

Załącznik nr 2  
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego  
w dziedzinie nauk fizycznych w dyscyplinie fizyka

**Autoreferat**

1. Imię i Nazwisko: Piotr Fita

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- a) Stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki, specjalność optyka,  
nadany przez Radę Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w dniu 12.05.2008

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Ultraszybka dynamika cząsteczek fotoreaktywnych*”

- b) Tytuł zawodowy magistra uzyskany na kierunku fizyka w zakresie optyki,  
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 05.09.2003

Tytuł pracy magisterskiej: „*Femtosekundowa dynamika stanów wzbudzonych cząsteczek organicznych*”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.

2008- adiunkt na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

2008-2010 postdoc na Uniwersytecie w Genewie

**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**

- a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Cykl publikacji powiązanych tematycznie pt. ***Od procesów fizycznych do reakcji chemicznych na powierzchniach cieczy – badania za pomocą generacji drugiej harmonicznej światła.***

- b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

**H1.** P. Fita, A. Punzi, E. Vauthey, *Local Viscosity of Binary Water plus Glycerol Mixtures at Liquid/Liquid Interfaces Probed by Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation*, J. Phys.Chem. C **113**, 20705 - 20712 (2009). Udział wnioskodawcy: koncepcja pracy, wykonanie pomiarów, analiza i interpretacja wyników, pisanie manuskryptu, ok. 70%.

**H2.** M. Fedoseeva, P. Fita, A. Punzi, E. Vauthey, *Salt Effect on the Formation of Dye Aggregates at Liquid/Liquid Interfaces Studied by Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation*, J. Phys.Chem. C **114**, 13774 - 13781 (2010). Udział wnioskodawcy: koordynacja prac, pomiary drugiej harmonicznej w zależności od stężenia barwnika (Rys. 8), opracowanie modelu do analizy danych, interpretacja wyników, korekty manuskryptu, ok. 30%

- H3.** P. Fita, M. Fedoseeva, E. Vauthey, *Ultrafast Excited-State Dynamics of Eosin B: A Potential Probe of the Hydrogen-Bonding Properties of the Environment*, J. Phys.Chem. A **115**, 2465 - 2470 (2011). Udział wnioskodawcy: koncepcja pracy, pomiary absorpcji przejściowej eozyn B i Y, analiza i interpretacja wyników, pisanie manuskryptu, ok. 70%.
- H4.** P. Fita, M. Fedoseeva, E. Vauthey, *Hydrogen-Bond-Assisted Excited-State Deactivation at Liquid/Water Interfaces*, Langmuir **27**, 4645 - 4652 (2011). Udział wnioskodawcy: koncepcja pracy, koordynacja pomiarów drugiej harmonicznej na powierzchniach woda/dodekan, pomiary drugiej harmonicznej na powierzchni woda/dekanol, analiza i interpretacja wyników, pisanie manuskryptu, ok. 50%.
- H5.** M. Fedoseeva, P. Fita, E. Vauthey, *Excited-State Dynamics of Charged Dyes at Alkane/Water Interfaces in the Presence of Salts and Ionic Surfactants*, Langmuir **29**, 14865 - 14872 (2013). Udział wnioskodawcy: pomysł badań powierzchni w obecności związków powierzchniowo czynnych (SDS i CTAB), pomiary TRSSHG zieleni malachitowej (MG) w obecności SDS (Rys. 6), korekty manuskryptu, ok. 10%.
- H6.** P. Fita, *Toward Understanding the Mechanism of Phase Transfer Catalysis with Surface Second Harmonic Generation*, J. Phys.Chem. C **118**, 23147 - 23153 (2014). Udział wnioskodawcy: koncepcja pracy, budowa układu doświadczalnego, wykonanie pomiarów, opracowanie modelu, analiza i interpretacja wyników, pisanie manuskryptu, 100%.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Przez stulecia rozwoju fizyki i chemii badania materii koncentrowały się na wnętrzach ciał, a nie na ich powierzchni. Jest to zrozumiałe, bo ilość materii znajdująca się w jednoatomowej (jednocząsteczkowej) warstwie na powierzchni obiektów o makroskopowych rozmiarach jest nieporównanie mniejsza niż w ich wnętrzu. Fakt ten z jednej strony zdaje się sugerować, że wpływ atomów lub cząsteczek powierzchniowych na własności i zachowanie ciała makroskopowego jest zaniedbywalnie mały. Z drugiej zaś – bardzo utrudnia badania powierzchni, bo w wielu doświadczeniach wpływ materii powierzchniowej jest całkowicie maskowany przez wielokrotnie większą ilość materii we wnętrzu badanego ciała. Jednak w ostatnich dekadach badania z zakresu fizyki materii skondensowanej coraz bardziej zwracają się ku powierzchniom, bowiem odkryto i rozumiano ich znaczenie dla zjawisk tak ważnych jak plazmony powierzchniowe<sup>1</sup>, ośrodków tak zaskakujących jak izolatory topologiczne<sup>2</sup> i technologii tak obecnie potrzebnych jak energetyka słoneczna. Ponadto rozwój nanotechnologii, które wykorzystują obiekty składające się z niewielkiej liczby atomów lub cząsteczek oznacza, że w obiektach, które już niedługo mogą być wykorzystywane praktycznie, ilości materii powierzchniowej w porównaniu do objętościowej przestanie być zaniedbywalnie mała, a zacznie być porównywalna lub nawet dominująca. Ekstremalnym przykładem może być tutaj grafen, którego warstwa w całości musi być traktowana jak powierzchnia.

Zdecydowanie mniej uwagi niż powierzchniom ciał stałych poświęcano dotychczas powierzchniom cieczy. Fakt ten nie znajduje usprawiedliwienia, bo choć zjawiska występujące na powierzchniach cieczy nie są tak spektakularne jak te na powierzchniach metali i półprzewodników, to ze względu na powszechność wody na Ziemi i w organizmach żywych, własności jej powierzchni mogą decydować o przebiegu wielu reakcji kluczowych dla istnienia człowieka. W skali makroskopowej dotyczy to olbrzymiej powierzchni wody oceanicznej i wody zgromadzonej w atmosferze w postaci aerozoli, w szczególności chmur. Zarówno na powierzchni oceanów jak i na powierzchni kropeł wody adsorbowane są cząsteczki chemiczne będące produktem zarówno przemysłu jak i naturalnych procesów biologicznych, które ulegają reakcjom chemicznym i fotochemicznym pod wpływem światła

słonecznego<sup>3,4</sup>. Z kolei o przebiegu reakcji pod powierzchnią oceanów, a nawet o możliwości istnienia życia w głębinach, decyduje transport cząsteczek pomiędzy wodą a atmosferą, uzależniony od własności warstwy je rozdzielającej. W skali mikroskopowej – nie mniej ważne są procesy zachodzące na powierzchniach błon komórkowych, rozdzielających wnętrza komórek od otaczającego je środowiska wodnego. Również tutaj zachodzące procesy obejmują zarówno reakcje chemiczne z udziałem cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchniach (na przykład leków) jak i procesy transportu pomiędzy wnętrzem komórek a ich otoczeniem<sup>5</sup>.

O ile więc zaniedbań w badaniach powierzchni cieczy nie można uzasadnić małą wagą zagadnienia, to można upatrywać ich przyczyny w dużych trudnościach związanych z takimi badaniami. Do badania powierzchni cieczy, a zwłaszcza międzypowierzchni rozdzielających dwie ciecze nie można na ogół zastosować dobrze ugruntowanych i bardzo zaawansowanych technik stosowanych w fizyce powierzchni ciała stałego, bo zazwyczaj opierają się one na rozpraszaniu elektronów, neutronów i promieni rentgenowskich<sup>6</sup>. Z kolei klasyczne metody optyczne, oparte na absorpcji, emisji i rozpraszaniu światła, stosowane z powodzeniem w badaniach cieczy i roztworów, zawodzą przy badaniu ich powierzchni, bo oddziaływanie światła z powierzchnią jest całkowicie maskowane przez oddziaływanie z cząsteczkami znajdującymi się w głębszych warstwach cieczy. Tylko w niewielkim stopniu pomaga tu ograniczenie zasięgu oddziaływania przy wykorzystaniu zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia lub mikroskopii bliskiego pola, bo np. głębokość wnikania fali ewanescentnej do ośrodka jest rzędu 100 nm, podczas gdy efekty powierzchniowe obejmują co najwyżej kilka warstw molekularnych (typowo kilka nm). Dlatego znaczący postęp w rozwoju badań powierzchni dokonał się dopiero wówczas, gdy możliwa stała się obserwacja optycznych procesów nieliniowych na powierzchniach, co wymagało osiągnięcia odpowiedniego poziomu wyrafinowania zarówno źródeł światła jak i metod detekcji. W ciągu ostatnich 2-3 dekad to właśnie optyczna spektroskopia nieliniowa została uznana za podstawowe narzędzie do badania własności powierzchni i przebiegu procesów zachodzących na powierzchniach cieczy<sup>7-9</sup>.

Optyka nieliniowa narodziła się dopiero po wynalezieniu lasera, który – jak w latach 60-tych pisał prof. Arkadiusz H. Piekara – ukazał nowe oblicze optyki. Klasyczne źródła, jedyne dostępne wcześniej, wytwarzają światło o natężeniu na tyle małym, że spełnione jest przybliżenie liniowe, zgodnie z którym polaryzacja oświetlonego światłem ośrodka jest wprost proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego fali. Z tego też względu w życiu codziennym nie widzimy żadnych zjawisk nieliniowych. Dopiero lasery pozwalają na wytworzenie światła o natężeniu tak dużym, że przybliżenie liniowe nie opisuje już dobrze polaryzacji i ujawniają się zjawiska związane z tym, że w zależności polaryzacji od natężenia pola elektrycznego znaczący udział mają wyrazy o wyższych potęgach. Uwzględnienie wyrazu kwadratowego oznacza, że zmiany polaryzacji wywołane polem elektrycznym oscylującym z częstością  $\omega$  zawierają także składową oscylującą z dwukrotnie większą częstością,  $2\omega$ . To z kolei oznacza, że ośrodek emituje falę elektromagnetyczną o częstości dwukrotnie większej niż częstość fali padającej. Zjawisko to, generację drugiej harmonicznej światła, można uznać za najprostszy efekt nieliniowy w optyce<sup>10</sup>.

Ze względu na symetrię, polaryzowalność drugiego rzędu jest zerowa w ośrodkach, które mają środek inwersji, a więc w kryształach o wysokiej symetrii, ośrodkach amorficznych, szklach i cieczach. Jednak na granicy ośrodków o różnych własnościach symetria środkowa jest złamana, co dopuszcza zachodzenie procesów drugiego (i ogólnie, parzystego) rzędu na powierzchniach ciał, nawet jeśli są one wzbronione przez symetrię w ich wnętrzu. Ta właśnie cecha leży u podstaw badania powierzchni technikami optyki nieliniowej, których czułość jest ograniczona tylko do obszaru, gdzie złamana jest symetria środkowa ośrodka, a więc do obszaru, który można z definicji uznać za powierzchnię. Zatem pewne informacje o własnościach powierzchni cieczy można uzyskać już w relatywnie prostym doświadczeniu, w którym jest ona oświetlona wiązką światła laserowego, a rejestrowane jest wygenerowane na powierzchni światło o dwukrotnie większej częstości (Rys. 1). W taki sposób można np. określić uporządkowanie cząsteczek na powierzchni typu alkan/woda<sup>11</sup>, oświetlając powierzchnię

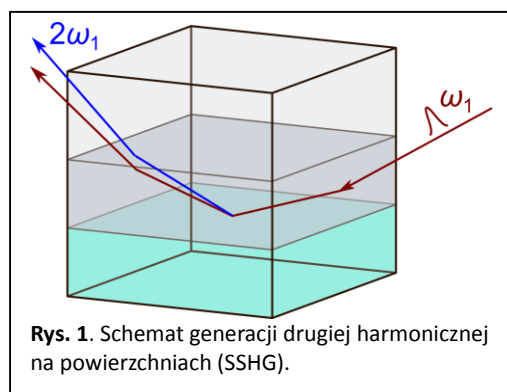
rozdzielającą te ciecze wiązką silnych quasi-monochromatycznych impulsów laserowych, jednak wiedza uzyskana w tak prostym schemacie (określanym akronimem SSHG – *Surface Second Harmonic Generation*) jest bardzo ograniczona.

