

Fotochemia to dział chemii badający różne reakcje związków chemicznych wywołane oddziaływaniem ze światłem. Bez przesady można powiedzieć, że każdy z nas na co dzień doświadcza efektów fotochemicznych. Na przykład sama zdolność widzenia wynika z tak zwanego procesu fotoizomeryzacji, w którym absorpcja fotonu przez cząsteczkę *cis*-retinalu powoduje jego przekształcenie w *trans*-retinal, co z kolei wpływa na strukturę rodopsyny - pigmentu biologicznego znajdującego się w pręcikach siatkówki oka. Ponadto uważa się, że reakcje fotochemiczne są odpowiedzialne za powstanie pierwszych cząsteczek organicznych, które mogły zapoczątkować ewolucję życia na naszej planecie. Bardziej namacalnym przykładem fotochemii jest druk 3D, w którym intensywne światło jest wykorzystywane do indukowania procesu fotopolimeryzacji w celu wytworzenia przedmiotów o precyzyjnie kontrolowanym kształcie i właściwościach funkcjonalnych. Fotochemia jest też bardzo przydatnym narzędziem dla chemików, ponieważ pozwala przeprowadzić reakcje, które nie są łatwo dostępne metodami „mokrej chemii”. Co więcej, reakcje fotochemiczne (takie jak na przykład [2+2] fotocykloadycja) mogą generować unikalne wyniki syntetyczne.

Chemicy i fizycy zajmujący się materiałami funkcjonalnymi, takimi jak struktury typu MOF (z ang. *metal-organic framework*) i polimery koordynacyjne, są zainteresowani **reakcjami fotochemicznymi, które można przeprowadzić na monokryształach postsyntetycznie**. Przemiany fotochemiczne typu monokryształ-monokryształ są niezwykle interesujące, gdyż ich przebieg śledzić można z atomową precyzją. Dzięki „zdjęciom” struktury kryształów, wykonanym za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, można obserwować co dzieje się w kryształach w procesie naświetlania. Co więcej, reakcje fotochemiczne są skuteczną metodą modyfikacji właściwości (optycznych, jak na przykład emisja światła, elektrycznych, mechanicznych i wielu innych) polimerów koordynacyjnych i układów typu MOF, poprzez zmiany ich struktury krystalicznej. Do przeprowadzenia takich reakcji fotochemicznych wykorzystuje się promieniowanie z zakresu ultrafioletu ze względu na jego wysoką skuteczność – niemal wszystkie cząsteczki, które są zdolne do fotoreakcji ulegną jej. A co jeśli chcemy otrzymać funkcjonalny materiał, który zawiera dwa rodzaje fotoreaktywnych cząsteczek, przy czym reakcji fotochemicznej ulegać będą tylko cząsteczki jednego, wybranego rodzaju? Jak „wybrać” molekule, które ulegną fotochemicznej transformacji, pozostawiając przy tym celowo nieprzereagowane inne fotoreaktywne centra? Jakie są właściwości fizykochemiczne układów powstałych w wyniku selektywnej fotoreakcji? Tradycyjne podejście wykorzystujące naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym niestety nie da oczekiwanych rezultatów.

Projekt PhotoReactMat2 proponuje nowe podejście do projektowania fotoreaktywnych materiałów funkcjonalnych, które oparte jest na optyce nieliniowej. Optyka nieliniowa, czyli optyka ultrawysokiej intensywności światła rządzi się innymi prawami niż konwencjonalna optyka liniowa. Jednym z głównych nieliniowych procesów optycznych jest **absorpcja dwufotonowa**. Wiadomo, że proces ten ma inne wymagania co do struktury materiału pochłaniającego w porównaniu do optyki liniowej. Na przykład, absorpcja dwufotonowa jest bardzo silnie związana ze sprzężeniem elektronowym w cząsteczkach, które może być syntetycznie modyfikowane. Fakt ten jest ważny, ponieważ wynika z niego, że chemik projektujący molekule, może „wskazać”, które z nich są silniejszymi absorberami dwufotonowymi i powinny preferencyjnie ulegać reakcji fotochemicznej, a które są mniej dwufotonowo fotoreaktywne ze względu na niską odpowiedź nieliniową.

W ramach projektu PhotoReactMat2 przeprowadzona zostanie **synteza układów typu MOF, polimerów koordynacyjnych i sieci supramolekularnych zawierających w swojej strukturze dwie różne cząsteczki organiczne zdolne do reakcji fotochemicznej, a następnie zbadana zostanie ich selektywna fotoreaktywność wzbudzana dwufotonowo**. Analiza wyników strukturalnych i spektroskopowych umożliwi poznanie podstawowych cech tego procesu. W tym kontekście **kluczowe jest zrozumienie różnic w kinetyce reakcji fotochemicznych indukowanych przez wzbudzenie liniowe (z zakresu ultrafioletu) i dwufotonowe**. Ponadto zbadane zostanie w jaki sposób reakcje fotochemiczne indukowane dwufotonowo mogą wpływać na inne właściwości fizykochemiczne materiałów krystalicznych, takie jak generacja drugiej harmonicznej, fotoluminescencja, właściwości dielektryczne czy ferroelektryczność.

Wyniki tych prac będą miały kluczowe znaczenie dla opracowania nowej generacji dwufotonowo wzbudzanych materiałów fotoreaktywnych o unikalnych właściwościach, co stanowić będzie oryginalny wkład do inżynierii krystalicznej takich układów.