrozumienia tej elementarnej, acz bardzo skomplikowanej, z uwagi na kwantowy charakter protonu, reakcji.

2. Godnym wyróżnienia wynikiem jest opublikowanie w trakcie doktoratu czterech prac w bardzo dobrych międzynarodowych czasopismach. W trzech z nich Pani Jankowska jest pierwszym autorem.



Technische Universität München



Department Chemie

Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Lichtenbergstraße 4
85748 Garching
Germany

Tel +49.89.289.13616
Fax +49.89.289.13622

Wolfgang.Domcke@ch.tum.de
www.theo.chemie.tu-muenchen.de

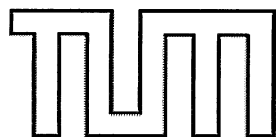
Recommendation

for awarding distinction to the Doctoral Dissertation of Joanna Jankowska

The thesis of Joanna Jankowska is an outstanding example of modern theoretical research on a topic of high chemical relevance and current interest. The accomplished research work is competitive at the highest international level. The results were published in five articles in the best international journals of the research field, while a sixth research article is in preparation. The quality and breath of the results is far above average. I therefore strongly recommend that this thesis is awarded distinction after successful defense.

Garching, September 12, 2015
THEORETISCHE CHEMIE
DEPARTMENT CHEMIE
TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Wolfgang Domcke
LICHTENBERGSTRASSE 4
D-85747 GARCHING
TEL. 089 - 289 - 136 16

(Prof. Dr. Wolfgang Domcke)



Technische Universität München



Department Chemie

Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Lichtenbergstraße 4
85748 Garching
Germany

Tel +49.89.289.13616
Fax +49.89.289.13622

Wolfgang.Domcke@ch.tum.de
www.theo.chemie.tu-muenchen.de

Report

on the Doctor of Philosophy Dissertation

“Photoinduced proton transfer in molecules – design and theoretical characterization of photoswitches for molecular protonics”

by Joanna Jankowska

“Molecular electronics” is a modern and visionary field of research in chemistry and physics. The ultimate goal is the replacement of semiconductor electronic devices and metallic wires by molecular switches and molecular wires. Molecular switches as well as molecular wires connecting metallic nano-tips have been experimentally realized in recent years. In particular, the control of molecular switches by lasers has been demonstrated for a variety of examples. “Molecular protonics” introduced in the title of present thesis stands for the controlled switching of the conformations of bistable molecular systems by the light-induced transfer of a proton along an intramolecular hydrogen bond. The expected specific advantages of such systems are their high efficiency (that is, high quantum yields of switching) and their high inherent photostability.

In the research project of Joanna Jankowska, the photophysics and photochemistry of a prototypical aromatic chromophore with a flexible side group and an intramolecular hydrogen bond, salicylidene methylamine (SMA), has been investigated with state-of-the-art first-principles computational methods. In addition, predictions have been made how the photophysical processes in SMA can be modified by rationally chosen substituents on the aromatic ring. The photochemistry of SMA and its derivatives has been investigated in a double-tracked approach. In the first step, the relevant excited states and their potential-energy surfaces were explored with accurate ab initio electronic-structure calculations, employing both single-reference methods (MP2 and CC2) as well as multi-configuration multi-reference methods (CASSCF and CASPT2). These are the most reliable electronic-structure methods which currently are applicable for the molecular systems considered in the present work. In the second step, quasi-classical trajectory surface-hopping simulations of the nonadiabatic photoinduced dynamics have been performed, using computationally less expensive electronic-structure methods (TDDFT and OM2/MRCI). These

computationally highly demanding simulations provide insight into the time scales of proton transfer, side-group torsion and radiationless relaxation to the electronic ground state.

In Chapter 3, the static exploration of excited-state reaction mechanisms of SMA is described. The effect of substituents on the photophysics of SMA is analyzed in Chapter 4. In Chapters 5 and 6, the dynamical simulations for SMA and selected derivatives of SMA are discussed. The final chapter adds a new twist to this work: the effect of a strong static electric field directed along the intramolecular hydrogen bond on the equilibrium geometry of the proton is explored. It is demonstrated that the transfer of the proton along the hydrogen bond can be driven by an electric field in the appropriate direction. This prediction could be experimentally verified with a scanning tunneling microscope for SMA molecules immobilized on a surface.

The research of Joanna Jankowska has provided a rich amount of high-quality theoretical results on molecular switching phenomena in SMA and selected derivatives thereof. The results were made available in five publications. Another manuscript is to be submitted for publication. Overall, the work is outstanding in terms of rigor and completeness of the results for a topic of high current interest.

I strongly recommend that the candidate is allowed to present her results in a public defense.