Rzeczywistość techniki nieliniowych na powierzchniach poszedł więc w dwóch kierunkach. W pierwszym z nich badaną powierzchnię oświetla się nie jedną, lecz dwiema wiązkami światła, z których przynajmniej jedną można przestrajac w pewnym zakresie widma. Nieliniowość kwadratowa w takim układzie prowadzi do generacji fal elektromagnetycznych o częstościach będących sumą (SSFG – *Surface Sum Frequency Generation*) lub różnicą (SDFG – *Surface Difference Frequency Generation*) częstości fal padających. Jeśli jedna z tych częstości odpowiada energii przejść w cząsteczkach (ewentualnie atomach, jonach) znajdujących się na powierzchni, to dzięki rezonansowemu oddziaływaniu światła z tymi cząsteczkami nieliniowa polaryzowalność ośrodka rośnie (nawet o rzędy wielkości) i tym samym rośnie natężenie generowanej fali. Przestrajając jedną z wiązek i rejestrując natężenie generowanego światła w zależności od jej częstości można uzyskać informację o strukturze energetycznej cząsteczek, czyli o energii ich poziomów elektronowych i/lub oscylacyjnych.

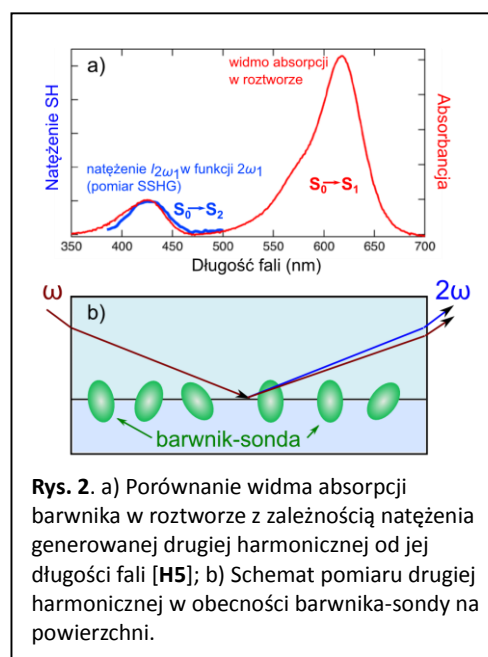
Dwie wiązki oświetlające powierzchnię mogą się mieścić w zupełnie różnych zakresach częstości fal elektromagnetycznych, dlatego obecnie najczęściej wykorzystywany i najbardziej potężny wariant tej metody to taki, w którym jedna z wiązek jest widzialna, a druga mieści się w zakresie podczerwieni, odpowiadającym energiom oscylacji w cząsteczkach. Przestrajanie wiązki podczerwonej pozwala uzyskać widma oscylacyjne molekuł powierzchniowych, te z kolei dostarczają wielu informacji o strukturze powierzchni, stężeniu powierzchniowym wybranych cząsteczek, a także o występowaniu określonego rodzaju wiązań chemicznych i ich sile (np. wiązań wodorowych). SSFG jest więc obecnie podstawowym narzędziem spektroskopii oscylacyjnej (w mniejszym stopniu elektronowej) na powierzchniach<sup>8</sup>.

Drugi kierunek rozwoju techniki nieliniowych, w który wpisuje się cykl publikacji [H1-H6] będących podstawą niniejszego wniosku, obejmuje także rozwinięcie generacji drugiej harmonicznej (SSHG), by ta doświadczalnie prostsza niż SSFG technika, także mogła dostarczać szerszych informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni. W założeniu, przez samo przestrajanie długości fali wiązki światła padającej na powierzchnię (nazywanej dalej wiązką próbkującą) i pomiar natężenia generowanej drugiej harmonicznej można uzyskać informację o energii przejść elektronowych w cząsteczkach na powierzchni, dzięki efektowi rezonansowego wzmocnienia, analogicznie jak w SSFG. W przypadku SSHG wzmocnienie zachodzi, gdy energia fotonów wiązki próbkującej odpowiada energii przejść jedno- lub dwufotonowych<sup>9</sup>. W większości przypadków rezonans dwufotonowy zachodzi, gdy podwojona energia fotonów wiązki próbkującej odpowiada różnicy energii poziomów elektronowych, zatem zależność natężenia drugiej harmonicznej od długości fali w pewnym zakresie odzwierciedla elektronowe widmo absorpcyjne cząsteczki (Rys. 2a). Dlatego w dalszym ciągu dyskusji, przyjęto dla uproszczenia, że pomiar SSHG pozwala zmierzyć elektronowe widmo absorpcyjne cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni.

Ze względów praktycznych możliwe jest bezpośrednie próbkowanie przejść jedynie w zakresie widzialnym, ewentualnie tylko bliskiego nadfioletu, a więc



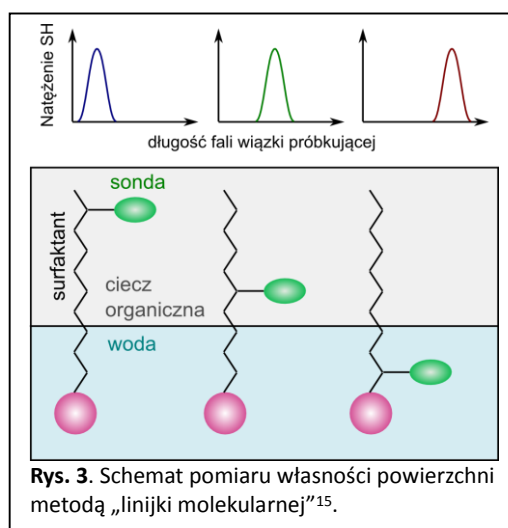
Rys. 1. Schemat generacji drugiej harmonicznej na powierzchniach (SSHG).



Rys. 2. a) Porównanie widma absorpcji barwnika w roztworze z zależnością natężenia generowanej drugiej harmonicznej od jej długości fali [H5]; b) Schemat pomiaru drugiej harmonicznej w obecności barwnika-sondy na powierzchni.

w zakresie mało interesującym z punktu widzenia badań widm cieczy organicznych i wody. Dlatego większość badań powierzchni cieczy za pomocą SSHG prowadzi się w układach, do których dodatkowo wprowadza się cząsteczkę barwnika, o silnych przejściach w zakresie widzialnym (Rys. 2b). Barwnik taki, po zaadsorbowaniu na powierzchni, pełni rolę cząsteczki-sondy, a jego obecność skutkuje rezonansowym wzmocnieniem generacji drugiej harmonicznej dla odpowiednich częstotliwości wiązki próbującej. Wybór barwnika w takim doświadczeniu oczywiście powinien być nieprzypadkowy, bo od niego (i od sposobu prowadzenia pomiaru) zależy rodzaj uzyskiwanej informacji. Można np. wykorzystać cząsteczkę, której widmo elektronowe w znany sposób zależy od wybranego parametru otoczenia (np. polarności<sup>12</sup>, kwasowości<sup>13</sup>, zdolności do tworzenia wiązań wodorowych<sup>14,15</sup> itp.) i zarejestrować natężenie drugiej harmonicznej w zależności od energii fotonów próbujących, uzyskując w ten sposób widmo barwnika-sondy na powierzchni, a w rezultacie – wartość tego parametru w warstwie powierzchniowej. Alternatywnie, wykonując pomiary dla różnych polaryzacji wiązki próbującej i drugiej harmonicznej można uzyskać informację o rozkładzie orientacji cząsteczek na powierzchni<sup>16–18</sup>, a co za tym idzie – o asymetrii sił działających na zaadsorbowane cząsteczki barwnika-sondy. Połączenie pomiarów SSHG z technikami syntezy chemicznej, pozwalającymi uzyskać barwniki-sondy o odpowiednich własnościach, daje już całkiem znaczące możliwości badania własności fizykochemicznych powierzchni.

Eleganckim przykładem takiego podejścia jest pomiar zdolności do tworzenia wiązań wodorowych w środowisku otaczającym granicę wody i cieczy organicznej za pomocą „linijki molekularnej”<sup>15</sup>. Na potrzeby tych badań zsyntezowano cząsteczki-sondy, składające się z surfaktantu i właściwej sondy, N-metylo-p-metoksyaniliny (NMMA), podstawionej w różnych odległościach od polarnej „głowy” surfaktantu. Widmo NMMA zależy od tego, czy otoczenie ma zdolność do tworzenia wiązań wodorowych jako donator lub jako akceptor. Zatem rejestrując widma różnych „linijek molekularnych” stwierdzono, jakiego typu wiązania tworzy woda z NMMA, w różnej odległości od granicy cieczy (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat pomiaru własności powierzchni metodą „linijki molekularnej”<sup>15</sup>.

Przedstawiony powyżej schemat badania własności fizykochemicznych powierzchni, oparty na zastosowaniu barwnika – spektralnej sondy – ma duży potencjał, którego pełne wykorzystanie wymaga jeszcze opracowania i scharakteryzowania odpowiednich sond. Jest to jednak metoda stacjonarna, dostarczająca informacji o statycznych wartościach parametrów. Natomiast z punktu widzenia potencjalnych badań reakcji chemicznych na powierzchniach ważniejsze wydają się być badania dynamiczne. SSHG może być pomocna również w tym przypadku – w zastosowaniu do procesów indukowanych światłem, a więc tych, które leżą u podstaw reakcji fotochemicznych. By uzyskać możliwość pomiarów czasowo-rozdzielczych, klasyczny układ pomiarowy do SSHG należy uzupełnić o dodatkową wiązkę pompującą, służącą do wzbudzenia cząsteczek oddziałujących z wiązką próbującą, oraz wykorzystać źródła światła generujące odpowiednio krótkie impulsy (piko- lub femtosekundowe). Jeśli impuls z wiązki pompującej poprzedza impuls próbujący, to druga harmoniczna generowana jest w wyniku oddziaływania światła z cząsteczkami w stanie wzbudzonym. Rejestrując natężenie drugiej harmonicznej w zależności od opóźnienia pomiędzy impulsami można śledzić przebieg zainicjowanego wzbudzeniem optycznym procesu. W najprostszym przypadku wzbudzenie zmienia warunki rezonansu, np. jeśli częstota wiązki próbującej jest dopasowana do przejść ze stanu podstawowego cząsteczki, to wzbudzenie optyczne wytrąca cząsteczki z rezonansu i natężenie generowanego światła tuż po wzbudzeniu maleje. W miarę jak wzbudzone cząsteczki powracają do stanu podstawowego, natężenie drugiej harmonicznej wraca do początkowej wartości (Rys. 4). Liczne zastosowania tego schematu zostały po raz pierwszy zademonstrowane w grupie Kennetha B. Eisenthala i obejmowały badania procesów rotacji<sup>17,19–21</sup>, izomeryzacji<sup>22,23</sup>, solwatacji<sup>24–29</sup>, przeniesienia energii<sup>30</sup> i przeniesienia

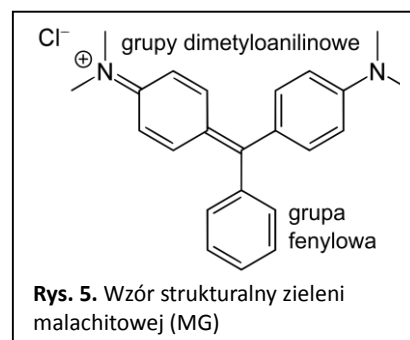
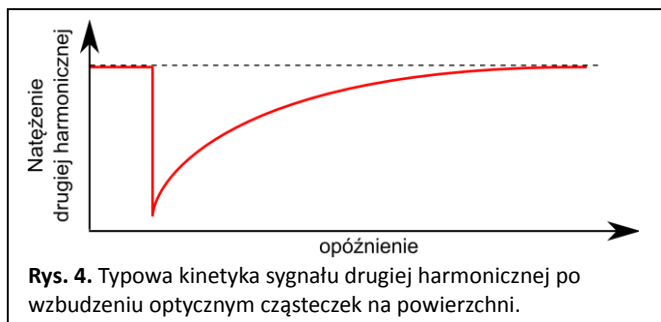
elektronu<sup>31</sup> na powierzchniach cieczy. Inne wczesne badania tą metodą, zwaną czasowo-rozdzielczą generacją drugiej harmonicznej na powierzchniach (ang. *Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation*, TRSSHG) to m. in. obserwacja dezaktywacji dimerów barwników<sup>32</sup> i rotacji cząsteczek na powierzchni wody<sup>33</sup>.

