

NKFIH FK 124460 pályázat záró beszámolója (2017-2022)

I. Áttekintés

A támogatott kutatómunka eredeti célja egyrészt 1) információtechnológiai szempontból kiemelten érdekes átmenetifémvegyületek szerkezetének és elektronszerkezetének részletes feltárása, illetve ezen ismereteknek a funkció változásával való összevetése, másrészt 2) az ezekhez a vizsgálatokhoz is, illetve a jövőben szélesebb körben is használható laboratóriumi nagy energiafelbontású röntgenspektrométer fejlesztése és tesztelése volt. Mindkét munkacsomagban jelentős előrelépést értünk el.

Az **első munkacsomag**hoz kapcsolódóan elsődleges fókuszunk a kutatócsoport fő vizsgálati területe, a vas(II)-polipiridin alapú kapcsolható molekuláris rendszerek működésének megértése és kémiai módon, kvantumkémiai számítások alapján való hangolása volt. Ennek érdekében megterveztünk, előállítottunk és megvizsgáltunk számos $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridin) származékot, melyek alapján sikeresen megmutattuk, hogy a terpy ligandum kémiai szubsztitúciójával milyen módon és milyen mértékben lehet befolyásolni a felhasználás szempontjából fontos fotofizikai változásokat, illetve feltártuk, hogy ezeket az alap- és gerjesztett állapotok potenciális energiafelületeinek milyen változása okozza. Mindemellett részt vettünk számos olyan analóg rendszer vizsgálatában, melyek hasonló fotofizikájuk révén közelebb vihettek minket a fent említett eredmények elérésében. Ezen vizsgálatok eredményeként **8 közlemény (összIF = 47,945)** jelent meg (köztük 2 db. *Nature Communications*, 1-1 *Chemical Science* és *Angewandte Chemie*) [1]-[8], és további 4 publikáció van előkészületben [a]-[d]. A pályázat tervében szereplő helyettesített kobaltátok vizsgálatára a fentiek mellett sajnos nem maradt kapacitás, így az a kutatási vonal nem fejlődött tovább.

A **második munkacsomag** végrehajtása során sikerült összeállítanunk, tesztelnünk és nemzetközi partnerek kutatásaiban is felhasználnunk az új típusú laboratóriumi röntgenspektrométerünket. A munka eredményeként egy világviszonylatban is egyedülálló eszköz birtokába jutottunk, amire alapozva már számos nemzetközi együttműködés indult meg (svéd, japán, amerikai csoportokkal), bár ezek eredményei csak később várhatóak. A spektrométerrel kapcsolatban a pályázat zárásáig **4 közlemény (összIF = 14,664)** jelent meg [9]-[12].

A pályázathoz kapcsolódóan a fentiekén kívül még 2 publikáció, egy Review [13] és egy Mössbauer-spektroszkópiai témájú metodikai cikk [14] született, így a **pályázat teljes publikációs teljesítménye 14 megjelent közlemény és 64,756 összesített impact faktor**. A pályázathoz kapcsolódóan több mint 20 előadást tartottunk (3 nemzetközi meghívott), és a kutatócsoport létszáma is jelentősen megnőtt.

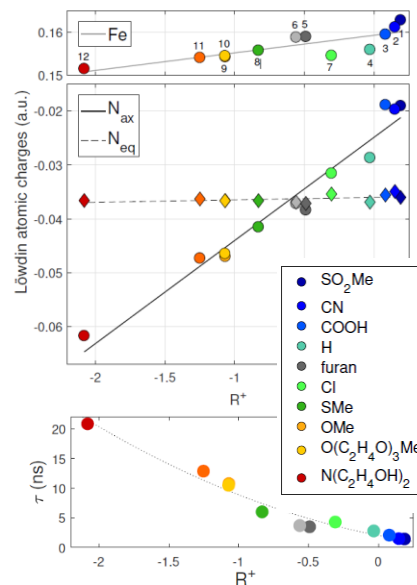
Kutatócsoportunk kiemelten fontos célja volt, hogy folyamatosan megismerhessük és igénybe vehessük a vizsgálatainkhoz szükséges **élvonalbeli nagy nemzetközi infrastruktúrákat**, a csupán egy évtizede elérhető szabadelektron-röntgenlézereket (XFEL). Ez nem csupán csoportunk kutatómunkájának színvonala szempontjából elengedhetetlen, de így hazai kutatást is be tudtunk kapcsolni ezeknek a kiemelt infrastruktúráknak a felhasználói hálózatába, utat próbálva nyitni ezzel a hazai kutatóközösség előtt. A projektnek köszönhetően mintegy 10 XFEL kísérletben vehettünk részt, a nemzetközi partnerek (német, dán, japán, amerikai) és a saját témavezetésünkkel is. A kísérletek jellege miatt azonban (több TB adatmennyiség, kísérleti fázisú detektorok, nem rutinszerű kiértékelés, 1-2 tucat közreműködő) az XFEL mérések eredményei tipikusan jónéhány évvel később látnak napvilágot.

