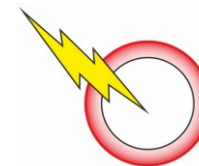
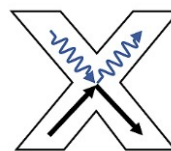


# Funkcionális molekulák tervezése és vizsgálata

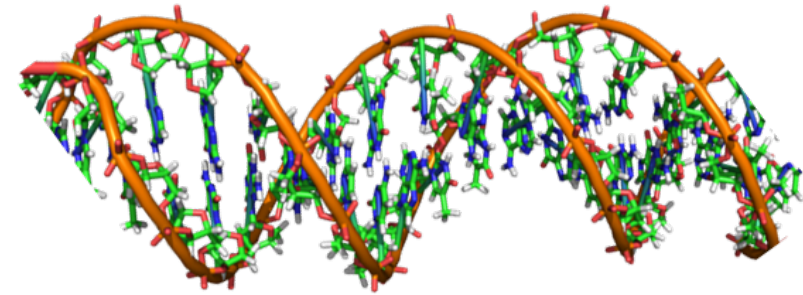
Keszthelyi Tamás

Sárosiné Szemes Dorottya, Papp Mariann, Vankó György  
MTA Wigner FK 'Lendület' Femtoszekundumos Spektroszkópia és  
Röntgenspektroszkópia Kutatócsoport



# Funkcionális molekulák a természetben, élő szervezetekben

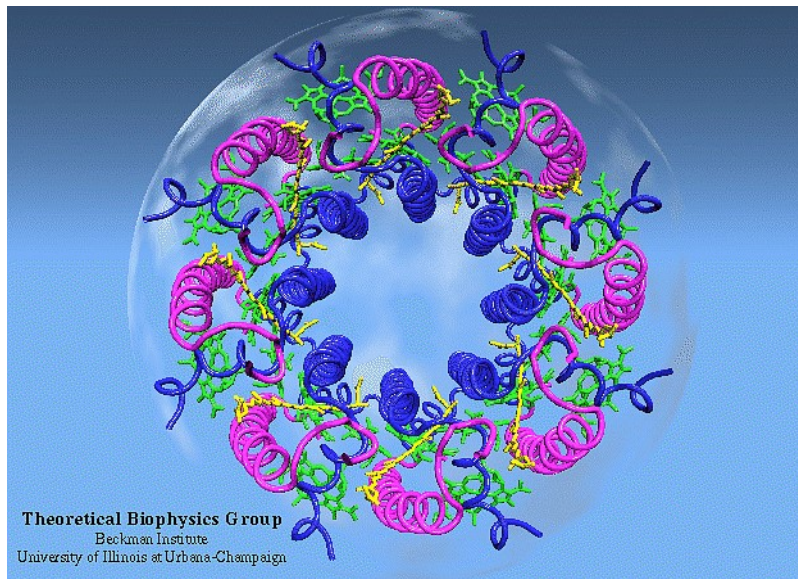
nukleinsavak



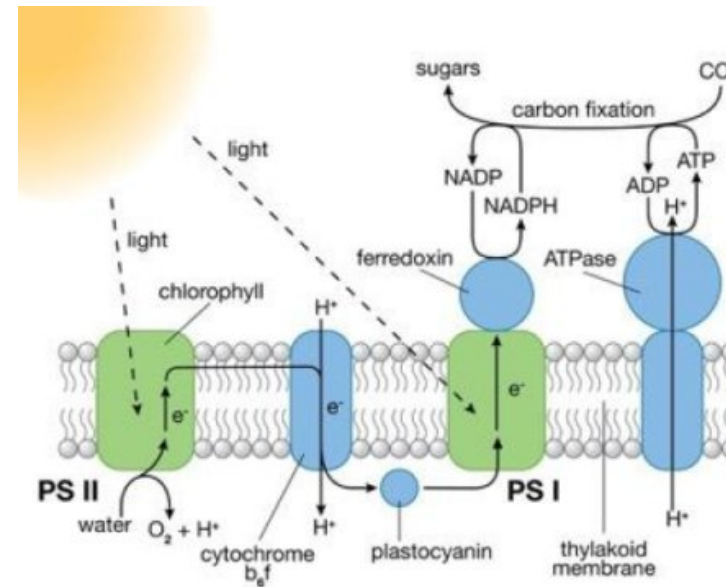
<https://bio.libretexts.org/@api/deki/files/9692/dna-helix2.png?revision=1>

fehérjék

fotoszintézis

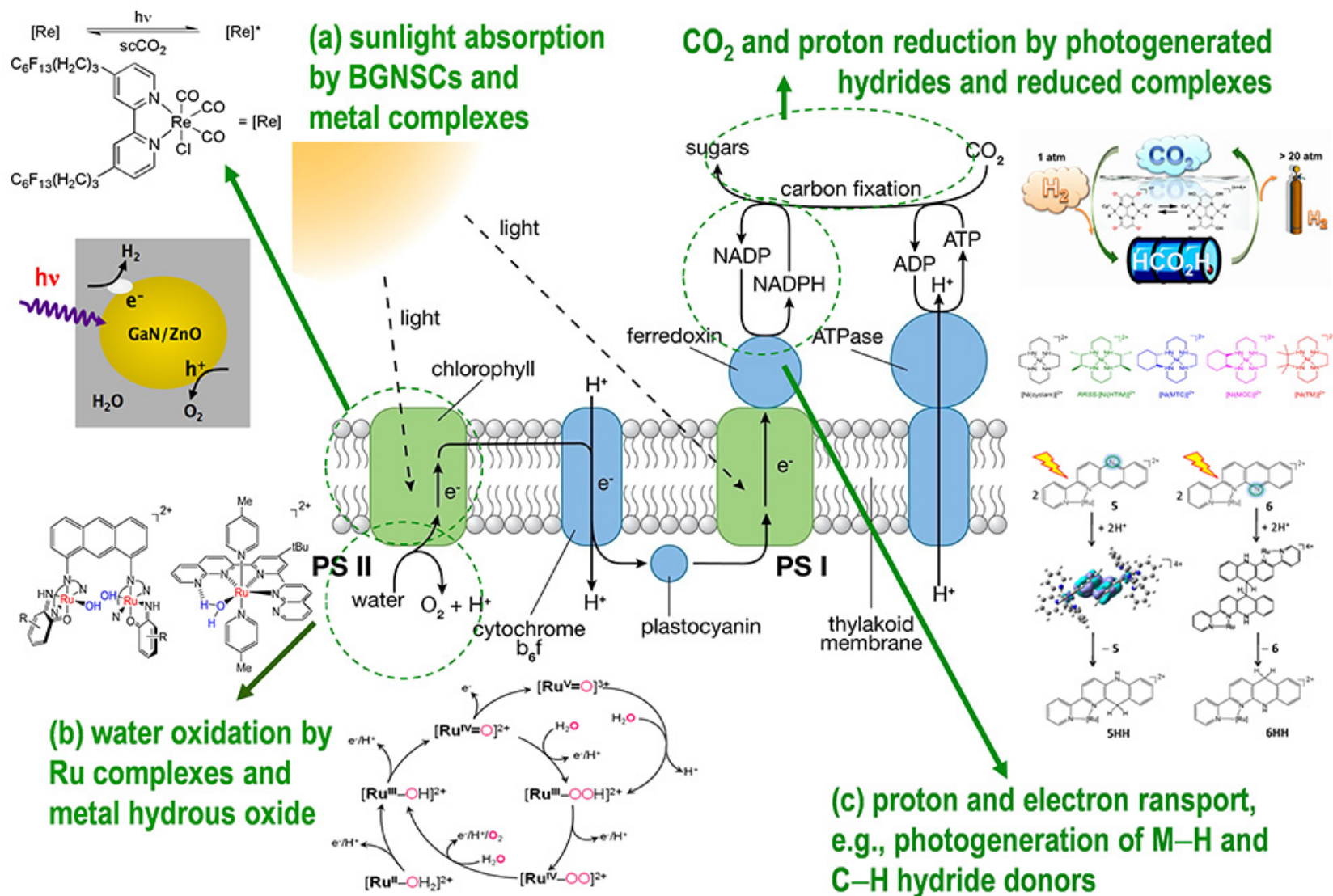


University of Illinois at Urbana-Champaign  
[http://www.ks.uiuc.edu/Research/bio\\_ener/LH\\_2/lh2-big.gif](http://www.ks.uiuc.edu/Research/bio_ener/LH_2/lh2-big.gif)