„Koniem roboczym” metody TRSSHG, barwnikiem, dzięki któremu

uzyskano wzmocnienie rezonansowe generacji drugiej harmonicznej w wielu z wymienionych powyżej prac, była zieleń malachitowa (ang. *malachite green*, MG, Rys. 5). Dlatego po dołączeniu (w ramach stażu doktorskiego) do grupy prof. Erica Vauthey na Uniwersytecie w Genewie, gdzie niedługo przed moim przybyciem uruchomiono układ doświadczalny do TRSSHG, wybrałem ten barwnik jako obiekt moich pierwszych doświadczeń w tej dziedzinie. Interesującą własnością zieleni malachitowej jest silna zależność szybkości zaniku stanu wzbudzonego od lepkości otoczenia, co wynika z faktu, że proces dezaktywacji jest związany z obrotem grup dimetyloanilinowych (Rys. 5). Ta cecha pozwoliła wykorzystać zieleń malachitową jako sondę lepkości powierzchni<sup>23,34</sup>, jednak wcześniejsze prace nie wyjaśniały wszystkich obserwowanych efektów. W szczególności nie było wówczas jasne, czy obrót pierścienia fenyloвого jest również konieczny do dezaktywacji cząsteczki i jaka jest natura stanu pośredniego, obserwowanego w procesie zaniku stanu wzbudzonego.

By podjąć próbę wyjaśnienia tych zagadnień przeprowadziliśmy szczegółowe badania dezaktywacji MG w roztworach o różnej lepkości (za pomocą spektroskopii absorpcji przejściowej) i na powierzchniach rozdzielających dwie fazy ciekłe, których lepkość zmieniano [H1]. Badania w roztworach o zmiennej lepkości wykonaliśmy w mieszaninach wody i gliceryny, natomiast powierzchnie były utworzone z jednej strony przez mieszaninę wody i gliceryny, z drugiej zaś przez alkany o różnej lepkości. Podobne pomiary przeprowadziliśmy także dla barwnika analogicznego do zieleni malachitowej – zieleni brylantowej (ang. *brilliant green*, BG), w której zamiast grup dimetyloanilinowych występują większe grupy dietyloanilinowe. Taka modyfikacja nie zmienia struktury elektronowej cząsteczki, natomiast oczekiwaliśmy, że procesy związane z obrotem tych grup ulegną spowolnieniu, ze względu na większy opór wywierany przez środowisko, co też potwierdziły nasze doświadczenia. Pomiary dynamiki MG i BG w roztworach pozwoliły „wyskalować” oba barwniki, jako sondy mikroskopowej lepkości otoczenia (Rys. 5 w [H1]) oraz utożsamić stan pośredni z nieplanarną (ze skręconymi grupami) formę cząsteczki.

W pomiarach TRSSHG zieleni malachitowej na powierzchniach oddzielających dodekan od mieszaniny wody i gliceryny zaobserwowaliśmy natomiast, że zwiększanie zawartości gliceryny w fazie wodnej prowadzi do spowolnienia dezaktywacji, jednak efekt spowolnienia jest słabszy niż w roztworze (Rys. 9 w H1). Zaproponowaliśmy wówczas dwa możliwe wyjaśnienia tego faktu: albo o zwiększonym oporze środowiska decyduje sztywniejsza struktura wody w pobliżu powierzchni (związana z silniejszą siecią wiązań wodorowych) i wówczas przyczynek gliceryny jest mniejszy niż w roztworze wodnym przy tych samym proporcjach liczby obu cząsteczek, albo gliceryna gorzej penetruje warstwę przypowierzchniową wody i stężenie gliceryny w pobliżu granicy faz jest mniejsze niż w roztworze. Doświadczenia te zainspirowały grupę prof. Timothy’ego Clarka do przeprowadzania symulacji molekularnych badanych przez nas układów [A18]. Wykluczyły one tę drugą hipotezę, pokazując, że warstwa przypowierzchniowa jest wzbogacona w cząsteczki gliceryny. W miarę wzrostu stężenia gliceryny w roztworze następuje nasycenie warstwy przypowierzchniowej, w której zawartość gliceryny rośnie wolniej niż w roztworze, co może wyjaśniać wolniejszy wzrost mikroskopowej lepkości na powierzchni niż w roztworze.



Wcześniejsze pomiary dezaktywacji zieleni malachitowej na powierzchniach typu alkan/woda pokazały brak zależności czasu życia stanu wzbudzonego od lepkości alkanu<sup>23</sup>. Zostało to zinterpretowane w taki sposób, że obrót pierścienia fenylowego, który jest ulokowany w fazie organicznej, nie jest związany z dezaktywacją stanu wzbudzonego. Jednak górny zakres lepkości fazy organicznej był we wcześniejszych pracach ograniczony do relatywnie małej wartości, poniżej 3 cP. My natomiast zauważyliśmy, że gdy fazę organiczną stanowi olej parafinowy, będący bardzo lepką ( $\eta \approx 100$  cP) mieszaniną różnych alkanów, to zanik stanu wzbudzonego staje się trzykrotnie wolniejszy. Oznacza to, że obrót pierścienia fenylowego jest jednak wymagany do dezaktywacji cząsteczki, ale staje się on czynnikiem decydującym o szybkości dezaktywacji dopiero w bardzo lepkim środowisku. Jest to zrozumiałe, bowiem obrót polarnych grup dimetyloanilinowych w polarnym środowisku wymaga reorganizacji cząsteczek rozpuszczalnika, co jest związane z dużym oporem przeciwdziałającym obrotowi. Natomiast obrót niepolarnego pierścienia fenylowego w niepolarnym rozpuszczalniku zachodzi dużo łatwiej i w alkanach o małej lepkości (porównywalnej z wodą) grupa fenylowa prawie swobodnie podąża za obrotem grup anilinowych. Dopiero, gdy pierścień fenylowy napotyka duży opór bardzo lepkiego środowiska, szybkość jego obrotu decyduje o szybkości całego procesu dezaktywacji.

To ostatnie doświadczenie jest demonstracją, że za pomocą TRSSHG można także badać dynamikę procesów wewnątrzcząsteczkowych z submolekularną rozdzielczością przestrzenną, wykorzystując odpowiednio lokalizację fragmentów cząsteczki w ośrodkach o istotnie różnych własnościach fizykochemicznych. Koncepcja ta została później celowo wykorzystana do zidentyfikowania mechanizmu izomeryzacji związanego z dezaktywacją cząsteczek hemicyjanin<sup>35</sup>.

Pomiary dezaktywacji MG na powierzchniach rozdzielających wodę i dodekan pokazały też, że szybkość zaniku sygnałów TRSSHG zależy nie tylko od lepkości rozpuszczalnika, ale także od stężenia barwnika w fazie wodnej (Rys. 8 w **H1**). W kinetykach TRSSHG można odnaleźć dwie składowe, z których szybszą przypisuje się zanikowi stanu wzbudzonego w cząsteczkach MG, natomiast wolniejszą zinterpretowaliśmy jako dezaktywację wzbudzonych agregatów. W opisywanych doświadczeniach agregacja barwnika na powierzchni była efektem niekorzystnym, bo wymuszała badania lepkości przy małych stężeniach barwnika, jednak stała się ona podstawą kolejnych prac [**H2**, **H5**].

W pracach tych zjawisko agregacji cząsteczek barwnika wykorzystaliśmy do badania stężenia anionów nieorganicznych na powierzchni wody. Obecność jonów na powierzchniach była od dawna przedmiotem zainteresowania ze względu na jej znaczenie w katalizie heterogenicznej i biologii, jednak klasyczne doświadczenia, np. pomiar napięcia powierzchniowego, nie dawały bezpośrednich informacji o stężeniu powierzchniowym jonów i nawet prowadziły do błędnych wniosków, że powierzchnia wodnych roztworów soli jest całkowicie pozbawiona jonów. Dopiero optyczne techniki nieliniowe na powierzchniach, takie jak SSHG i SSFG mogą być użyte do bezpośredniej i selektywnej detekcji obecności jonów na powierzchniach, przez dobór długości fali wiązek próbkujących do przejść elektronowych<sup>36-38</sup> lub wibracyjnych<sup>39-41</sup> w jonach molekularnych. Pomiary te pokazały, że wbrew wcześniejszym hipotezom, na powierzchni wodnych roztworów soli występuje warstwa wzbogacona w aniony. Z wykorzystaniem bezpośredniego próbkowania jonów wiążą się jednak liczne problemy: przejścia elektronowe występują głównie w nadfiolecie, co wymusza detekcję drugiej harmonicznej w zakresie UV, natomiast pomiary SSFG wymagają dostępu do laserowych źródeł podczerwieni. Trudne jest też porównywanie ilościowe stężenia różnych jonów, gdyż mają one różną polaryzowalność nieliniową, a same pomiary natężenia drugiej harmonicznej obarczone są bardzo dużymi błędami, ze względu na problemy z uzyskaniem tej samej geometrii detekcji w różnych pomiarach oraz zależność wydajności generacji od kąta padania światła na powierzchnię i współczynników załamania otaczających ją ośrodków.