II. Tudományos eredmények

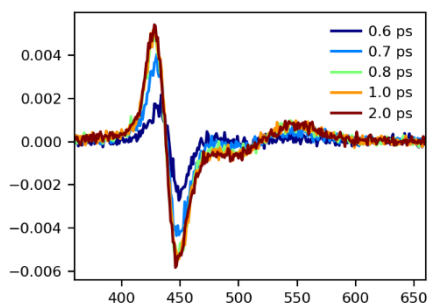
Az éves szakmai beszámolókbán már részletes leírást adtunk az összes elért és publikált szakmai eredményről, itt csak a legfontosabbakat emeljük ki, összefoglaló jelleggel.

1. Funkcionális átmenetifém-vegyületek

A kutatásaink központjában szereplő $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridin) molekulaionon először a terpiridin ligandum középső gyűrűjén, a 4' pozícióban végeztünk célzott kémiai szubsztitúciót. Összesen 12 helyettesített anyagot vizsgálunk UV-Vis-, ^1H és ^{13}C NMR-, ^{57}Fe Mössbauer- és tranzien optikai abszorpciós spektroszkópiákkal, röntgendiffrakcióval, ciklikus voltammetriával, illetve elméleti (DFT és TD-DFT) számításokkal annak érdekében, hogy részletesen fel tudjuk térképezni az elektronszívó és elektronküldő csoportok hatását mind az alap, mind a fényvel gerjesztett állapotok potenciálisenergia-felületeire, melyek megértése nélkülözhetetlen a funkcionális molekulák tervezett előállításához. A vizsgálatok során megmutattuk, hogy a modern kvantumkémiai módszerekkel igen jól lehet tervezni és értelmezni a célzott funkció (jelen esetben a kapcsolhatóság, vagyis a fényvel gerjesztett kvintett állapot élettartama) javítását. [a]



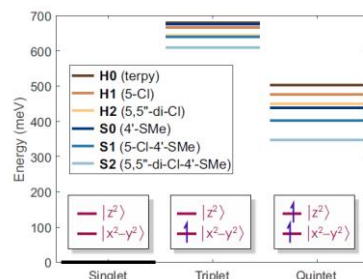
1 ábra. A vizsgált $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ származékok FeN_6 magjának Löwdin-féle atomi töltései (B3LYP*/TZVP/COSMO szinten) és a kapott kvintett állapot élettartamok a módosított Swain-Lupton paraméter függvényében.



2 ábra. 100fs időfelbontású tranzien $K\beta$ röntgenemissziós spektrumok a $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ molekuláról (LCLS mérési adatok).

A fenti $[\text{Fe}(4'\text{-R-terpy})_2]^{2+}$ sorozatot sikerült részletesen megmérnünk femtoszekundumos röntgenemissziós spektroszkópiákkal és ezzel egyidejű röntgenszórás segítségével az LCLS röntgenlézernél egy saját nyalábidő során. Az eredmények feldolgozása folyamatban van, a kiváló minőségű mérési adatok segítenek a fénygerjesztett kvintett végállapot mellett azonosítani a közbeni átmeneti (ligandumra kerülő töltés (MLCT) és fémcentrált (MC)) állapotokat és megérteni azok szubsztitúciófüggő (elektron)szerkezetét. Az adatok részletes kiértékelése után ezeket az eredményeket is hamarosan közölni fogjuk. [d]