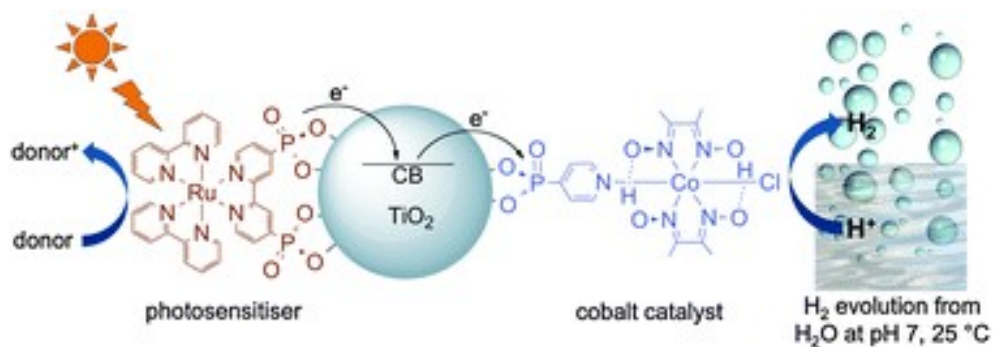
Brookhaven National Laboratory  
<https://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=112190>

# Funkcionális molekulák - mesterséges fotoszintézis



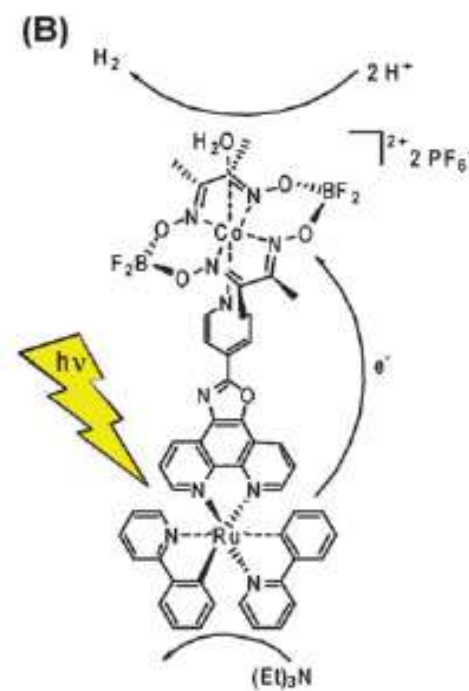
University of Illinois at Urbana-Champaign  
<https://www.bnl.gov/chemistry/AP/>

# Funkcionális molekulák - fényhasználó rendszerek



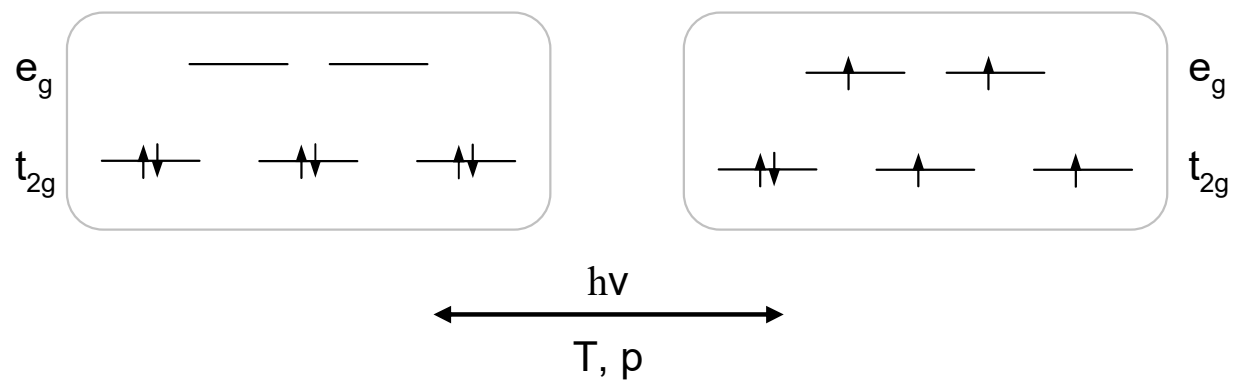
F. Lakadamyalia, E. Reisner *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1695-1697

átmenetifém-komplexek

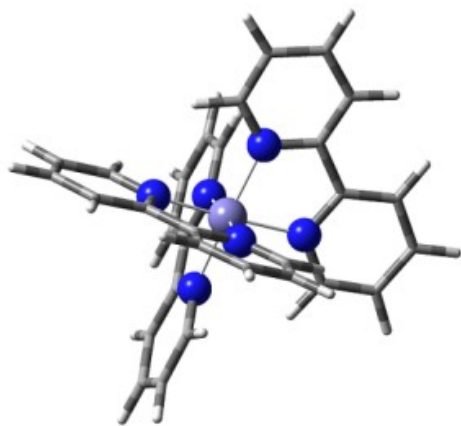


A. Fihri *et al. Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 564–567.

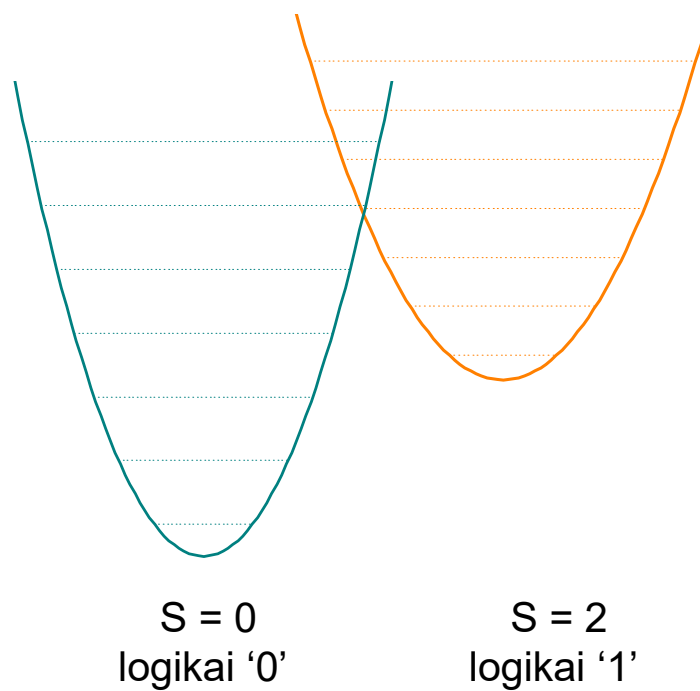
# Funkcionális molekulák - molekuláris kapcsolók