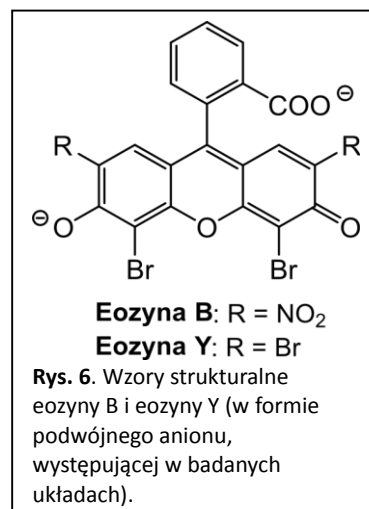
Nasz pomysł na przełamanie tych ograniczeń wynikał z obserwacji, że dodatek soli nieorganicznej do fazy wodnej układu woda/alkan z zielenią malachitową powoduje zazwyczaj wzrost natężenia drugiej harmonicznej, a jednocześnie wzrost wolniejszej składowej zaniku stanu wzbudzonego. Już wcześniej natomiast zauważono, że dodatek pewnych soli do wodnych roztworów MG powoduje narastanie w widmie absorpcji stacjonarnej pasm przypisywanych agregatom [**H2**] i spowolnienie dezaktywacji stanu wzbudzonego<sup>34</sup>. Połączenie tych faktów pozwoliło nam z dużą pewnością przypisać wolniejszą składową zaniku sygnałów TRSSHG dezaktywacji agregatów MG

utworzonych na powierzchni (na tym etapie prac nie dysponowaliśmy układem o przestrajalnej długości fali wzbudzenia, ale późniejsze pomiary spektralne z wykorzystaniem przestrajalnych źródeł impulsów femtosekundowych potwierdziły poprawność tej interpretacji [H5]). Ponieważ stopień agregacji cząsteczek na powierzchni jest tym większy, im więcej jest ich zaadsorbowanych, to wyznaczając udział wolniejszej składowej w kinetyce sygnału TRSSHG można obserwować zmiany stężenia powierzchniowego barwnika. Oznacza, to, że relatywnie trudne i niepowtarzalne pomiary natężenia drugiej harmonicznej, odzwierciedlające zmiany liczby cząsteczek na powierzchni, można zastąpić o wiele bardziej powtarzalnymi pomiarami czasowo-rozdzielczymi.

Systematyczne pomiary oparte na powyższym pomysle pokazały, że dodatek soli nieorganicznych do fazy wodnej układu woda/alkan powoduje wzrost stężenia powierzchniowego zieleni malachitowej. Jako mechanizm fizyczny odpowiedzialny za to zjawisko zaproponowaliśmy przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy anionami soli zaadsorbowanymi na powierzchni a kationami zieleni malachitowej (w roztworze wodnym MG występuje w formie kationowej). W takim przypadku stężenie powierzchniowe MG jest związane ze stężeniem powierzchniowym anionów. Na tych założeniach oparliśmy prosty fenomenologiczny model badanego zjawiska, poprawnie odtwarzający zmierzoną zależność amplitudy wolniejszego zaniku sygnału TRSSHG od stężenia soli, jeśli agregacja cząsteczek zachodzi tylko na powierzchni, a nie już w roztworze.

W pracy [H2] zademonstrowaliśmy więc, że pomiary TRSSHG z odpowiednio dobranym barwnikiem-sondą pozwalają badać adsorpcję anionów nieorganicznych. Jedną zaletą tego podejścia jest zamiana mało powtarzalnych pomiarów natężenia drugiej harmonicznej na dużo bardziej powtarzalne pomiary czasowo-rozdzielcze. Drugą – możliwość wykonania pomiarów dla różnych anionów przy wykorzystaniu jednokolorowego źródła światła, które nie musi być dostosowywane do badanych anionów. Wyeliminowany zostaje także wpływ różnej hiperpolaryzowalności różnych anionów.

Dwie następne prace [H3 i H4] są wynikiem poszukiwania kolejnych barwników-sond, pozwalających za pomocą pomiarów TRSSHG badać własności fizykochemiczne powierzchni (w pracy [H3] po raz pierwszy użyliśmy sformułowania „dynamiczna sonda” na określenie takiego barwnika). Naszą uwagę zwróciła cząsteczka eozyny B (EB, rys. 6), która była już wcześniej wykorzystywana w badaniach powierzchni<sup>33,42</sup>, jednak jej własności fotofizyczne nie było do końca poznane i wyjaśnione. W szczególności nie był znany mechanizm odpowiedzialny za bardzo szybki zanik fluorescencji w wodzie, a uwagę zwracały duże rozbieżności wartości czasu życia stanu wzbudzonego podawane w różnych źródłach<sup>43-45</sup>. W związku z tym doświadczenia rozpoczęliśmy od zbadania dynamiki stanu wzbudzonego EB, porównania jej z analogiczną cząsteczką eozyny Y (EY), w której nie występują procesy prowadzące do szybkiej dezaktywacji, i wyjaśnienia mechanizmu odpowiedzialnego za ten efekt w EB.



Podstawowymi narzędziami badawczymi były stacjonarna spektroskopia absorpcyjna i emisyjna oraz spektroskopia absorpcji przejściowej z femtosekundową rozdzielczością czasową. Analiza widm absorpcji przejściowej zarejestrowanych w różnych rozpuszczalnikach wykazała silną korelację szybkości zaniku stanu wzbudzonego EB ze zdolnością rozpuszczalnika do bycia donorem wiązań wodorowych, a porównanie z EY i obliczenia numeryczne pozwoliły postawić hipotezę, że dezaktywacja stanu wzbudzonego EB jest spowodowana wydajnym przekazem energii poprzez wiązania wodorowe utworzone przez grupy NO<sub>2</sub>. Doświadczenia te pokazały, że EB może być sondą dynamiczną wiązań wodorowych, a pomiar jej szybkości dezaktywacji pozwala wyznaczyć zdolność otoczenia do tworzenia tych wiązań w charakterze donora. W przeciwieństwie do innych barwników z tej samej rodziny, których własności fotofizyczne również mogą być modyfikowane przez obecność wiązań wodorowych, widmo absorpcji EB jest praktycznie takie samo w różnych rozpuszczalnikach, a zmienia się jedynie czas życia stanu wzbudzonego. To sprawia, że EB może być szczególnie użyteczną sondą wiązań wodorowych w



badaniach powierzchni metodą TRSSHG z próbkowaniem jednokolorowym. Jej zastosowanie jest jednak utrudnione ze względu na silną agregację na powierzchni wody. W przypadku EB agregacja znacząco skraca czas życia stanu wzbudzonego i pomiary TRSSHG na powierzchniach woda/dodekan wykazują silną zależność szybkości zaniku sygnału od stężenia barwnika w fazie wodnej (Rys. 4 i 7 w [H4]).

Jednak nawet przy wyższych stężeniach EB zaniki sygnału TRSSHG na powierzchni woda/dodekan są dużo wolniejsze niż dezaktywacja stanu wzbudzonego w roztworze wodnym. Oznacza to, że cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni nie biorą udziału w procesie prowadzącym do szybkiej dezaktywacji, a więc w niewielkim stopniu uczestniczą w wiązaniach wodorowych z wodą. Może być to spowodowane albo tym, że cząsteczki wody w warstwie powierzchniowej mają ograniczoną zdolność do bycia donorem wiązań wodorowych, albo że lokalizacja cząsteczek EB na powierzchni jest taka, że grupy  $\text{NO}_2$  nie mają możliwości kontaktu z wodą. Przy obecnym poziomie wiedzy na temat powierzchni woda/ciecz organiczna trudno rozstrzygnąć, która z tych hipotez jest prawdziwa, istnieją bowiem argumenty przeciwko im obu. Badania powierzchni woda/czterochlorek węgla wykorzystujące NMMA wykazały, że cząsteczki tego związku zaadsorbowane na powierzchni są silnie związane wodorowo z wodą<sup>15</sup>, należy więc oczekiwać, że EB również powinna być. Z drugiej strony, należy się spodziewać, że grupy  $\text{NO}_2$  będą zanurzone w wodzie, ze względu na polarny i jonowy charakter tej podgrupy cząsteczki, a obecność wielokrotnych wiązań wodorowych pomiędzy grupami nitrowymi i wodą powinna dodatkowo stabilizować cząsteczki EB w tej orientacji. Alternatywne wyjaśnienie obserwowanego wydłużenia czasu życia EB na powierzchni może być więc takie, że wprawdzie EB jest związana wodorowo z wodą, ale mechanizm przekazu energii jest nieaktywny. Ponieważ jednak dokładny mechanizm dezaktywacji stanu wzbudzonego z udziałem wiązań wodorowych nie jest znany, nie ma obecnie możliwości zweryfikowania tego przypuszczenia.

Bardzo pomocne mogłyby okazać się symulacje dynamiki molekularnej układu, analogiczne jak te wykonane dla mieszaniny wody i gliceryny na granicy z dodekanem. Ich użyteczność w rozwiązaniu podobnego problemu została pokazana w grupie G. Richmond, gdzie pomiary SSFG powierzchni woda/czterochlorek węgla wykazały brak silnych wiązań wodorowych<sup>46,47</sup>, a wykonane kilka lat później symulacje zasugerowały, że jest wręcz przeciwnie: duża liczba cząsteczek wody przy powierzchni jest silnie związana wodorowo, lecz ich orientacja, równoległa do powierzchni, sprawia, że są niewykrywalne w pomiarze SSFG<sup>48,49</sup>. Przykład ten pokazuje, jak dużą ostrożność należy zachować przy interpretacji wyników uzyskanych za pomocą omawianych tu technik. Dlatego nie zdecydowaliśmy się na podanie jednoznacznego wyjaśnienia obserwowanych efektów, warto jednak zwrócić uwagę na ich potencjalne praktyczne konsekwencje: czas życia eozyny B, ekstremalnie krótki (pikosekundowy) w środowisku wodnym, może być wydłużony do nanosekund po zaadsorbowaniu na powierzchni typu woda/ciecz niepolarna. Takie powierzchnie występują w organizmach żywych, gdzie komórki, których wnętrze i środowisko są polarne, są otoczone niepolarną lipidową błoną komórkową. Zatem mechanizm dezaktywacji z udziałem wiązań wodorowych może wyróżniać cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni błony komórkowej. Jeśli zjawisko takie faktycznie ma miejsce w organizmach żywych, to barwnik taki jak EB mógłby zostać wykorzystany w charakterze markera fluorescencyjnego, którego wydajność fluorescencji silnie wzrasta po zaadsorbowaniu na powierzchni komórki.

Artykuł [H5] przedstawia rezultaty prac wykonanych już po moim opuszczeniu grupy prof. Vauthey. Są one rozszerzeniem naszych doświadczeń z zastosowaniem barwników-sond do detekcji jonów na powierzchniach i wykorzystują zbudowane przez Marinę Fedoseevą układy pomiarowe oparte na przestrajalnych źródłach impulsów laserowych. W pracach tych jako barwniki-sondy obecności jonów wykorzystana została zarówno zieleń malachitowa, występująca w roztworach wodnych w formie kationowej jak i eozyna B – w formie anionowej. Dzięki temu możliwe były badania obecności innych jonów dodatnio i ujemnie naładowanych. Dwa niezależne układy pomiarowe pozwoliły na pomiar zależności wydajności generacji drugiej harmonicznej na powierzchniach od długości fali wiązki padającej i na pomiar TRSSHG, w którym wiązka pompująca i próbkująca były niezależnie przestrajane. W bardzo dużym stopniu powiększyło to możliwości pomiarowe, w porównaniu do tych, którymi dysponowaliśmy wcześniej, umożliwiając na przykład – poprzez porównanie widm zarejestrowanych na powierzchni i w roztworze – jednoznaczne potwierdzenie, że

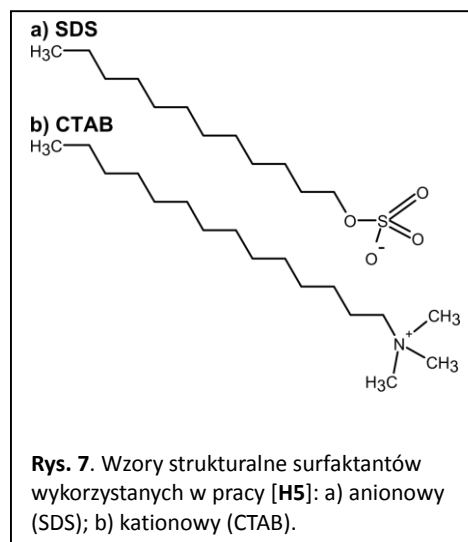
sygnały rejestrowane przy małych stężeniach MG odpowiadają głównie formie monomerycznej tego związku (Rys. 1 w [H5]). Z kolei przestrajanie wiązki próbkującej układu TRSSHG pozwoliło na selektywne dostrojenie się do agregatów (przy długości fali, gdzie praktycznie nie występuje rezonans w stanie podstawowym formy monomerycznej) i potwierdzenie, że faktycznie są one odpowiedzialne za wolniejszą składową zaników (Rys. 3 w [H5]).