Pályázatunk egyik fontos terve volt, hogy a fent említett $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ molekula fotofizikai tulajdonságainak optimalizálása érdekében a ligandumok szélső gyűrűin való szubsztitúcióját is vizsgáljuk. Első lépésként alaposan körüljártuk, hogy a különböző pozíciókban történő szubsztitúció milyen hatással van az elektronszerkezetre, s ez által a vizsgált funkcióra. Megmutattuk, hogy a 4' pozícióban történő helyettesítés mellett a legígéretesebb az 5 (illetve analóg 5'') pozíció. Így előállítottuk és az előzőekben leírt kísérleti és elméleti eszköztárral karakterizáltuk a terpiridin szélső gyűrűin 5 és 5'' pozíciókban külön-külön és egyszerre kloridionnal szubsztituált származékait, valamint körüljártuk, hogy ezek a módosítások hogyan befolyásolják a gerjesztett fémcentrált kvintett állapot elérhetőségét és stabilitását. A megfigyelt hosszabb kvintett élettartamokat az elméleti számolások jól magyarázzák. [b]



3 ábra. 5 és 5'' szubsztituált $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ molekulaionok legalsó triplet és kvintett gerjesztett állapotainak relatív energiátöbblete az alapállapothoz képest.

A fénygerjesztett molekuláris reakciók lefolyása elsősorban a gerjesztett állapotok potenciális energiafelületeitől függ, különös tekintettel ezek kúpkereszteződéseinek és keresztezési pontjainak elhelyezkedésére, ahol is nem adiabatikus hatások szabályozzák a különféle elektronállapotok közötti átmeneti valószínűségeket. Ugyan ultragyors vizsgálatokkal már a gerjesztett elektronállapotok dinamikájának számos részletet felderítették, a különböző gerjesztett állapotok közötti keresztezések és határvonalak azonosítása és jellemzése továbbra is rendkívül rendszerfüggő. 70 fs alatti időfelbontással felvett egyidejű röntgen diffúz szórással és röntgenemissziós spektrumokkal azonban részletesen feltérképezhetőek 3d átmenetifém-rendszerek gerjesztett állapotainak reakciói. Ennek bemutatására az amerikai LCLS röntgenlézernél részletesen kimértük a szintén vas-polipiridin rendszer $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipiridin})_3]^{2+}$ potenciális energiafelületeinek a molekulaion fénygerjesztett spinátmenete szempontjából fontos tartományait, ahol az erősen korreláló nukleáris- és elektrondinamika erősen vitatott volt. [2]

A vas-polipiridin komplexek a ligandumok részleges cianid ligandumra való cseréjével nemcsak szolvatokromizmust mutatnak, hanem az oldószer változtatásával jelentősen lehet befolyásolni a felhasználás szempontjából fontos átmeneti- és gerjesztett állapotok energiaszintjeit, így stabilitásukat is. Az oldószernek a vegyes vas-polipiridin/cianid rendszerek alap- és fényel gerjesztett állapotainak potenciálisenergia-felületeire gyakorolt hatásának vizsgálatára külföldi partnereinkkel elsőként a $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexet (bipy = 2,2'-bipiridin) választottuk, és szintén az LCLS-ben megmértük. Ebben a rendszerben az oldószermolekulák a cianid ligandumhoz kötődve olyannyira meg tudják változtatni a gerjesztés során a fémről az MLCT pályáinak energiáit, hogy ez jelentősen módosítja az oldat optikai elnyelését (vagyis színét) valamint a relaxáció útját is. Vizes oldatban (mely egy erős Lewis-sav) a kb. 100 fs élettartamú MLCT állapot után egy MC gerjesztett állapotba kerül a rendszer, ahonnan 13 ps alatt relaxál az alapállapotba. Ezzel szemben gyenge Lewis-savakban (pl. dimetil-szulfoxid) az MLCT állapot stabilabb az MC állapotnál, élettartama 19 ps, közvetlenül alapállapotba relaxál. [1]