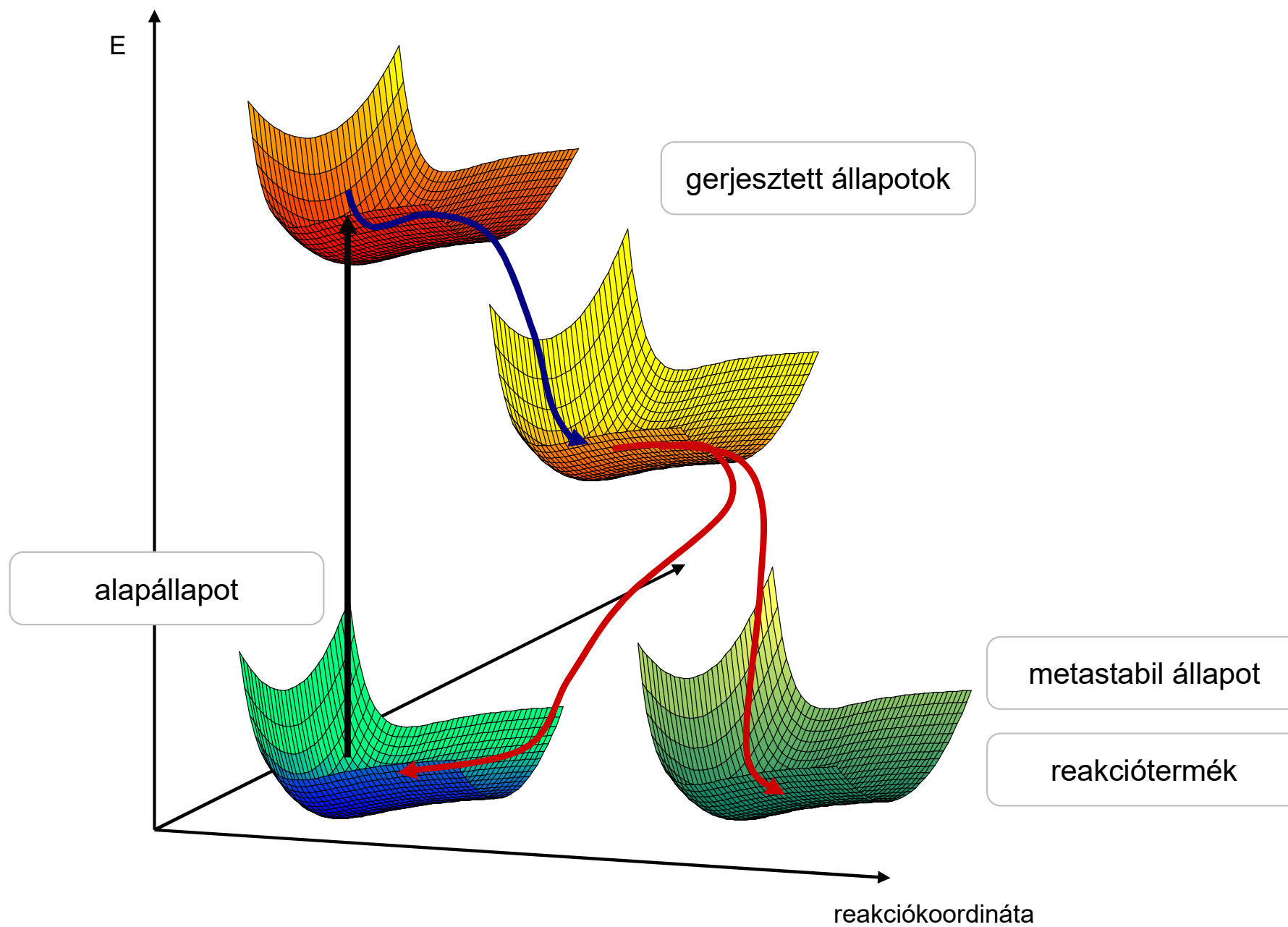
átmenetifém-komplexek



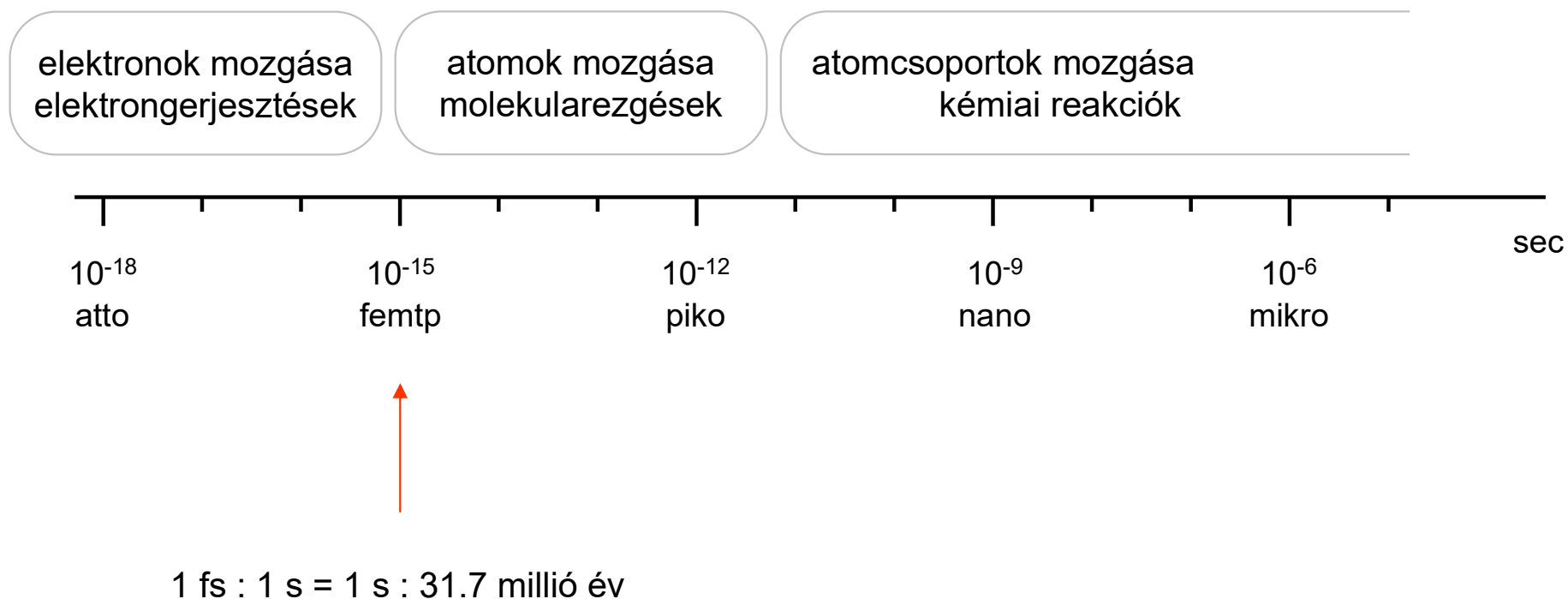
$Fe[(bipy)_3]^{2+}$



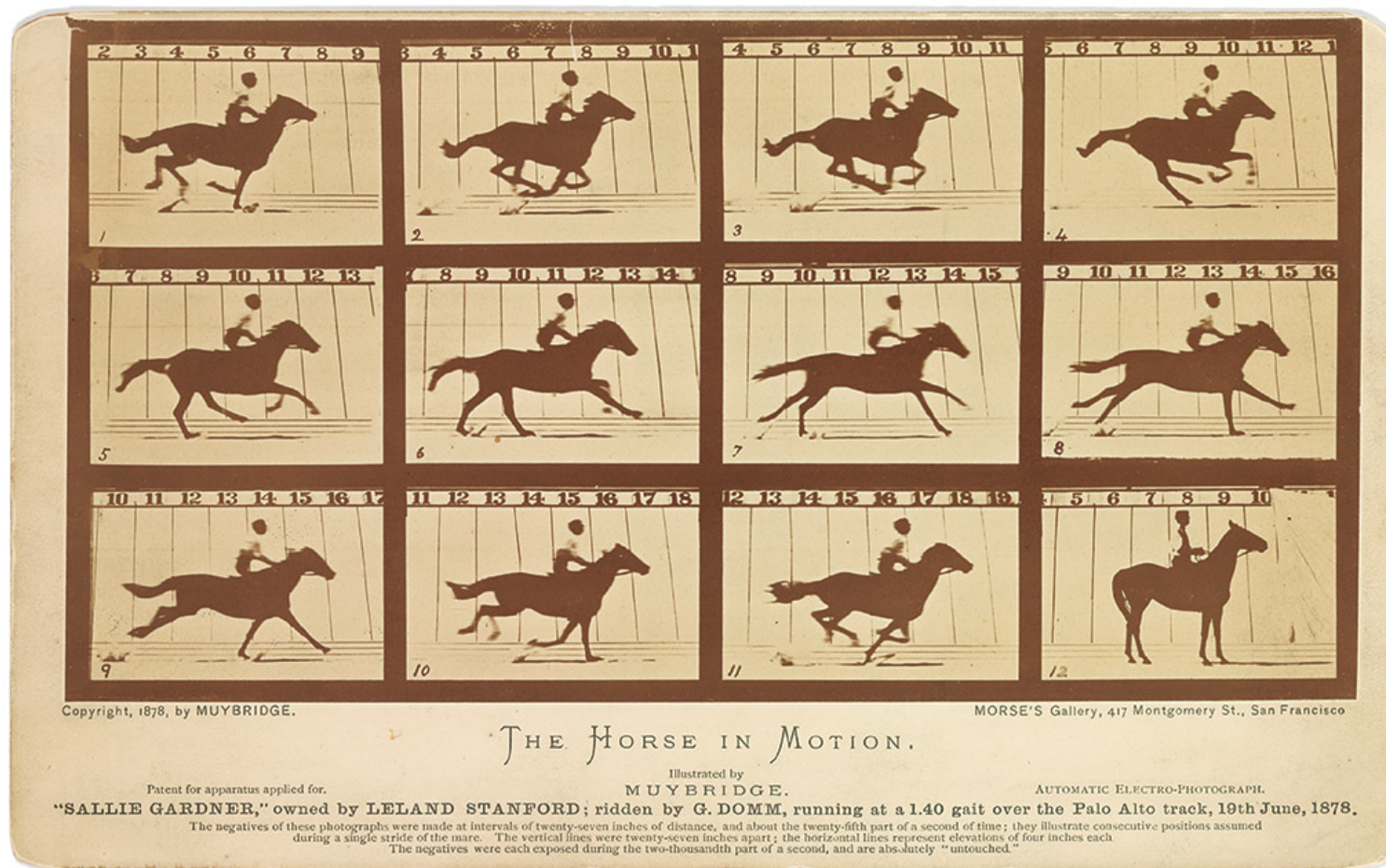
# Fénnyel gerjesztett molekulák



# Molekuláris változások időskálája



Kell egy gyors fényképezőgép ...



## The Horse in Motion

Eadweard Muybridge  
1878



# Nobel-díjasok

1967



Manfred Eigen  
Prize share: 1/2



Ronald George  
Wreyford Norrish  
Prize share: 1/4



George Porter  
Prize share: 1/4

"for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy"



1986



Dudley R.  
Herschbach  
Prize share: 1/3



Yuan T. Lee  
Prize share: 1/3



John C. Polanyi  
Prize share: 1/3

"for their contributions concerning the dynamics of chemical elementary processes"