Nowe możliwości pomiarowe obejmowały także powtarzalny pomiar natężenia drugiej harmonicznej generowanej w różnych układach i w różnych warunkach. Te możliwości, oraz zdobyta we wcześniejszych doświadczeniach wiedza, pozwoliły na wyjaśnienie efektu zaobserwowanego przeze mnie jeszcze w początkowych etapach prac nad badaniami powierzchni. Efekt ten polega na niemonotonicznej zmianie szybkości dezaktywacji stanu wzbudzonego zieleni malachitowej na powierzchni woda/dodekan, wraz ze zwiększaniem stężenia surfaktantu (tutaj był nim dodecylsulfian sodu, SDS) w fazie wodnej. Przy małych stężeniach SDS zanik sygnału TRSSHG staje się wolniejszy ze wzrostem stężenia SDS, jednak dalszy dodatek surfaktantu powoduje przyspieszenie zaników praktycznie do stanu początkowego (bez SDS). Pomiar natężenia drugiej harmonicznej generowanej w tych samych warunkach wykazał analogiczną zależność od stężenia surfaktantu (Rys. 6 w [H5]) – wraz ze wzrostem stężenia SDS natężenie drugiej harmonicznej początkowo rośnie, a potem spada. O ile wyjaśnienie niemonotonicznych zmian szybkości zaników było dla nas trudne w chwili pierwszej obserwacji tego zjawiska, to po wykonaniu opisanych powyżej prac i przy wykorzystaniu nowych układów doświadczalnych okazało się relatywnie proste.

SDS jest związkiem powierzchniowo czynnym, składającym się z polarnej, ujemnie naładowanej „głowy” i niepolarnego liniowego łańcucha węglowego (Rys. 7a). W układzie składającym się z wody i alkanu cząsteczki SDS bardzo łatwo ulegają adsorpcji na powierzchni rozdzielającej te ciecze, w taki sposób, że polarna głowa zanurzona jest w wodzie, a łańcuch węglowy w fazie organicznej. Obecność nawet niewielkiej ilości SDS w roztworze skutkuje, dzięki przyciągnięciu elektrostatycznemu, zwiększeniem stężenia powierzchniowego MG, prowadząc do wzrostu natężenia drugiej harmonicznej, a jednocześnie do spowolnienia zaniku sygnału TRSSHG wskutek agregacji. Przy wzroście stężenia SDS zaczyna wypierać MG z powierzchni, gdyż wykazuje dużo większą aktywność powierzchniową. Opisany efekt jest więc skutkiem występujących w tym samym układzie: przyciągnięcia elektrostatycznego kationów

barwnika do zaadsorbowanych na powierzchni anionów surfaktantu i konkurencyjnej adsorpcji barwnika i surfaktantu, prowadzącej do wypierania z powierzchni MG przez bardziej aktywny powierzchniowo SDS. Identyfikacyjny efekt zaobserwowano dla przeciwnie naładowanej pary barwnik-surfaktant: anion EB i kation cetylotrimetyloamoniowy (CTAB, Rys. 7b). Z kolei, Jak można się spodziewać, dodatek powierzchniowo czynnego jonu o tym samym znaku, co jon barwnika-sondy powoduje znaczny spadek stężenia powierzchniowego barwnika wskutek elektrostatycznego odpychania. W pracy tej pokazaliśmy zatem, że stężenie powierzchniowe jonów organicznych o małej aktywności powierzchniowej można kontrolować za pomocą niewielkiego dodatku związków o dużej aktywności, co może zostać wykorzystane w kontroli reakcji chemicznych lub procesów biochemicznych. Z drugiej strony, przez pomiar natężenia drugiej harmonicznej lub szybkości dezaktywacji odpowiednio dobranego barwnika-sondy, można porównywać aktywność powierzchniową jonów, bez konieczności dostrajania długości fali wiązki próbkującej do ich widma i uwzględniania różnic ich hiperpolaryzowalności.

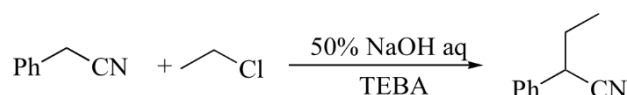
Publikacje [H1-H5], podobnie jak zdecydowana większość prowadzonych na świecie prac poświęconych badaniu powierzchni za pomocą technik SSHG, SSFG i pokrewnych, koncentrują się na własnościach powierzchni w stanie stacjonarnym (makroskopowo) układu. Nie wykorzystany jest natomiast duży potencjał tych technik do badania przebiegu reakcji chemicznych na powierzchniach.



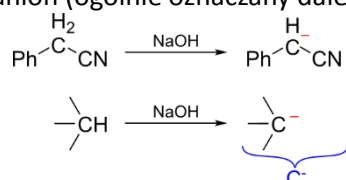
W reakcjach heterogenicznych kluczowe procesy zachodzą właśnie na granicy faz i techniki służące do wykrycia i pomiaru stężenia wybranych cząsteczek (produktów, substratów lub form pośrednich) mogą pozwolić na określenie mechanizmu reakcji i optymalizację jej warunków. Dotychczas jednak nie poświęcano temu zagadnieniu zbyt wiele uwagi, a badania dynamiki procesów intermolekularnych w układach dwufazowych właściwie ograniczały się do międzycząsteczkowego i międzyfazowego przeniesienia elektronu<sup>31</sup>. Z tego względu, po zakończeniu stażu podoktorskiego i powrocie na Uniwersytet Warszawski, rozpocząłem prace zmierzające do zastosowania generacji drugiej harmonicznej na powierzchniach w układach, w których zachodzą reakcje chemiczne. Ich rezultatem jest publikacja [H6], w której przedstawiono demonstrację wykorzystania SSHG do identyfikacji mikroskopowego mechanizmu katalizy przeniesienia międzyfazowego<sup>50-52</sup> (ang. *phase transfer catalysis*, PTC). Praca ta powstała z inspiracji prof. M. Mąkoszy, będącego jednym z twórców<sup>53,54</sup> tej techniki syntezy chemicznej.

PTC jest techniką prowadzenia syntezy z udziałem reagentów, które znajdują się w dwóch niemieszających się fazach (zazwyczaj wodnej i organicznej niepolarniej, ale też. np. stałej i ciekłej) i ze względu na bardzo różniące się właściwości nie są łatwo rozpuszczalne w tym samym środowisku. Najprostszym przykładem mogą być reakcje, w których anion pochodzący z rozpuszczonej w fazie wodnej soli nieorganicznej ma być przyłączony do niepolarniej cząsteczki znajdującej się w fazie organicznej. Idea PTC w takim przypadku polega na dodaniu do układu katalizatora, który dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym, a jednocześnie może związać się na powierzchni z anionem pochodzącym z fazy wodnej i przetransportować go do fazy organicznej, gdzie zachodzi właściwa reakcja. Rolę katalizatora pełni sól organiczna, o ogólnej postaci  $Q^+X^-$ , gdzie X to atom z grupy chlorowców, a kation organiczny  $Q^+$  spełnia dwa warunki: jest silnie lipofilowy i może łatwo utworzyć parę jonową z anionem uczestniczącym w reakcji. Taka para, dzięki lipofilowości kationu  $Q^+$  jest rozpuszczalna w niepolarniej fazie organicznej.

W nieco bardziej skomplikowanym przypadku, anion uczestniczący we właściwej reakcji nie jest bezpośrednio wprowadzany do układu w postaci soli, ale dopiero powstaje on w układzie z odpowiedniego prekursora pod wpływem silnej zasady (np. stężonego roztworu wodnego wodorotlenku sodu NaOH). Pierwszą opatentowaną (w 1960 roku) reakcją wykorzystującą taki proces jest synteza 2-fenylbutyronitrylu w reakcji alkilowania fenylacetonytrylu chlorkiem etylu. Reakcja ta zachodzi dopiero w obecności stężonego roztworu NaOH i katalizatora przeniesienia międzyfazowego (takiego jak chlorek benzylotrietyloamoniowy, TEBA), nawet jeśli oba substraty znajdują się w tej samej fazie organicznej:



Możliwe są dwa wyjaśnienia roli NaOH i katalizatora. W pierwszym możliwym mechanizmie, powierzchniowym (zaproponowanym przez prof. M. Mąkoszę), fenylacetonytryl ulega deprotonowaniu przez wodorotlenek sodu i na powierzchni oddzielającej NaOH od fazy organicznej powstaje odpowiadający mu karboanion (ogólnie oznaczany dalej C):



Nie może on jednak opuścić powierzchni i wejść do fazy organicznej (Rys. 8a), gdyż po wymianie tworzy

parę jonową z kationem sodu, który jest silnie solwatywany w środowisku wodnym, a bardzo słabo w niepolarnym. Dopiero po reakcji wymiany z katalizatorem  $Q^+Cl^-$  powstaje para jonowa  $Q^+C^-$  i dzięki lipofilowości kationu  $Q^+$  forma karboanionowa fenylacetonytrylu jest transportowana do fazy organicznej, gdzie uczestniczy w właściwej reakcji chemicznej z chlorkiem etylu (Rys. 8b).

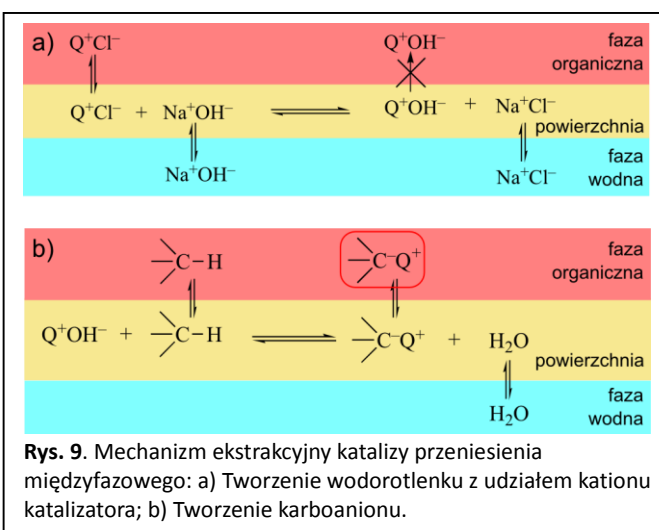
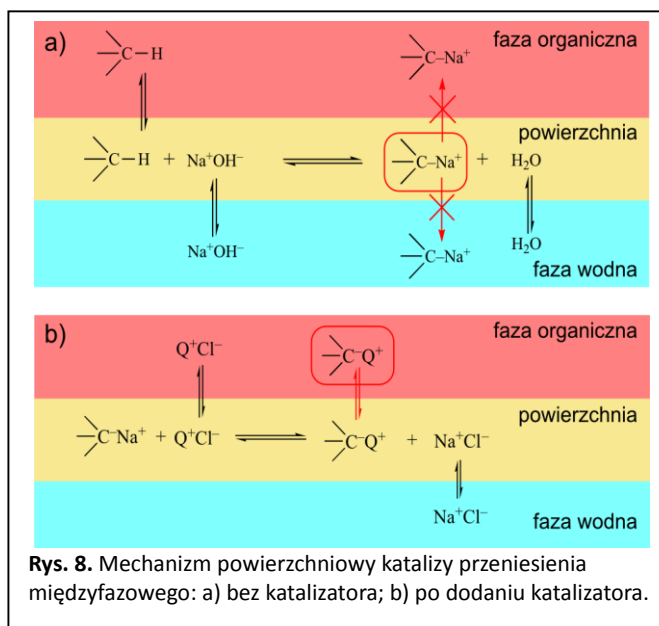
Alternatywny mechanizm (tzw. ekstrakcji) został zaproponowany przez C. M. Starksa<sup>55</sup>. Zgodnie z tym modelem, to katalizator  $Q^+Cl^-$  wchodzi w wymianę jonową z  $NaOH$ , co prowadzi do powstania wodorotlenku z udziałem kationu katalizatora  $Q^+OH^-$ . Wodorotlenek ten migruje do fazy organicznej, a jego obecność tam skutkuje deprotonowaniem cząsteczek fenylacetonytrylu i powstaniem karboanionu, ale nie na powierzchni jak w modelu M. Mąkoszy, ale już w fazie organicznej<sup>52</sup>. W ograniczonej wersji tego modelu również wodorotlenek  $Q^+OH^-$  nie może opuścić powierzchni (Rys. 9a), jednak jest on niezbędny jako produkt pośredni, by powstał karboanion, który w wyniku bezpośredniej reakcji z  $NaOH$  nie jest tworzony<sup>56</sup> (Rys. 9b).