Ezeket a vizsgálatokat kiterjesztettük analóg módon a $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ alapú molekulacsaládra is. Az új $[\text{Fe}(\text{terpy})(\text{CN})_3]^-$ és terpy-szubsztituált származékait vizsgáltuk a fent részletezett módszerekkel, valamint néhány általunk vezetett szinkrotron (APS, GUP78988, 2022. szeptember) és partnerség alapú XFEL- (in-house kísérletek az EuXFEL-ben, 2021. és 2022.) nyalábidő során is. Az eredmények kiértékelése folyamatban van. [d]

A vas-polipiridin funkcionális molekulacsalád egyik tagjánál, az e célból tervezett és előállított $[\text{Fe}(\text{bmip})_2]^{2+}$ (bmip = 2,6-bisz(3-metil-imidazol-1-ilidin)-piridin) molekulaionon kimutattuk és értelmeztük a nagyon nehezen vizsgálható első, 110 fs élettartamú ligandumgerjesztett állapot (MLCT) után részlegesen betöltődő triplétt fémcentrált gerjesztett (^3MC) állapot 278 fs periódusidejű oszcillációit femtoszekundumos röntgenspektroszkópiák (Fe $K\alpha$ és $K\beta$ emissziós vonalak) és ezzel egyidejű röntgenszórás segítségével. A kísérleti munkát ismét a Stanford Egyetem LCLS szabadelektron röntgenlézérénel végeztük. [6]

Egy másik munkában egy hasonló, ígéretes molekuláris rendszer elágazó legerjesztődési útvonalait követtük nyomon. Itt a $\text{Fe}(\text{bipy})(\text{btz})_2(\text{PF}_6)_2$ (bipy = 2, 2'-bipiridin, btz = 4,4'-bisz(1,2,3-triazol-5-ilidén)) molekulaiont vizsgáltuk szintén ultragyors röntgenspektroszkópiákkal és röntgenszórással az LCLS röntgenlézernél. Ebben az esetben azt találtuk, hogy a kb. 100 fs alatt populálódó $^3\text{MLCT}$ állapot részben közvetlenül, részben egy másik (hideg) $^3\text{MLCT}$ állapoton keresztül jut el a ^3MC állapotba, ahonnan a kvintett gerjesztett állapot kihagyásával kerül vissza alapállapotba. A rendszer kiemelkedő előnye, hogy a fényhasznosításhoz elengedhetetlenül szükséges ligandumgerjesztett állapot élettartama jelentősen nagyobb (7,6 ps), mint a korábban ismert tipikus vas-polipiridin vegyületeké. [7]

Az ultragyors nem adiabatikus kémiai reakciók során létrejövő gerjesztett állapotok közti átmenetek teljes megértéséhez nélkülözhetetlen az elektron- és nukleáris szabadsági fokok közötti szoros kölcsönhatás szétválasztása. A többdimenziós potenciális energiafelületek összetettsége miatt azonban ez továbbra is nagy kihívást jelent. Femtoszekundumos időfelbontott élközeli röntgenabszorpcióval (TR-XANES) – szerkezeti változásokra való érzékenysége miatt – megfigyelhetőek nukleáris hullámcsomagok, melyek információval szolgálnak a rezgési és elektronikus relaxációs folyamatok során történő energiaáramlásról, ám ennek a módszernek a határai messze nem ismertek. A $[\text{Cu}(2,9\text{-dimetil-1,10-fenantrolin})_2]^+$ modell molekulaion hullámcsomag-dinamikájának (a japán XFEL-nél (SACLA) felvett) TR-XANES spektrumok nyomon követésével megmutattuk, hogy az egyes hullámcsomag-összetevőkkel szembeni érzékenységet a röntgensonda energiájának változtatásával hangolni lehet, illetve hogy a molekuláris lézgerési rezgési módushoz kapcsolódó kötéshossz változást Ångström alatti felbontással lehet követni, messze meghaladva a látható optikai méréstartomány lehetőségeit. [4]