Garching, September 12, 2015

THEORETISCHE CHEMIE
DEPARTMENT CHEMIE
TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
LEHNENBERGSTRASSE 4
D-85747 GARCHING
TEL. 089 - 289 - 136 16

(Prof. Dr. Wolfgang Domcke)

Technische Universität München

Department Chemie
Prof. Dr. Wolfgang Domcke
Lichtenbergstraße 4
85748 Garching
Germany
Tel + 49.89.289.13616
Fax +49.89.289.13622
Wolfgang.Domcke@ch.tum.de
www.theo.chemie.tu-muenchen.de

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej
mgr Joanny Jankowskiej

Rozprawa doktorska mgr Joanny Jankowskiej jest znakomitym przykładem nowoczesnych badań teoretycznych poświęconych zagadnieniu o istotnym znaczeniu dla Chemii i budzącym obecnie wysokie zainteresowanie badaczy. Wykonana praca prezentuje najwyższy, międzynarodowy poziom. Wyniki opublikowane zostały w pięciu artykułach naukowych w najlepszych czasopismach branżowych o zasięgu międzynarodowym, a szósta publikacja jest obecnie w przygotowaniu. Jakość otrzymanych rezultatów znacznie wykracza ponad przeciętną. W związku z powyższym, zdecydowanie rekomenduję przyznanie wyróżnienia za przedstawioną pracę po jej zakończonej sukcesem obronie.

Garching, 12 września 2015 r.

Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Photoinduced proton transfer – design and theoretical characterization of photoswitches for molecular protonics”
przedstawionej przez mgr Joannę Jankowską

Elektronika molekularna jest nowoczesną, zorientowaną w kierunku przyszłych zastosowań dziedziną Chemii i Fizyki. Jej zasadniczym celem jest zastąpienie półprzewodnikowych elementów elektronicznych oraz metalicznych przewodników przez przełączniki oraz kable molekularne. Układy tego typu, w których część molekularna połączona została z metaliczną nano-igłą zostały w ostatnich latach zrealizowane eksperymentalnie. W szczególności, wykazano na licznych przykładach możliwość kontroli przełączników molekularnych przez promieniowanie laserowe. Wyrażenie „protonika molekularna” przywołane w tytule rozprawy oznacza kontrolę przełączania struktur bistabilnego układu molekularnego poprzez indukowane światłem przeniesienie protonu wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Oczekiwany zaletami takiego układu są wysoka efektywność (tzn. wysoka wydajność przełączania) oraz znaczna fotostabilność.

W projekcie badawczym mgr Joanny Jankowskiej fotofizyka oraz fotochemia modelowego chromofora organicznego zawierającego elastyczny podstawnik oraz wykazującego wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, salicylidenometyloaminy (SMA), zostały zbadane przy użyciu najnowocześniejszych obliczeniowych metod *ab initio*. Dodatkowo sformułowane zostały przewidywania odnośnie wpływu podstawników chemicznych w pierścieniu aromatycznym SMA na zachodzące procesy fotofizyczne. Fotochemia wyjściowego związku oraz jego pochodnych została zbadana w dwojaki sposób. W pierwszym etapie odpowiednie stany wzbudzone oraz odpowiadające im powierzchnie energii potencjalnej zostały zbadane przy użyciu metod obliczeniowych *ab initio* dla struktury elektronowej, z wykorzystaniem zarówno metod jedno-referencyjnych (MP2 i CC2), jak i wielo-referencyjnych (CASSCF i CASPT2). Są to najbardziej wiarygodne metody obliczeniowe, jakie w chwili obecnej można stosować do obliczeń badanych w pracy układów. W drugim etapie przeprowadzone zostały pół-klasyczne symulacje trajektorii fotodynamiki nieadiabatycznej, w których wykorzystano mniej kosztowne elektronowe metody

obliczeniowe (TDDFT oraz OM2/MRCI). Symulacje te, wymagające znacznych nakładów komputerowych, umożliwiły wgląd w skalę czasową przeniesienia protonu, rotacji grupy bocznej oraz bezpromienistej relaksacji do elektronowego stanu podstawowego.

W trzecim rozdziale opisane są statyczne badania nad mechanizmem reakcji w stanie wzbudzonym SMA. Wpływ podstawników na fotofizykę SMA analizowany jest w rozdziale czwartym. W rozdziale piątym i szóstym dyskutowane są wyniki symulacji dynamicznych przeprowadzonych dla SMA i wybranych pochodnych. Ostatni rozdział dodaje do pracy nowy wątek: badany jest w nim efekt silnego pola elektrycznego przyłożonego wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego na równowagowe położenie protonu. Wykazano, że poprzez odpowiedni wybór zwrotu przyłożonego pola elektrycznego można kontrolować proces przeniesienia protonu. Oczekiwania te mogą zostać zweryfikowane eksperymentalnie przez zbadanie cząsteczek SMA unieruchomionych na powierzchni przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu tunelowego.

Badania wykonane przez mgr Joannę Jankowską zaowocowały bogatym zbiorem wysokiej jakości wyników teoretycznych dotyczących przełączania molekularnego SMA oraz związków pochodnych. Otrzymane wyniki udostępnione zostały w pięciu publikacjach naukowych, w przygotowaniu znajduje się jeszcze jeden manuskrypt. Całościowo, praca jest znakomita w sensie systematyczności i kompletności rezultatów w budzącej obecnie znaczne zainteresowanie tematyce badań.

Zdecydowanie rekomenduję dopuszczenie kandydatki do przedstawienia swoich wyników w publicznej obronie rozprawy doktorskiej.

Garching, 12 września 2015 r.

Prof. Dr. Wolfgang Domcke