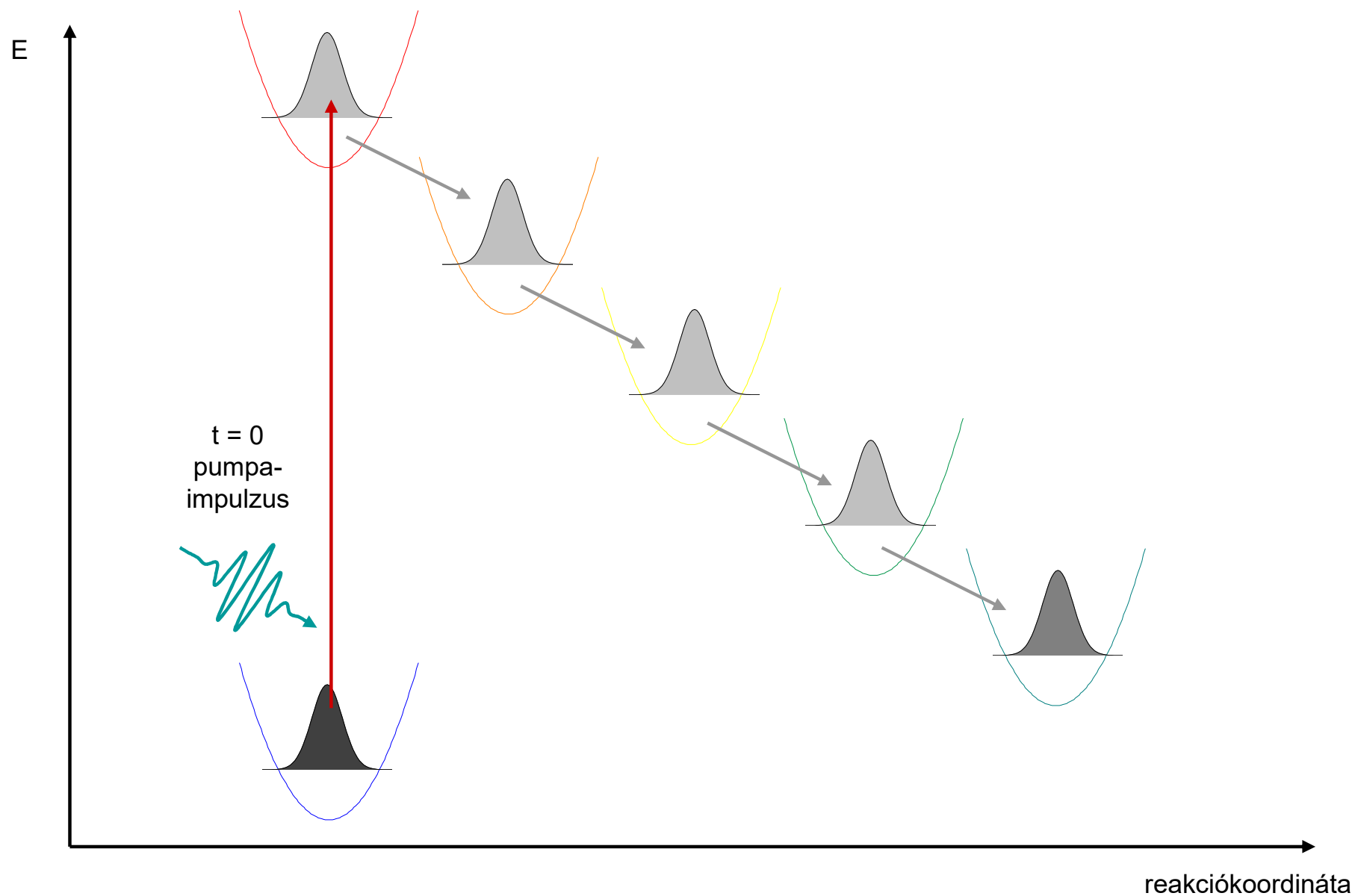
1999



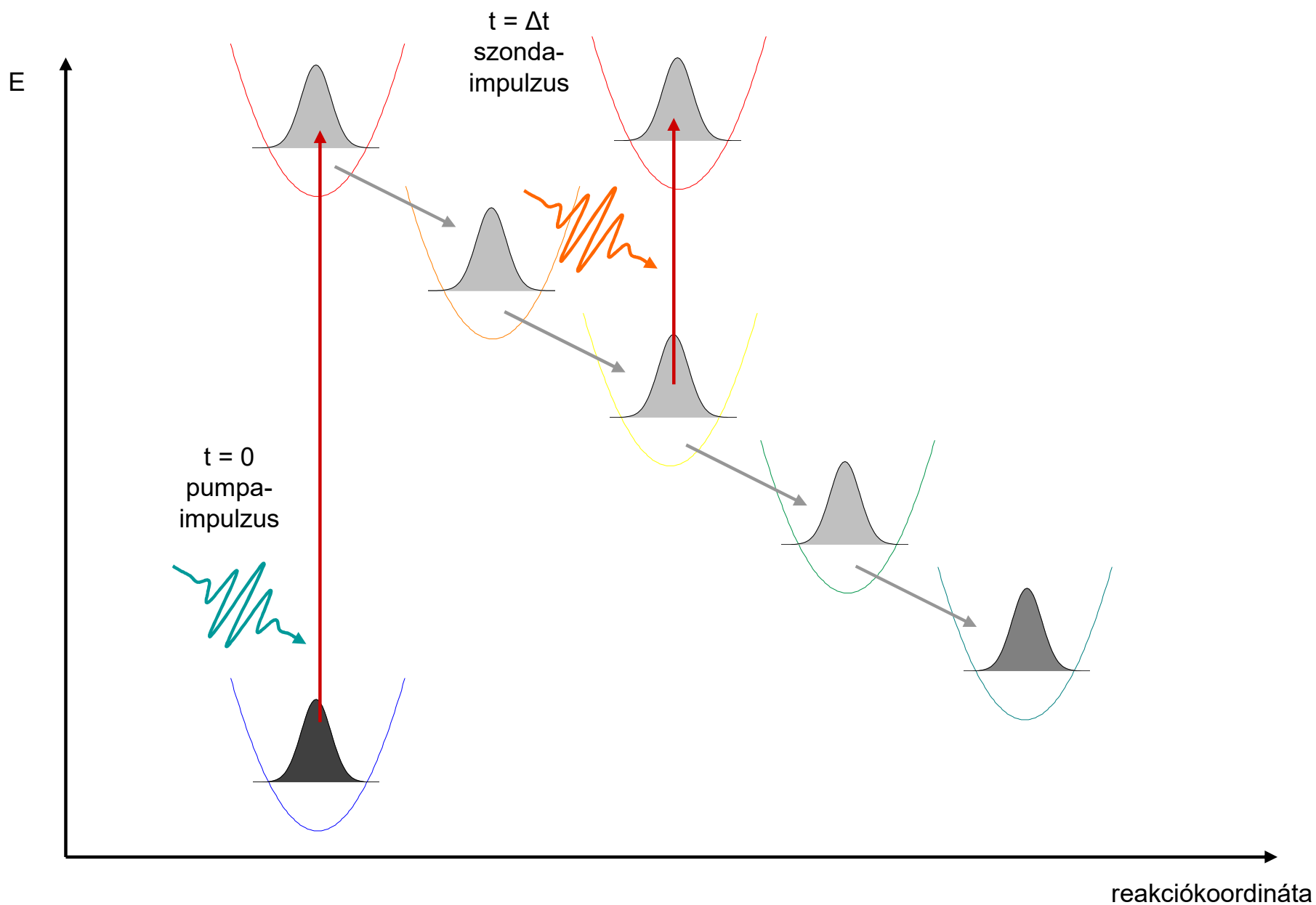
Ahmed H. Zewail  
Prize share: 1/1

"for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy"

# Ultragyors folyamatok tanulmányozása időfelbontásos spektroszkópiával



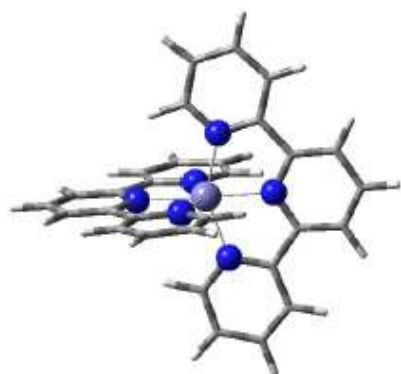
# Ultragyors folyamatok tanulmányozása időfelbontásos spektroszkópiával



# Metodológia

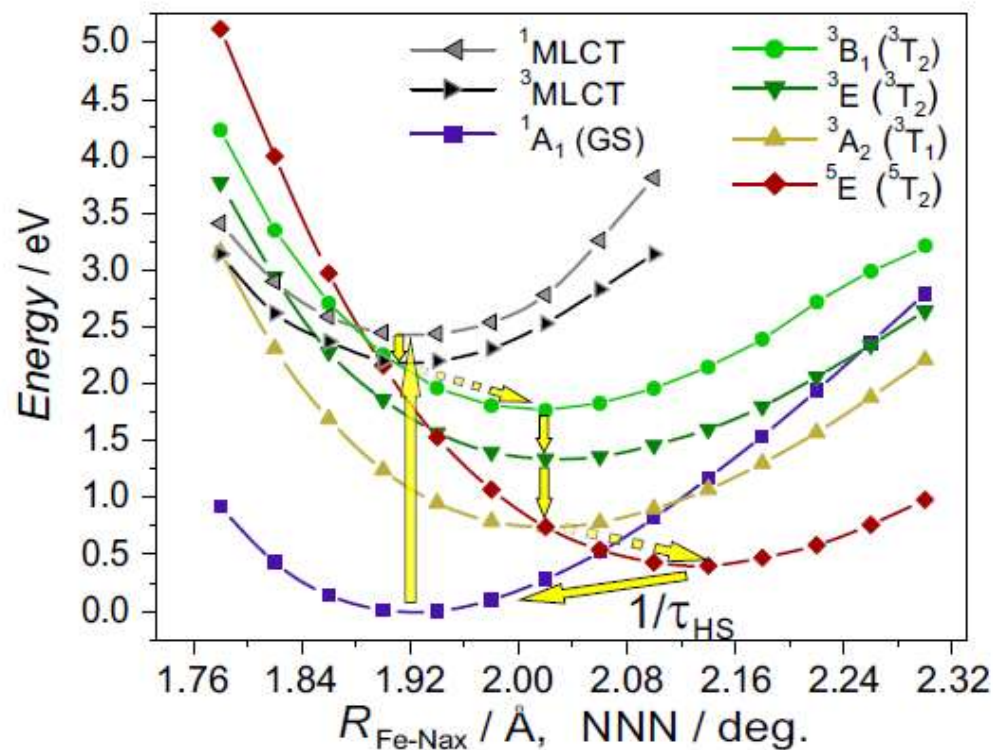


# Számított potenciális energia felületek, fotofizikai ciklus



$\text{Fe}[(\text{bipy})_3]^{2+}$

TD-DFT (B3LYP\*, TZVP)