2. Laboratóriumi röntgenspektrométer

Az új, laboratóriumi nagy energiefelbontású röntgenabszorpciós spektrométerünk lehetőségeinek szemléltetése céljából megvizsgáltunk és sikeresen megoldottunk egy régi keletű komplexkémiai problémát. A háromkomponensű Ni-EDTA-CN vizes oldatot korábban hagyományos optikai módszerekkel (UV-Vis és infravörös spektroszkópiákkal) próbálták vizsgálni, azonban a felmerülő potenciális specieszek ($[\text{NiEDTA}]^{2-}$, $[\text{NiEDTA}(\text{CN})]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$) jelentősen különböző mértékű optikai elnyelése miatt ez nagyon nehézkesen, jelentős bizonytalansággal terhelten volt csak lehetséges. Laboratóriumi XANES (röntgenabszorpció él körüli finomszerkezete) és EXAFS (röntgenabszorpció kiterjesztett régiója) mérésekkel azonban könnyedén meg tudtuk mutatni, hogy a vizsgált 0 és 3M közötti cianidkoncentrációjú oldatokban milyen nikkkelkomplexek fordulnak elő és ezek milyen egyensúlyi állandóval rendelkeznek. Az eredményeket két közleményben írtuk le. [9][10]

A röntgenemissziós spektroszkópiai móddal kibővített spektrométerünkkel horvát kollégák oxigénfejlődési reakcióban (OER) katalizátorként használható tiszta hematit nanorudait és vékony, kobalttal dópolt hematit nanotűit is vizsgáltuk. Kihaszánlva új eszközünk unikális lehetőségeit

meghatároztuk a helyettesítő kobaltionoknak a katalitikus aktivitás szempontjából kulcsfontosságú spin- és oxidációs állapotát. [11]

A lézerindukált magfúziós kutatások szempontjából fontos új plazmadiagnosztikai módszerek egyik ígéretes tagja a kúposan hajlított analizátor kristállyal végzett nagy energiafelbontású, de egyben széles energiaspektrumot detektáló röntgenspektroszkópia. Az ehhez szükséges újszerű analizátort sikeresen teszteltük spektrométerfejlesztésre és -tesztelésre kialakított laboratóriumunkban. [12]

III. Résztvevők

Részben a jelen, részben egyéb pályázatainknak köszönhetően kutatócsoportunk (s így természetesen a jelen projekt) munkájába több fiatal munkatársat is sikerült bevonnunk. Egyetemi hallgatóként csatlakozott Németh Szilvia, Sipos Gábor, Vancza Andor és Mikeházi Antal (utóbbi kettő PhD hallgatóként folytatja a munkát), illetve SH PhD hallgatóként Jihad El Guettioui. A pályázatban tervezett kutatók és szenior kutatók végig segítették a projektet, bár Pápai Mátyás Imre saját nyertes NKFIH PD pályázata miatt 2020. októberétől kivált. Az ő munkáját Papp Mariann PhD hallgató vette át. A **projekt során** tehát a szakmai kompetencia és **a szükséges teljes munkaidő egyenérték** a pályázatnak megfelelően **biztosítva volt**, míg az **új fiatal kollégákkal a csoport megerősödve** került ki. (A bővebb, Vankó György vezette csoport közben szenior kutatókkal is bővült, de ők jelen projekttől függetlenül dolgoztak.)

IV. Pénzügyi összefoglaló

A projektben vállalt főbb **beszerzési tételeket teljesítettük** (X-Y pozicionálók, alacsony zajú SDD detektor, ⁵⁷Co Mössbauer-sugárforrás). A pályázat költségvetésének tervében jelentős része volt a fent említett nagy kutatási infrastruktúrákhoz (XFEL-ek, szinkrotronok) való utazások támogatásainak, amik azonban a COVID járvány miatt a projekt törzsidejében nagyrészt elmaradtak. Emiatt több átcsoportosításra volt szükség, a támogatást részben a projekt utolsó éveire csúszott utazásokra, részben az időközben felmerült beszerzési igények (az XOS Xbeam röntgenforrás fókuszáló optikájának cseréje, illetve egy NIM bin modul) kielégítésére tudtuk fordítani, illetve ennek hatására kérvényeztük a pályázat egy évvel való meghosszabbítását. Utóbbi lehetővé tette, hogy **az elmaradt nagyberendezéses kísérletek egy részét el tudtuk végezni**.

