

C1. POPULARNONAUKOWE STRESZCZENIE PROJEKTU

Jednym z największych wyzwań dla współczesnej nauki jest opracowanie tanich i skalowalnych układów molekularnych umożliwiających konwersję promieniowania słonecznego w użyteczne formy energii elektrycznej lub chemicznej^{1,2}. Najbardziej pożądanymi do tego celu byłyby układy oparte na pierwiastkach obficie występujących na Ziemi, np. Fe, Co, Mn, zwłaszcza, że dotychczas jedyne rozwiązania, które udowodniły swoją przydatność są oparte na rzadkich metalach szlachetnych (Ru, Ir, Pt). Aby dokonać przejścia w kierunku tanich urządzeń (wykorzystujących ogólnie dostępne pierwiastki metali przejściowych lub metale szlachetne o radykalnie zwiększonej wydajności) współczesna inżynieria chemiczna szuka rozwiązań pozwalających na modyfikację struktury molekularnej związków w celu zwiększenia wydajności konwersji energii słonecznej, przy czym ich własności początkowe są charakteryzowane przy użyciu bardzo standardowych metod elektrochemicznych.

Celem tego projektu jest ustanowienie nowego paradygmatu, umożliwiającego polepszenie obecnie istniejących układów do konwersji energii słonecznej przy użyciu uzyskanej wiedzy z zakresu podstawowych badań naukowych, wychodzącego poza obecnie obowiązujący model, w którym przyrostowe zyski w wydajności są uzyskiwane bez szczegółowego zrozumienia mechanizmów, które na poziomie molekularnym, decydują o sukcesie lub niepowodzeniu wybranych układów. Do ustanowienia tego paradygmatu niezbędne jest jednoczesne określenie elektronowych i strukturalnych stopni swobody w podstawowej skali czasowej, w której mają miejsce reakcje przeniesienia elektronu, a więc od kilkudziesięciu femtosekund (10^{-15} s) do kilku pikosekund (10^{-12} s). Aby móc obrazować elektrony w trakcie wykonywanej pracy zastosowane zostaną zaawansowane ultraszybkie (czasowo-rozdzielcze) techniki rentgenowskie przy użyciu najintensywniejszych na świecie źródeł promieniowania rentgenowskiego, a mianowicie rentgenowskich laserów na swobodnych elektronach (XFEL). To właśnie one pozwolą na jednoczesne obrazowanie dynamiki procesów elektronowych i strukturalnych w ramach tego samego eksperymentu. To nowe narzędzie naukowe umożliwi odkrycie podstawowych mechanizmów, które prowadzą do pożądanej aktywności fotowoltaicznej lub fotokatalitycznej oraz pozwoli na uzyskanie nowej wiedzy na temat czynników przesądzających o zmniejszanej lub zwiększonej wydajności danego układu, a nie tylko o samej wydajności jak ma to miejsce obecnie.

Obecny projekt opracuje i zastosuje bardzo nowatorską metodykę badań doświadczalnych wykorzystując w tym celu połączenie czasowo-rozdzielczej rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej oraz źródeł promieniowania synchrotronowego i XFEL. To podejście naukowe pozwoli na zobrazowanie reaktywności chemicznej oraz związanych z nią jednoczesnych zmian struktury elektronowej (ładunku, spinu, gęstości stanów nieobsadzonych itp.) i geometrycznej (długości wiązań i kątów międzyatomowych) krótkożyłowych stanów fotowzbudzonych. Techniki badawcze użyte w tym projekcie charakteryzują się rozdzielczością przestrzenną w skali atomowej, selektywnością pierwiastkową oraz możliwością rozróżnienia oddziaływań z otaczającym rozpuszczalnikiem. Niedawno opublikowane prace opisują pionierskie doświadczenia, w których do badań przy użyciu konwencjonalnych synchrotronów i najnowocześniejszych źródeł promieniowania XFEL³ użyto podobnego połączenia technik pomiarowych w celu charakteryzacji mechanizmów reakcji przeniesienia ładunku i jednoczesnych zmian strukturalnych w odpowiedzi na fotowzbudzenie^{4,5}.

Używając zaawansowanych ultraszybkich technik rentgenowskich możliwe będzie uzyskanie pełniejszego zrozumienia podstawowych procesów molekularnych, które kierują reaktywnością chemiczną na bardzo fundamentalnym poziomie. Ta nowo pozyskana wiedza zostanie wykorzystana do syntezy wydajniejszych związków metali przejściowych stosowanych w fotosensybilizatorach molekularnych. W tym względzie obecny projekt obierze sobie za cel dwa obszary procesów konwersji energii słonecznej, a mianowicie *fotokatalizę*, gdzie skupi swoją uwagę na badaniach nowych materiałów, które nie tylko wykorzystywane są z dużą wydajnością do procesów rozszczepiania cząsteczek wody, ale również nadają się do użytku w urządzeniach dużej skali z uwagi na ich wyjątkową stabilność. Drugim obszarem będzie *fotowoltaika*, a w szczególności nowatorskie układy fotouczulaczy, które znajdują zastosowanie w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem, oraz implikacje mechanistyczne związane z procesami przeniesienia elektronu, które będą mogły zostać wyjaśnione z wysoką czułością strukturalną przy użyciu określonego zestawu technik wykorzystujących ultrakrótkie impulsy rentgenowskie.

- (1) Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 52 (2007)
- (2) Armaroli, N.; Balzani, V. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3193 (2011)
- (3) Lemke, H. T. *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 735 (2013)
- (4) Zhang, W. *et al.*, *Nature* **509**, 345 (2014)
- (5) Canton, S. E. *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 6359(2015)