Vankó et al., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 5888-5902



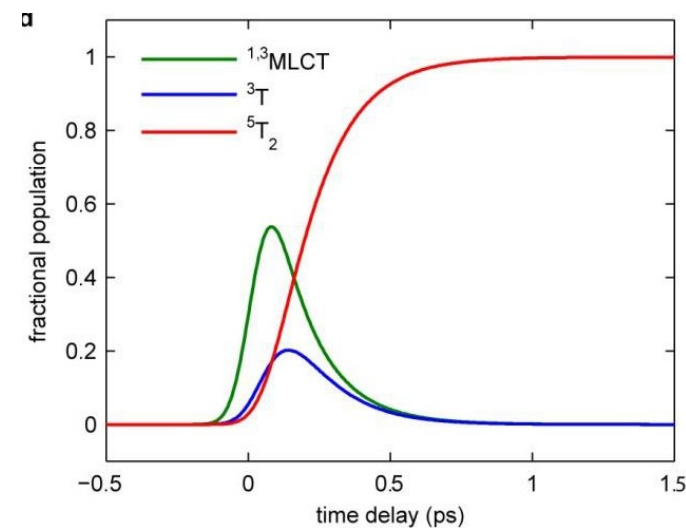
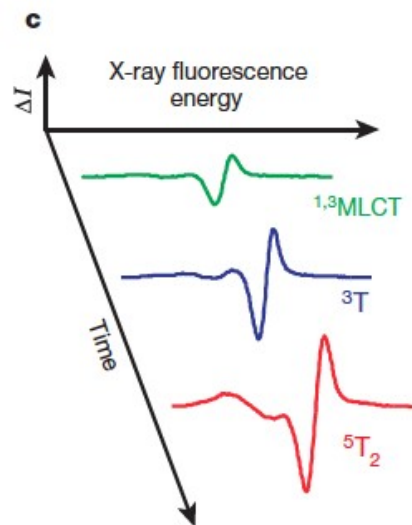
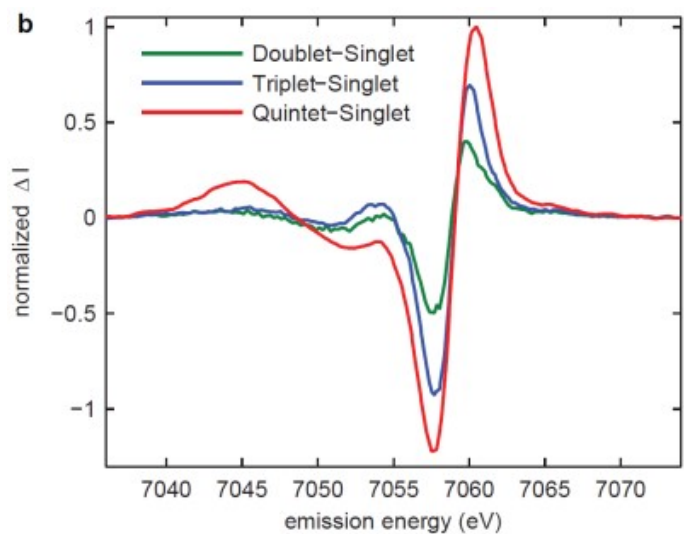
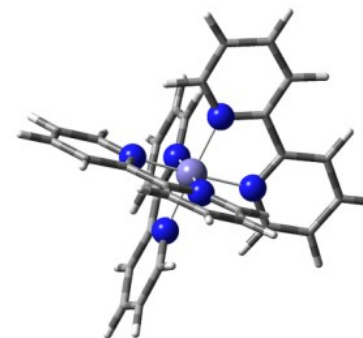
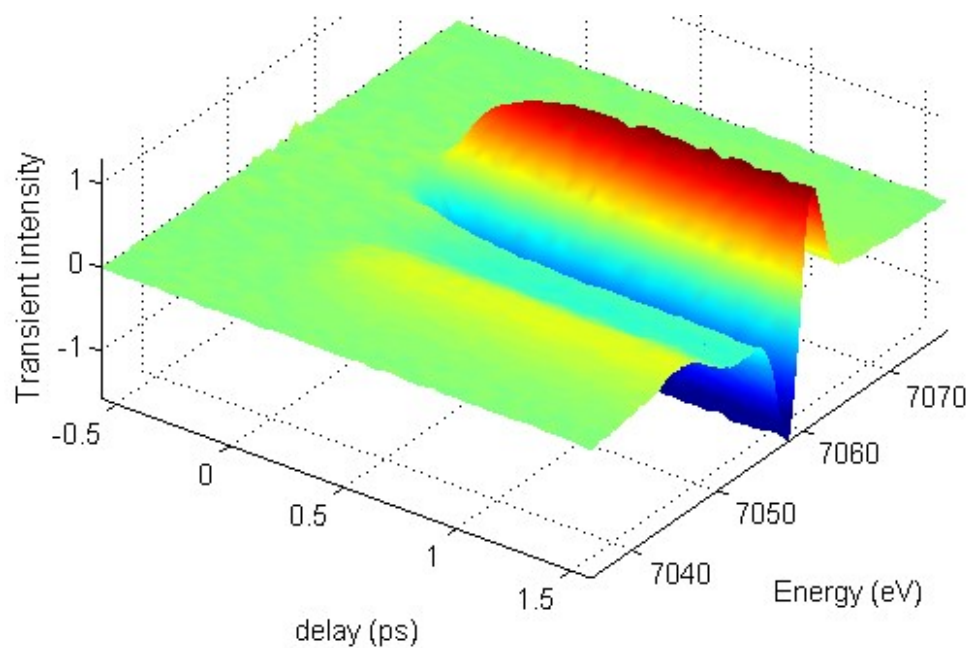
## Molekulatervezés

- fényhasznosító rendszerek : hosszú MLCT élettartam
- molekuláris kapcsolók : hosszú kvintett élettartam

# Spinállapot megváltozása – fs időfelbontás XES



XPP@LCLS, SLAC, 2012  
120 fs időfelbontás



W. Zhang, Gy Vankó et al., *Nature* 2014, 509, 345

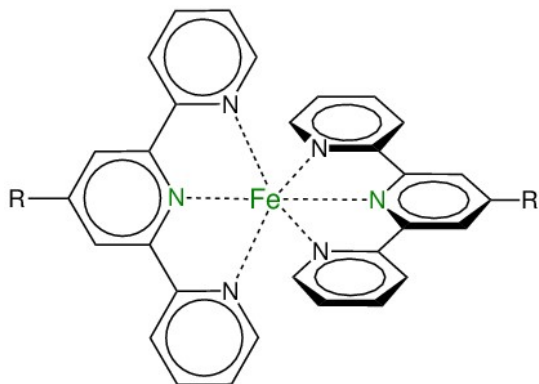


# Funkcionális molekulák tervezése



terpy = 2,2':6',2''-terpiridin

kvintett állapot élettartamának változtatása : a ligandum középső gyűrűjének helyettesítése a 4' pozícióban elektronküldő és elektronszívó hatású csoportokkal

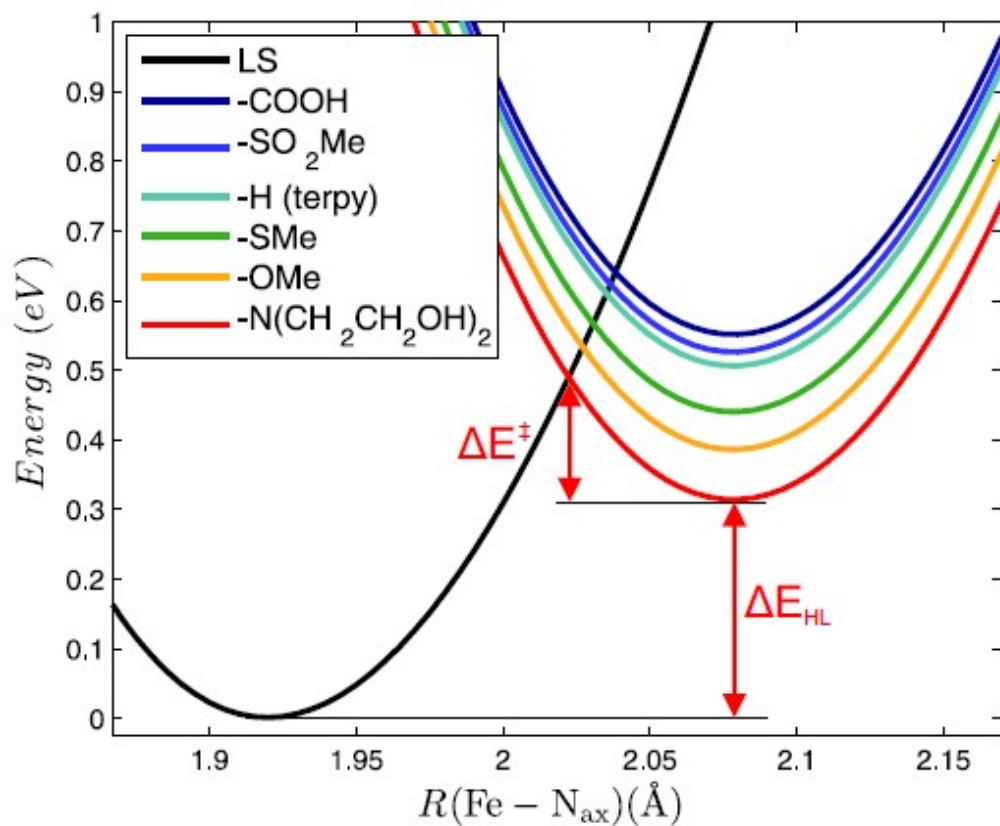


szubsztituensek

- $-\text{COOH}$
- $-\text{SO}_2\text{CH}_3$
- $-\text{H}$  (terpy)
- $-\text{SCH}_3$
- $-\text{OCH}_3$
- $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH})_2$