V. Irodalomjegyzék

- [1] K.S. Kjær, **Z. Németh**, **D.S. Szemes**, **É.G. Bajnóczi**, **G. Vankó** et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 4238-4249 <https://doi.org/10.1039/c7cp07838b>
- [2] K.S. Kjær, **Z. Németh**, **M. Pápai**, **D.S. Szemes**, **É.G. Bajnóczi**, **G. Vankó** et al., *Chem. Sci.* 10:22 pp. 5749-5760. (2019) <https://doi.org/10.1039/c8sc04023k>
- [3] A. Britz, **É.G. Bajnóczi**, **Z. Németh**, **M. Pápai**, **D.S. Szemes**, **G. Vankó** et al. *Inorg. Chem.* 58:14 pp. 9341-9350. (2019) <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01063>
- [4] T. Katayama, **G. Vankó**, **Z. Németh** et al. *Nat. Comm.* 10:1 3606 (2019) <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11499-w>
- [5] A.M. March, **Z. Németh**, **G. Vankó** et al. *J. Chem. Phys.* 151:14144306 (2019) <https://doi.org/10.1063/1.5117318>
- [6] K. Kunnus, **M. Pápai**, **Z. Németh**, **D. Sárosiné Szemes**, **É. Bajnóczi**, **G. Vankó**, et al., *Nature Comm.* 11:1 634 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14468-w>
- [7] H. Tatsuno, **Z. Németh**, **D. Sárosiné Szemes**, **É. Bajnóczi**, **G. Vankó**, et al., *Angewandte Chem Int.Ed.* 59 364-373. (2020) <https://doi.org/10.1002/anie.201908065>
- [8] A. Britz, **É.G. Bajnóczi**, **Z. Németh**, **G. Vankó**, et al., *ChemPhysChem* 22:7 693 (2021) <https://doi.org/10.1002/cphc.202000845>
- [9] **É. Bajnóczi**, **Z. Németh**, **G. Vankó**, *Inorg. Chem.* 56, 14220-14226. (2017) <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02311>
- [10] **Z. Németh**, **É.G. Bajnóczi**, **C. Bogdán**, **G. Vankó** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21:18 pp.9239-9245. (2019) <https://doi.org/10.1039/c9cp00982e>
- [11] N. Popov, **Z. Németh**, et al., *J. Phys. Chem. Solids* 152 109929 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109929>
- [12] **A. Mikeházi**, **J. El Guettioui**, **G. Vankó**, **Z. Németh**, *J. Synchrotron Rad.* 29, 1216–1222 (2022). <https://doi.org/10.1107/S1600577522007561>
- [13] J.A. Wolny, V. Schünemann, **Z. Németh**, **G. Vankó**, *Comptes Rendus Chimie* 21 (12), 1152-1169 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.001>
- [14] H. Spiering, D.L. Nagy, **Z. Németh**, **C. Bogdán**, L. Deák, *Nucl. Instr. Methods B* 480 98-104. 2020 <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.06.048>

- [a] G. Vankó, M. Papp, A. Vancza, D. Sárosiné Szemes, G. Bazsó, **É.G. Bajnóczi**, Cs. Bogdán, L. Varga, A. Domján, Z. Németh, **É. Kováts**, M. Pápai, T. Rozgonyi, and T. Keszthelyi: Rational Design of Transition Metal Based Molecular Spin State Switches: Tuning the High Spin to Low Spin Energy Barrier by Ligand Substitution, *beadás előtt*
- [b] M. Papp, T. Keszthelyi, A. Vancza, **É.G. Bajnóczi**, **É. Kováts**, Z. Németh, D. Sárosiné Szemes, G. Bazsó, T. Rozgonyi, and G. Vankó: On the impact of Cl substitution of $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ complexes, *közlésre benyújtva*
- [c] **É. G. Bajnóczi**, M. Papp, M. Pápai, D. Sárosiné Szemes, **É. Kováts**, Cs. Bogdán, T. Keszthelyi, Z. Németh, L. Deák, D. L. Nagy, and G. Vankó: A larger bite: characterization of $[\text{Fe}(\text{dqp})_2]^{2+}$, a new iron complex with a tridentate ligand allowing octahedral coordination, *előkészületben*
- [d] Kiértékelés alatt.