Dotychczasowe badania mechanizmu mikroskopowego PTC, oparte na próbkowaniu fazy organicznej układu i porównywaniu wydajności reakcji przebiegających w różnych warunkach

wskazują, że dominuje mechanizm powierzchniowy, choć nie wykluczają udziału mechanizmu ekstrakcji. Są to jednak badania pośrednie, nie dostarczające bezpośredniej informacji o przebiegu procesów na powierzchni międzyfazowej. Stąd narodził się pomysł wykorzystania pomiarów SSHG jako narzędzia do badania procesów deprotonowania i transportu jonów w katalizie międzyfazowej. Dzięki możliwości wykrycia i określenia stężenia powierzchniowego różnych form reagentów pomiary SSHG powinny pomóc rozstrzygnąć, który mechanizm ma dominujące znaczenie. Istnieją bowiem duże różnice pomiędzy nimi, możliwe do wykrycia przez pomiar stężenia powierzchniowego karboanionów:

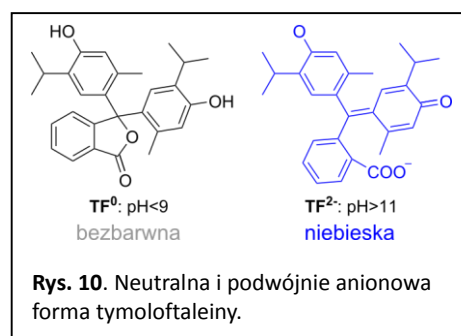
- w mechanizmie powierzchniowym, karboanion jest tworzony na powierzchni nawet bez katalizatora, a w mechanizmie ekstrakcji tylko w obecności katalizatora,
- w mechanizmie powierzchniowym po zwiększeniu stężenia katalizatora stężenie powierzchniowe karboanionu powinno zmaleć, a w mechanizmie ekstrakcji – wzrosnąć.

Oznacza to, że można zidentyfikować aktywny mechanizm, przeprowadzając pomiary generacji drugiej harmonicznej wzmocnionej rezonansowo tylko przez karboaniony, a więc w układzie, w którym wiązka światła próbkującego jest dostrojona do jedno- lub dwufotonowego rezonansu z karboanionami, lecz nie z ich prekursorem. By zademonstrować, że takie doświadczenie rzeczywiście może potwierdzić występowanie mechanizmu powierzchniowego, zaproponowałem pomiary w dwufazowym układzie modelowym, składającym się z nasyconego wodnego roztworu  $NaOH$  oraz fazy organicznej, w której rozpuszczony jest wskaźnik pH. Wskaźniki pH to cząsteczki, które bardzo łatwo ulegają deprotonowaniu

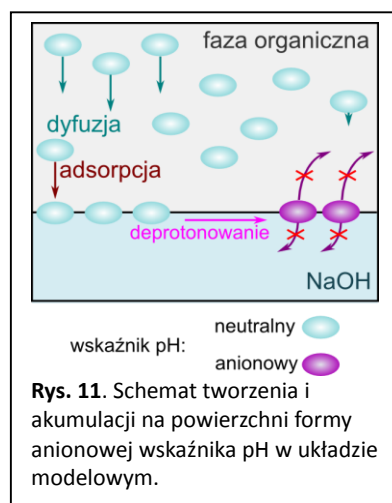


w środowisku zasadowym, dzięki czemu można się spodziewać, że w kontakcie z NaOH na granicy faz będą wydajnie tworzyć aniony bez udziału katalizatora. Dodatkowo, zmianie ich formy z neutralnej na anionową towarzyszy wyraźnie widoczna zmiana barwy, zatem widmo anionu różni się istotnie od widma prekursora, co pozwala selektywnie dostroić wiązkę próbkującą do wybranej formy.

Jednym ze wskaźników pH wybranych do przeprowadzenia opisywanych doświadczeń jest tymoloftaleina (TF) (Rys. 10). Jest ona bezbarwna w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie o niskim pH, gdzie występuje w formie obojętnej ( $TF^0$ ), natomiast w wodnych roztworach zasadowych przybiera intensywną niebieską barwę, co wynika z silnej absorpcji w zakresie widzialnym formy podwójnie anionowej ( $TF^{2-}$ ). Pomiary zmian natężenia drugiej harmonicznej w czasie upływającym od nalania warstwy organicznej zawierającej TF na nasycony



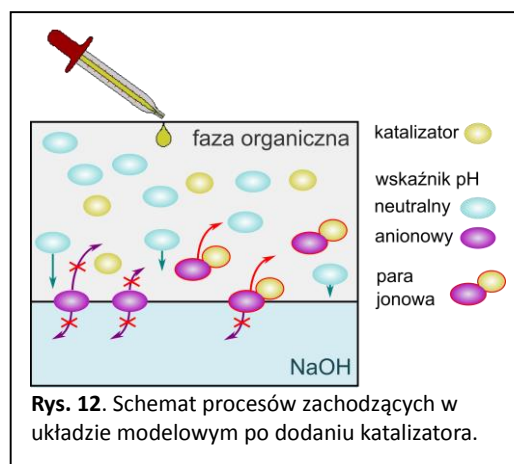
roztwór wodny NaOH (Rys. 3 w [H6]) doprowadziły do zaproponowania następującego opisu zjawisk zachodzących w układzie (Rys. 11): cząsteczki w formie obojętnej  $TF^0$ , które zostaną zaadsorbowane na powierzchni rozdzielającej fazy, ulegają deprotonowaniu wskutek oddziaływania z NaOH i powstaje forma anionowa  $TF^{2-}$ . Ta, w przeciwieństwie do obojętnej, nie może opuścić powierzchni, zaburzeniu ulega więc równowaga pomiędzy cząsteczkami na powierzchni i w warstwie przypowierzchniowej: stężenie  $TF^0$  w pobliżu powierzchni lokalnie spada, a to z kolei stymuluje dyfuzyjny transport cząsteczek z roztworu w kierunku powierzchni, gdzie ulegają one adsorpcji i deprotonowaniu. Tym samym stężenie  $TF^{2-}$  na powierzchni rośnie do momentu, gdy cała powierzchnia zostanie nasycona lub roztwór zostanie pozbawiony cząsteczek w formie neutralnej  $TF^0$ . Takie zachowanie układu odpowiada powierzchniowemu mechanizmowi tworzenia anionów. Powyższa interpretacja wyników stała się też podstawą prostego modelu zachodzących w układzie procesów, bo choć opisano w literaturze bardzo wiele mniej lub bardziej złożonych modeli adsorpcji na powierzchniach<sup>57</sup>, większość z nich zakłada równowagę pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi i cząsteczkami w warstwie przypowierzchniowej, która w badanym układzie nie występuje. Pomimo prostoty zaproponowanego modelu uzyskano zadowalającą zgodność dopasowanych krzywych z wynikami doświadczenia, a wyznaczone wartości parametrów odpowiadają oczekiwaniom.



Przedstawione powyżej doświadczenia pokazały, że SSHG można wykorzystać do obserwacji powstawania anionów na powierzchni NaOH, nie występuje w nich jednak proces katalitycznego transportu. O tym, że zachodzi on po dodaniu katalizatora przeniesienia fazowego można się łatwo przekonać dodając go do układu – jego dodatek powoduje szybkie zabarwienie fazy organicznej, w której widmie absorpcji pojawia się charakterystyczne pasmo absorpcji  $TF^{2-}$  (Rys. 5 w [H6]). Z kolei wkroplenie katalizatora do fazy organicznej układu w czasie pomiaru SSHG powoduje szybki spadek natężenia drugiej harmonicznej spowodowany przeniesieniem anionów (w postaci par z kationami katalizatora) z powierzchni do roztworu (Rys. 12).

Wszystkie wymienione obserwacje odpowiadają temu, czego należałoby oczekiwać po powierzchniowym mechanizmie PTC. Jednocześnie wiadomo, że ze względu na własności wskaźników pH wykorzystanych w modelowym układzie, tworzenie i transport anionów powinny zachodzić zgodnie z tym mechanizmem. Potwierdzono więc wyjściową hipotezę, że SSHG można wykorzystać do określenia mechanizmu mikroskopowego katalizy przeniesienia międzyfazowego.

Na powyższych rezultatach oparto badania tworzenia karboanionów dla prekursorów, w przypadku których atom wodoru jest odrywany – jak w rzeczywistych układach PTC – od atomu węgla, a proces ten nie zachodzi tak łatwo jak w przypadku wskaźników pH. Tutaj pierwsze doświadczenia pokazały, że zachowanie badanych układów jest odmienne niż w doświadczeniach opisanych powyżej: stężenie powierzchniowe karboanionów bez obecności katalizatora jest niewielkie (choć niezerowe) i rośnie znacząco po dodaniu katalizatora, co wskazuje na jego rolę w samym procesie deprotonowania. Jednocześnie jednak, ze wzrostem lipofilowości katalizatora stężenie powierzchniowe karboanionów spada, co wskazuje, że katalizator uczestniczy także w transporcie karboanionów z powierzchni. Wyniki te pokazują, że w badanych układach nie można stwierdzić czysto powierzchniowego mechanizmu PTC, jednak ma on pewien udział, ze względu na niezerową ilość karboanionów tworzonych nawet bez obecności katalizatora w układzie. Przy tym jednak można stwierdzić, że katalizator uczestniczy nie tylko w samym procesie transportu, ale i w reakcji prowadzącej do powstania karboanionów. Doświadczenia te stały się podstawą pracy licencjackiej Michała Hamkała<sup>58</sup> wykonanej pod moim kierunkiem i wskazują interesujący kierunek dalszych badań.