# Számított kvintett állapot energiák

kvantumkémia  
kvantumdinamika



$R$ (substituent)	$\Delta E_{\text{HL}}$ (meV)	$\Delta E^{\ddagger}$ (meV)	relative lifetime
COOH	550	91	0.8
SO <sub>2</sub> Me	525	98	1
H	505	105	1.3
SMe	493	128	3.2
OMe	385	148	7.2
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	312	177	23.3

$$\tau_i / \tau_{\text{ref}} = \exp \left( \left( \Delta E_i^{\ddagger} - \Delta E_{\text{ref}}^{\ddagger} \right) / kT \right)$$



# Ultragyors tranziens abszorpciós berendezés

ultragyors lézer-  
spektroszkópia

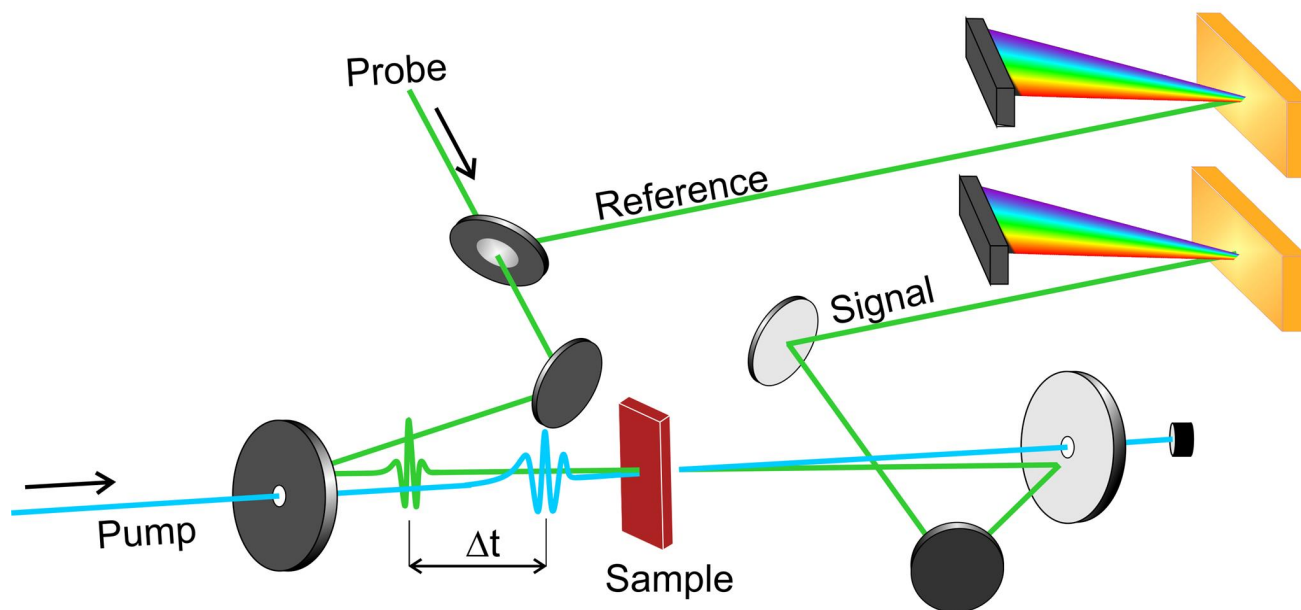
MTA Wigner FK Helios laboratórium

Ti:zafír lézeroszcillátor és erősítő

~45 fs impulzusok, 800 nm

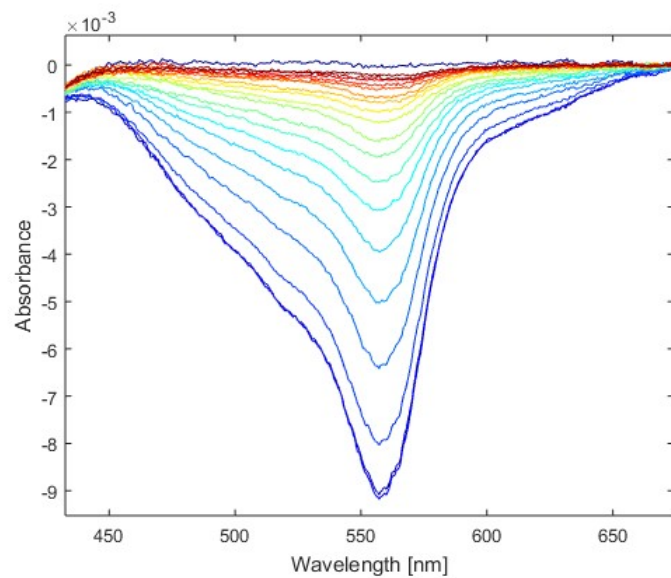
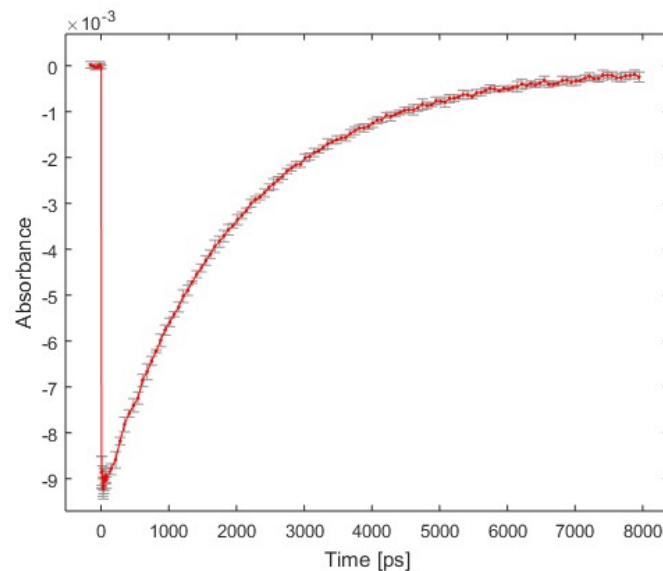
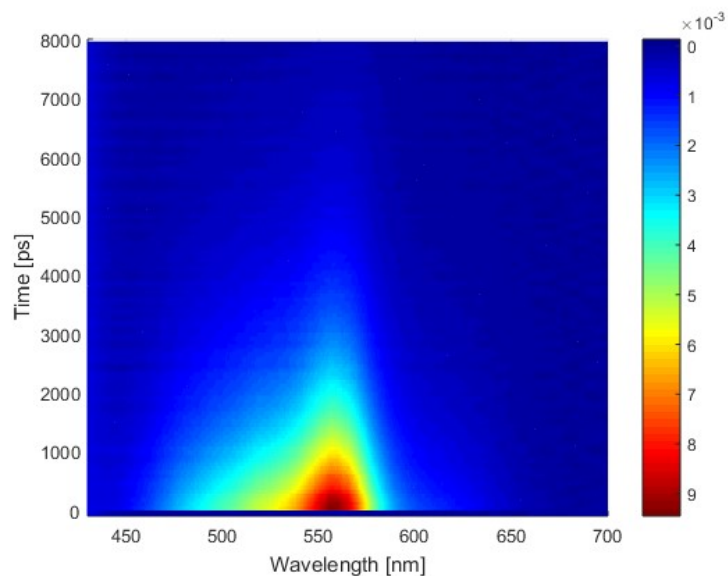
pumpa : SHG BBO