W cyklu artykułów [H1-H6] zademonstrowano zastosowania techniki generacji drugiej harmonicznej światła do badania własności fizykochemicznych powierzchni i zjawisk zachodzących na powierzchniach oddzielających dwie fazy ciekłe. Prace te rozpoczęły się od prób badania wpływu własności cieczy na parametry i procesy fizyczne takie jak mikroskopowa lepkość i rotacja cząsteczek na powierzchniach [H1] i stopniowo zmierzały w kierunku zastosowania SSHG do badania procesów chemicznych, z udziałem więcej niż jednej cząsteczki. Wydaje się bowiem, że największy potencjał badawczy omawianych technik leży w ich zastosowaniach do badania reakcji chemicznych pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchniach lub zachodzących w układach heterogenicznych. Przykład takiego ich wykorzystania zademonstrowano w pracy [H6], otwierając tym samym drogę do bezpośrednich badań mechanizmu katalizy przeniesienia międzyfazowego – ważnej klasy reakcji o dużym znaczeniu przemysłowym.

## Literatura

1. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer, 2007).
2. Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057–1110 (2011).
3. Plane, J. M. C. *et al.* in *Sea Surf. Glob. Chang.* (Liss, P. S. & Duce, R. A.) 71–92 (Cambridge University Press, 2005).
4. Soloviev, A. & Lukas, R. in *Near-Surface Layer Ocean Struct. Dyn. Appl.* 71–152 (Springer Science & Business Media, 2013).
5. Volkov, A. *Liquid Interfaces In Chemical, Biological And Pharmaceutical Applications*. (CRC Press, 2001).
6. Prutton, M. *Introduction to Surface Physics*. (Oxford Science Publications, 1994).
7. Benjamin, I. Static and dynamic electronic spectroscopy at liquid interfaces. *Chem. Rev.* **106**, 1212–33 (2006).
8. Richmond, G. L. Molecular bonding and interactions at aqueous surfaces as probed by vibrational sum frequency spectroscopy. *Chem. Rev.* **102**, 2693–2724 (2002).
9. Eisenthal, K. B. Liquid Interfaces Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy. *Chem. Rev.* **96**, 1343–1360 (1996).
10. Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. & Weinreich, G. Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–120 (1961).
11. Conboy, J. C., Daschbach, J. L. & Richmond, G. L. Studies of Alkane/Water Interfaces by Total Internal Reflection Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem.* **98**, 9688–9692 (1994).

12. Wang, H., Borguet, E. & Eienthal, K. B. Polarity of liquid interfaces by second harmonic generation spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **101**, 713–718 (1997).
13. Zhao, X., Subrahmanyam, S. & Eienthal, K. B. Determination of pKa at the air/water interface by second harmonic generation. *Chem. Phys. Lett.* **171**, 558–562 (1990).
14. Brindza, M. R. & Walker, R. A. Differentiating Solvation Mechanisms at Polar Solid / Liquid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6207–6214 (2009).
15. Siler, A. R., Brindza, M. R. & Walker, R. A. Hydrogen-bonding molecular ruler surfactants as probes of specific solvation at liquid/liquid interfaces. *Anal. Bioanal. Chem.* **395**, 1063–1073 (2009).
16. Zhao, X. & Eienthal, K. B. Monolayer orientational fluctuations and a new phase transition at the air water interface detected by second harmonic generation. *J. Chem. Phys.* **102**, 5818–5826 (1995).
17. Zimdars, D., Dadap, J., Eienthal, K. B. & Heinz, T. Anisotropic Orientational Motion of Molecular Adsorbates at the Air- Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3425–3433 (1999).
18. Rao, Y., Comstock, M. & Eienthal, K. B. Absolute orientation of molecules at interfaces. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1727–1732 (2006).
19. Castro, A., Sitzmann, E. V, Zhang, D. & Eienthal, K. B. Rotational Relaxation at the Air/Water Interface by Time-Resolved Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem.* **95**, 6752–6753 (1991).
20. Nguyen, K. T., Shang, X. & Eienthal, K. B. Molecular rotation at negatively charged surfactant/aqueous interfaces. *J. Phys. Chem. B* **110**, 19788–19792 (2006).
21. Shang, X., Nguyen, K., Rao, Y. & Eienthal, K. B. In-Plane Molecular Rotational Dynamics at a Negatively Charged Surfactant/Aqueous Interface. *J. Phys. Chem. C* **112**, 20375–20381 (2008).
22. Sitzmann, E. V. & Eienthal, K. B. Picosecond dynamics of a chemical reaction at the air-water interface studied by surface second harmonic generation. *J. Phys. Chem.* **92**, 4579–4580 (1988).
23. Shi, X., Borguet, E., Tarnovsky, A. N. & Eienthal, K. B. Ultrafast dynamics and structure at aqueous interfaces by second harmonic generation. *Chem. Phys.* **205**, 167–178 (1996).
24. Benderskii, A. V. & Eienthal, K. B. Dynamical time scales of aqueous solvation at negatively charged lipid/water interfaces. *J. Phys. Chem. A* **106**, 7482–7490 (2002).
25. Benderskii, A. V. & Eienthal, K. B. Effect of Organic Surfactant on Femtosecond Solvation Dynamics at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **104**, 11723–11728 (2000).
26. Benderskii, A. V. & Eienthal, K. B. Aqueous Solvation Dynamics at the Anionic Surfactant Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6698–6703 (2001).
27. Benderskii, A. V., Henzie, J., Basu, S., Shang, X. & Eienthal, K. B. Femtosecond Aqueous Solvation at a Positively Charged Surfactant/Water Interface. *J. Phys. Chem.* **108**, 14017–14024 (2004).
28. Shang, X., Benderskii, A. V. & Eienthal, K. B. Ultrafast solvation dynamics at silica/liquid interfaces probed by time-resolved second harmonic generation. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11578–11585 (2001).
29. Zimdars, D. & Eienthal, K. B. Static and Dynamic Solvation at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **105**, 3993–4002 (2001).
30. Sitzmann, E. V. & Eienthal, K. B. Dynamics of intermolecular electronic energy transfer at an air/liquid interface. *J. Chem. Phys.* **90**, 2831–2832 (1989).
31. McArthur, E. A. & Eienthal, K. B. Ultrafast excited-state electron transfer at an organic liquid/aqueous interface. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1068–1069 (2006).
32. Steinhurst, D. A., Baronavski, A. P. & Owrutsky, J. C. Transient Second Harmonic Generation from Oxazine Dyes at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3160–3165 (2002).
33. Antoine, R., Tamburello-Luca, A. A., Hébert, P., Brevet, P. F. & Girault, H. H. Picosecond dynamics of Eosin B at the air/water interface by time-resolved second harmonic generation: orientational randomization and rotational relaxation. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 138–146 (1998).
34. Punzi, A., Martin-Gassin, G., Grilj, J. & Vauthey, E. Effect of Salt on the Excited-State Dynamics of Malachite Green in Bulk Aqueous Solutions and at Air/Water Interfaces: a Femtosecond Transient Absorption and Surface Second Harmonic Generation Study. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11822–11829 (2009).
35. Martin-Gassin, G., Villamaina, D. & Vauthey, E. Nonradiative Deactivation of Excited Hemicyanines Studied with Submolecular Spatial Resolution by Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation at Liquid-Liquid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2358–2361 (2011).
36. Petersen, P. B. & Saykally, R. J. Confirmation of enhanced anion concentration at the liquid water surface. *Chem. Phys. Lett.* **397**, 51–55 (2004).
37. Petersen, P. B. & Saykally, R. J. Probing the interfacial structure of aqueous electrolytes with femtosecond second harmonic generation spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14060–14073 (2006).
38. Onorato, R. M., Otten, D. E. & Saykally, R. J. Adsorption of thiocyanate ions to the dodecanol/water interface characterized by UV second harmonic generation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**, 15176–

- 15180 (2009).
39. Xu, M., Tang, C. Y., Jubb, A. M., Chen, X. & Allen, H. C. Nitrate anions and ion pairing at the air–aqueous interface. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2082–2087 (2009).
  40. Viswanath, P., Aroti, A., Motschmann, H. & Leontidis, E. Vibrational sum frequency generation spectroscopic investigation of the interaction of thiocyanate ions with zwitterionic phospholipid monolayers at the air/water interface. *J. Phys. Chem. B* **113**, 14816–14823 (2009).
  41. Hua, W., Chen, X. & Allen, H. C. Phase-sensitive sum frequency revealing accommodation of bicarbonate ions, and charge separation of sodium and carbonate ions within the air/water interface. *J. Phys. Chem. A* **115**, 6233–6238 (2011).
  42. He, P., Antoine, R., Brevet, P. F. & Girault, H. H. Optical Surface Second Harmonic Generation Study of the Two Acid/Base Equilibria of Eosin B at the Air/Water Interface. *Langmuir* **13**, 4428–4434 (1997).
  43. Reindl, S. & Penzkofer, A. Triplet quantum yield determination by picosecond laser double-pulse fluorescence excitation. *Chem. Phys.* **213**, 429–438 (1996).
  44. Math, N. N., Naik, L. R., Suresh, H. M. & Inamdar, S. R. Dual fluorescence and laser emissions from fluorescein-Na and eosin-B. *J. Lumin.* **121**, 475–487 (2006).
  45. Nijegorodov, N. & Mabbs, R. The influence of molecular symmetry and topological factors on the internal heavy atom effect in aromatic and heteroaromatic compounds. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **57**, 1449–1462 (2001).
  46. Scatena, L. F., Brown, M. G. & Richmond, G. L. Water at hydrophobic surfaces: weak hydrogen bonding and strong orientation effects. *Science* **292**, 908–912 (2001).
  47. Scatena, L. F. & Richmond, G. L. Orientation, Hydrogen Bonding, and Penetration of Water at the Organic/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11240–11250 (2001).
  48. McFearin, C. L., Beaman, D. K., Moore, F. G. & Richmond, G. L. From franklin to today: Toward a molecular level understanding of bonding and adsorption at the Oil-Water interface. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1171–1188 (2009).
  49. Moore, F. G. & Richmond, G. L. Integration or segregation: How do molecules behave at oil/water interfaces? *Acc. Chem. Res.* **41**, 739–748 (2008).
  50. Mąkosza, M. & Fedoryński, M. Catalysis in Two-Phase Systems. Phase Transfer and Related Phenomena. *Adv. Catal.* **35**, 375–422 (1987).
  51. Mąkosza, M. Two-Phase Reactions in Organic Chemistry. *Surv. Progr. Chem.* **9**, 1–53 (1980).
  52. Mąkosza, M. Two-Phase Reactions In The Chemistry Of Carbanions And Halocarbenes — A Useful Tool In Organic Synthesis. *Pure Appl. Chem.* **43**, 439–462 (1975).
  53. Mąkosza, M. Reactions of organic anions. XI. Catalytic alkylation of indene. *Tetrahedron Lett.* **7**, 4621–4624 (1966).
  54. Mąkosza, M. & Wawrzyniewicz, M. Reactions of organic anions. XXIV. Catalytic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium. *Tetrahedron Lett.* **10**, 4659–4662 (1969).
  55. Starks, C. M. Phase-Transfer Catalysis. I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195–199 (1971).
  56. Mąkosza, M. & Fedoryński, M. Phase Transfer Catalysis – Basic Principles, Mechanism and Specific Features. *Curr. Catal.* **1**, 79–87 (2012).
  57. Chang, C.-H. & Franses, E. I. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data and mechanisms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **100**, 1–45 (1995).
  58. Hamkało, M. Badanie Katalizy Międzyfazowej Za Pomocą Generacji Drugiej Harmonicznej. (2014).

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

### a) osiągnięcia przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Pierwszy kontakt z pracą badawczą miałem będąc jeszcze uczniem liceum, podczas warsztatów zorganizowanych w Instytucie Fizyki PAN przez Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci, gdzie uczestniczyłem w badaniach z zakresu fizyki materii skondensowanej [A14]. Wkrótce potem wziąłem udział w warsztatach Research Science Institute zorganizowanych w Massachusetts Institute of Technology, pracując w kolaboracji PHOBOS, której celem była budowa jednego z detektorów przy relatywistycznym zderzaczu ciężkich jonów (RHIC). W



ramach warsztatów skonstruowałem urządzenie do zautomatyzowanego testowania elementów detektora. Pracę tę kontynuowałem współtworząc oprogramowanie i interfejs użytkownika do sterowania detektorem (*slow-control*). Jako współpracownik kolaboracji zostałem uwzględniony na liście autorów pierwszych doniesień opisujących wyniki uzyskane za pomocą detektora PHOBOS [A10-A13], jednak ze względu na mój relatywnie mały udział w pracy zespołu, nie uwzględniam tych publikacji (mających łącznie 358 cytowań) we wskaźnikach osiągnięć naukowych, takich jak sumaryczny *IF*, liczba cytowań, indeks *H*.

Regularną pracę naukową w dziedzinie optyki rozpocząłem podczas studiów na Wydziale Fizyki UW, w grupie prof. Czesława Radzewicza, koncentrując się na czasowo-rozdzielczej spektroskopii cząsteczek organicznych w roztworach. Początkowe prace obejmowały rozwój techniki spektroskopii fluorescencyjnej oraz absorpcyjnej z femtosekundową zdolnością rozdzielczą. W szczególności, po raz pierwszy zademonstrowaliśmy wykorzystanie zjawiska wzmacniania parametrycznego światła do bramkowania fluorescencji, z jednoczesnym jej wzmocnieniem [A9]. Pozwoliło to na skonstruowanie relatywnie prostego przyrządu, umożliwiającego jednoczesny pomiar całego widma emisji cząsteczek organicznych w zakresie światła widzialnego z femtosekundową zdolnością rozdzielczą. Z kolei techniki czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej zastosowałem w badaniach indukowanego światłem przeniesienia protonu w cząsteczkach zasad Schiffa [A5, A7, A8], współpracując z prof. Anną Grabowską z Instytutu Chemii Fizycznej PAN (IChF). W ramach tych prac m. in. opracowałem algorytm globalnej analizy danych spektroskopowych, który szybkością działania wielokrotnie przewyższa analogiczne metody wykorzystywane w programach komercyjnych, a obecnie jest używany w autorskim oprogramowaniu w kilku grupach badawczych na świecie. W dalszej kolejności podjąłem współpracę z prof. Jackiem Walukiem z IChF i opracowałem sposób zastosowania pomiarów zaniku anizotropii absorpcji przejściowej w badaniach zjawiska podwójnego przeniesienia atomów wodoru w cząsteczkach porficyny [A1-A3].

b) osiągnięcia po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora rozpocząłem staż podoktorski w grupie prof. Erica Vauthey na Uniwersytecie w Genewie. Tam podjąłem badania własności powierzchni i procesów zachodzących na powierzchniach rozdzielających dwie cieczki, za pomocą nieliniowej spektroskopii na powierzchniach, których wyniki stanowią część osiągnięcia naukowego [H1-H5, A18]. Równoległe kontynuowałem badania podwójnego przeniesienia atomów wodoru w pochodnych porficyny, korzystając z dostępnej w grupie prof. Vauthey aparatury [A21, A24, A25] (także podczas 3-miesięcznego stażu w 2011 roku). Nawiązałem również współpracę z grupą prof. Jadwigi Mielcarek z Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu, kontynuowaną po powrocie do kraju. W rezultacie współpracy zbadaliśmy własności fotofizyczne i fotochemiczne szeregu nowych porfiryroidów, zsyntezowanych jako potencjalne fotouczulacze do terapii fotodynamicznej [A17, A19, A22, A23]. Po zakończeniu stażu podoktorskiego, pracując na Uniwersytecie Warszawskim, rozwinąłem technikę badania przeniesienia atomów wodoru w porficynach, opracowując koncepcję nowego układu pomiarowego [A15, A20]. Jednocześnie pracowałem nad możliwościami zastosowania spektroskopii nieliniowej do badania reakcji chemicznych zachodzących na granicach cieczy [H6].

c) Artykuły naukowe opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

**A1.** P. Fita, N. Urbańska, C. Radzewicz, J. Waluk, *Ground- and Excited-State Tautomerization Rates in Porphycenes*, Chem. - Eur. J. **15**, 4851 - 4856 (2009).

**A2.** P. Fita, C. Radzewicz, J. Waluk, *Electronic and Vibrational Relaxation of Porphycene in Solution*, J. Phys. Chem. A **112**, 10753 - 10757 (2008).

- A3.** P. Fita, N. Urbańska, C. Radzewicz, J. Waluk, *Unusually Slow Intermolecular Proton-Deuteron Exchange in Porphycene*, *Z. Phys. Chem.* **222**, 1165 - 1173 (2008).
- A4.** P. Migdał, P. Fita, C. Radzewicz, Ł. Mazurek, *Wavefront sensor with Fresnel zone plates for use in an undergraduate laboratory*, *Am. J. Phys.* **76**, 229 - 235 (2008).
- A5.** J. Lipkowski, P. Fita, A. Grabowska, *Crystal Structure of a Schiff Base, 2-Hydroxynaphthylidene-(8-aminoquinoline) - In Search of Two Tautomeric Forms*, *Pol. J. Chem.* **82**, 2009 - 2016 (2008).
- A6.** P. Fita, C. Radzewicz, *Comment on Ultrasensitive femtosecond time-resolved fluorescence spectroscopy for relaxation processes by using parametric amplification*, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1625 - 1626 (2008).
- A7.** P. Fita, E. Luzina, T. Dziembowska, C. Radzewicz, A. Grabowska, *Chemistry, photophysics, and ultrafast kinetics of two structurally related Schiff bases containing the naphthalene or quinoline ring*, *J. Chem. Phys.* **125**, 184508 (2006).
- A8.** P. Fita, E. Luzina, T. Dziembowska, D. Kopeć, P. Piątkowski, C. Radzewicz, A. Grabowska, *Keto-enol tautomerism of two structurally related Schiff bases: Direct and indirect way of creation of the excited keto tautomer*, *Chem. Phys. Lett.* **416**, 305 - 310 (2005).
- A9.** P. Fita, Y. Stepanenko, C. Radzewicz, *Femtosecond transient fluorescence spectrometer based on parametric amplification*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 021909 (2005).
- A10.** B.B. Back et al., *The PHOBOS detector at RHIC*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **499**, 603 – 623 (2003).
- A11.** R. Pak et al., *The PHOBOS detector at RHIC*, *Nucl. Phys. A* **698**, 416C - 419C (2002).
- A12.** E. Garcia et al., *Phobos at RHIC 2000*, *Rev. Mex. Fis.* **47**, 98 - 103 (2001).
- A13.** B.B. Back et al., *Charged-particle multiplicity near midrapidity in central Au plus Au collisions at  $\sqrt{s} = 56$  and 130 GeV*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3100 - 3104 (2000).
- A14.** P. Fita, K. Smoliński, Z. Gołacki, K. Ławniczak-Jabłońska, *X-ray characterization of precipitates in cerium-doped PbTe and SnTe crystals*, *Appl. Phys. A - Mater.* **68**, 681 - 685 (1999).

d) Artykuły naukowe opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

- A15.** P. Ciąćka, P. Fita, A. Listkowski, M. Kijak, S. Nonell, D. Kuzuhara, H. Yamada, C. Radzewicz, J. Waluk, *Tautomerism in Porphycenes: Analysis of Rate-Affecting Factors*, *J. Phys. Chem. B* **119**, 2292-2301 (2015).
- A16.** M. Józefowicz, P. Fita, P. Kasprzycki, J. R. Heldt, *Excited-State Dynamics of Ethyl 5-(4-aminophenyl)-3-amino-2,4-dicyanobenzoate*, *J. Phys.Chem. A* **117**, 4136 - 4147 (2013).
- A17.** M. Kryjewski, M. Nowak, P. Kasprzycki, P. Fita, C. Radzewicz, T. Goslinski, J. Mielcarek, *Synthesis and photochemical properties of unsymmetrical phthalocyanine bearing two 1-adamantylsulfanyl groups at adjacent peripheral positions*, *Inorg. Chem. Commun.* **27**, 56 - 59 (2013).
- A18.** F. R. Beierlein, A. M. Krause, C. M. Jaeger, P. Fita, E. Vauthey, T. Clark, *Molecular Dynamics Simulations of Liquid Phase Interfaces: Understanding the Structure of the Glycerol/Water-Dodecane System*, *Langmuir* **29**, 11898 - 11907 (2013).

- A19.** L. Sobotta, P. Fita, W. Szczolko, M. Wrotynski, M. Wierzchowski, T. Goslinski, J. Mielcarek, *Functional singlet oxygen generators based on porphyrazines with peripheral 2,5-dimethylpyrrol-1-yl and dimethylamino groups*, J. Photoch. Photobio. A **269**, 9 - 16 (2013).
- A20.** P. Fita, P. Ciągca, I. Czerski, M. Pietraszkiewicz, C. Radzewicz, J. Waluk, *Double Hydrogen Transfer in Low Symmetry Porphycenes*, Z. Phys. Chem. **227**, 1009 - 1020 (2013).
- A21.** P. Fita, M. Pszona, G. Orzanowska, D. Sanchez-Garcia, S. Nonell, E. Vauthey, J. Waluk, *Tautomerization in 2,7,12,17-Tetraphenylporphycene and 9-Amino-2,7,12,17-tetraphenylporphycene: Influence of Asymmetry on the Direction of the Transition Moment*, Chem. - Eur. J. **18**, 13160 - 13167 (2012).
- A22.** P. Fita, T. Osmalek, T. Goslinski, M. Wierzchowski, J. Mielcarek, *Femtosecond studies of the excited-state dynamics of ester-alkyloxy substituted zinc phthalocyanines*, J. Photoch. Photobio. A **232**, 44 - 49 (2012).
- A23.** T. Goslinski, T. Osmalek, K. Konopka, M. Wierzchowski, P. Fita, J. Mielcarek, *Photophysical properties and photocytotoxicity of novel phthalocyanines - potentially useful for their application in photodynamic therapy*, Polyhedron **30**, 1538 - 1546 (2011).
- A24.** P. Fita, P. Garbacz, M. Nejbauer, C. Radzewicz, J. Waluk, *Ground and Excited State Double Hydrogen Transfer in Symmetric and Asymmetric Potentials: Comparison of 2,7,12,17-Tetra-n-propylporphycene with 9-Acetoxy-2,7,12,17-tetra-n-propylporphycene*, Chem. - Eur. J. **17**, 3672 - 3678 (2011).
- A25.** M. Gil, J. Dobkowski, G. Wiosna-Sałyga, N. Urbańska, P. Fita, C. Radzewicz, M. Pietraszkiewicz, P. Borowicz, D. Marks, M. Glasbeek, J. Waluk, *Unusual, Solvent Viscosity-Controlled Tautomerism and Photophysics: Meso-Alkylated Porphycenes*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 13472 - 13485 (2010).
- A26.** M. Pawłowska, F. Ozimek, P. Fita, C. Radzewicz, *Collinear interferometer with variable delay for carrier-envelope offset frequency measurement*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 083101 (2009).

e) wskaźniki bibliometryczne

- Sumaryczny *impact factor* wg. listy JCR zgodnie z rokiem opublikowania: 92.375
- Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS): 323
- Cytowania bez autocytowań wg. bazy Web of Science: 277
- Indeks Hirscha wg. bazy Web of Science: 12

(wskaźniki bibliometryczne podano z pominięciem publikacji [A10-A13])

Piotr Fita