próba: WLC, zafír

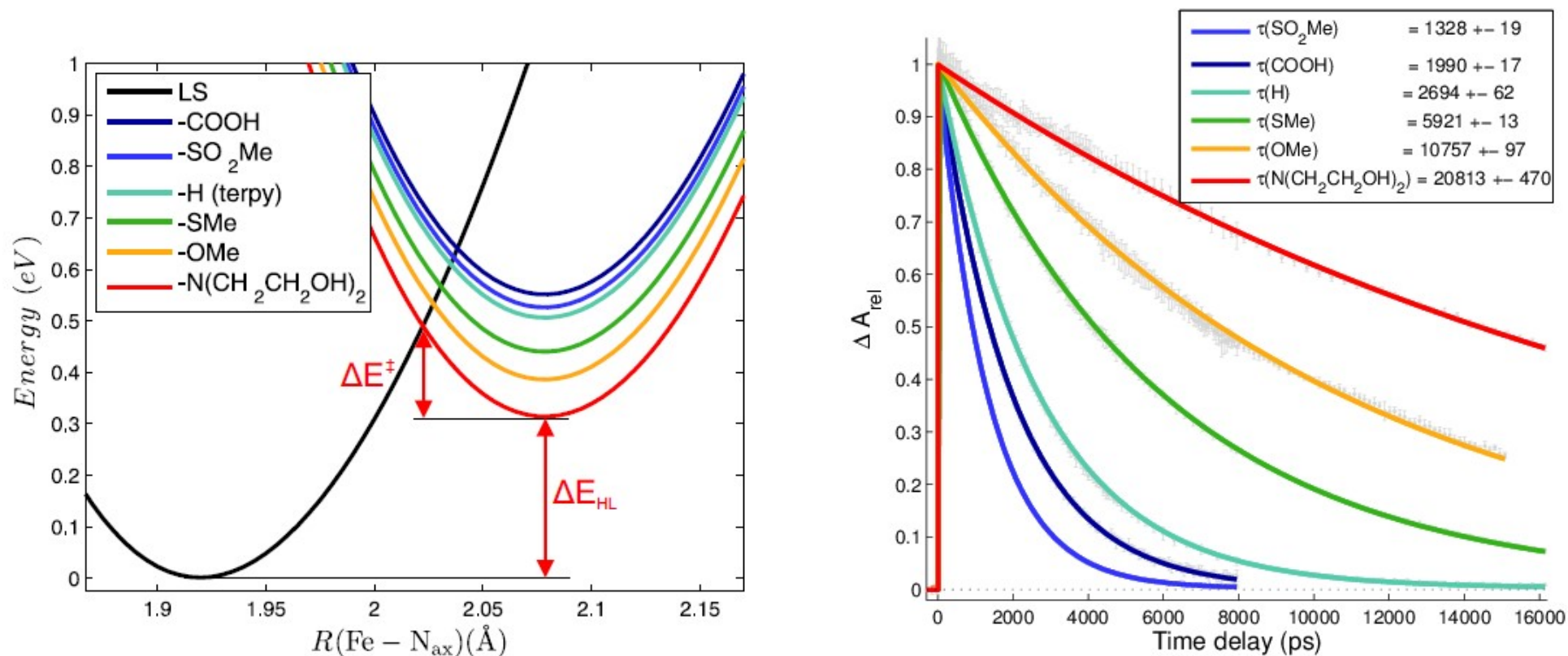


# Tranziens abszorpciós mérések: $[\text{Fe}(4'\text{-COOH-terpy})_2]^{2+}$

ultragyors lézer-  
spektroszkópia



# Számított kvintett állapot energiák, mért élettartamok



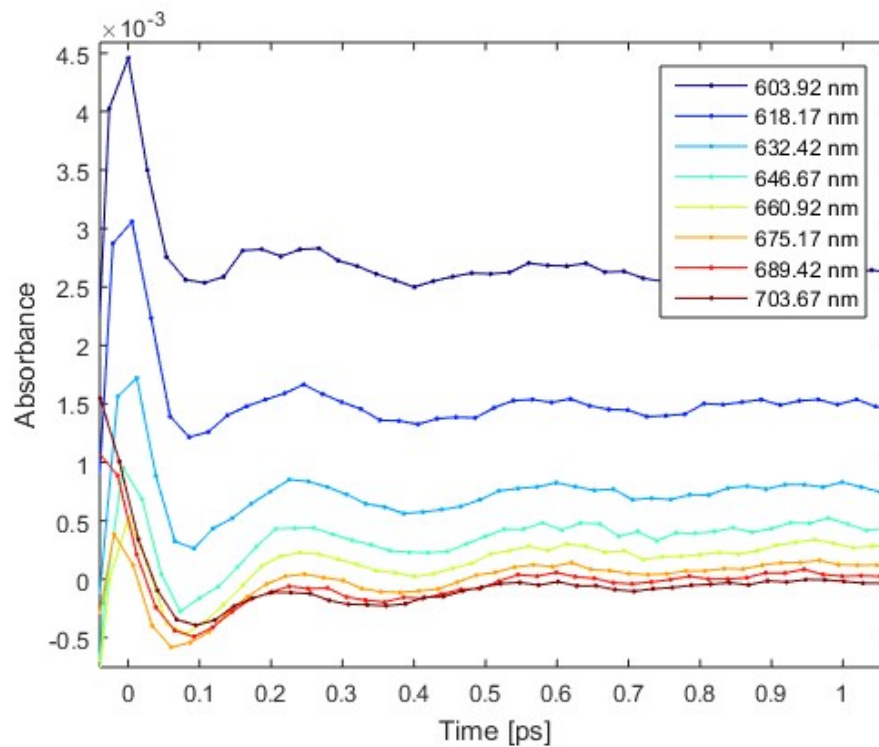
$R$ (substituent)	$\Delta E_{\text{HL}}$ (meV)	$\Delta E^\ddagger$ (meV)	relative lifetime	$\tau$ (ns)
COOH	550	91	0.8	1.99(2)
SO <sub>2</sub> Me	525	98	1	1.33(2)
H	505	105	1.3	2.69(6)
SMe	493	128	3.2	5.92(2)
OMe	385	148	7.2	10.7(1)
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	312	177	23.3	20.8(5)

$$\tau_i / \tau_{\text{ref}} = \exp \left( \left( \Delta E_i^\ddagger - \Delta E_{\text{ref}}^\ddagger \right) / kT \right)$$

# Tranziens abszorpciós mérések: $[\text{Fe}(4'\text{-CN-terpy})_2]^{2+}$

ultragyors lézer-  
spektroszkópia

rövid időskála - oszcilláció - magmozgások koherens gerjesztése



# Köszönetnyilvánítás

Femtoszekundumos Spektroszkópia és Röntgenspektroszkópia Kutatócsoport

- Vankó György
- Sárosiné Szemes Dorottya
- Papp Mariann
- Bogdán Csilla
- Németh Zoltán

Varga László, Evo Blocks Kft., Budapest

MTA Lendület program, LP2013-59

VEKOP-2.3.2-16-2017-00015 – Ultranagy sebességű molekuláris és nanooptikai kapcsolók kutatása