

Barbara Laskowska

Efekt wiązania chemicznego
w wybranych układach typu
fuleren-chromofor organiczny
badany metodami spektroskopowymi

PRACA DOKTORSKA

Wykonano w Zakładzie Kryształów Molekularnych
Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu,
pod kierunkiem prof. dra hab. Andrzeja Graji

Poznań 2011

Składam serdeczne podziękowania

Prof. dr hab. Andrzejowi Graji

za pomocną wiedzę i pasję do pracy, oraz za wiarę w ludzi, która dodaje siły w najtrudniejszych momentach.

Dziękuję również

Dr Bolesławowi Barszczowi

za przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych.

Kolegom z zespołu w Zakładzie Kryształów Molekularnych PAN

za dzielenie trudów pracy laboratoryjnej, dziękuję za cenne uwagi merytoryczne, oraz za stworzenie przyjaznej atmosfery w pracy.

Dziękuję Mężowi i całej Rodzinie

za wsparcie i okazaną mi pomoc podczas realizacji pracy.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, oraz w Instytucie Fizyki w Zakładzie Fizyki Molekularnej Politechniki Poznańskiej w Poznaniu.

Badania będące podstawą tej rozprawy doktorskiej przeprowadzono w ramach promotorskiego projektu badawczego KBN N N202 288038, pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Graji.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	6
2. Zagadnienia wprowadzające.....	11
2.1. Mechanizmy dezaktywacji stanu wzbudzonego molekuly.....	11
2.1.1. Procesy promieniste.....	12
2.1.2. Procesy bezpromieniste.....	14
2.1.3. Oddziaływania międzymolekularne.....	15
2.2. Właściwości i zastosowanie układów chromofor organiczny-fuleren.....	21
2.3. Niekonwencjonalne metody spektroskopowe.....	24
2.3.1. Dichroizm liniowy.....	24
2.3.2. Odbicie dyfuzyjne.....	26
2.3.3. Spektroskopia odbicia-absorpcji w podczerwieni.....	29
3. Badane materiały i przygotowanie próbek.....	35
3.1. Badane materiały.....	35
3.1.1. Chromofory organiczne	35
3.1.2. Fuleren.....	38
3.1.3. Diady fuleren-chromofor organiczny.....	42
3.2. Wytwarzanie warstw Langmuira i Langmuira-Blodgett	46
3.3. Pozostała preparatyka stosowana w badaniach.....	52
4. Metody badawcze.....	56
4.1. Spektroskopia absorpcyjna (UV-Vis, IR).....	57
4.2. Spektroskopia fluorescencyjna.....	63
4.3. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego.....	64

4.4. Spektroskopia odbicia-absorpcji.....	66
4.5. Spektroskopia rozpraszania Ramana.....	67
5. Metody obliczeniowe.....	71
5.1. Metoda Hartree-Focka. Bazy obliczeniowe.....	72
5.2. Podstawy teorii funkcjonałów gęstości (DFT).....	74
5.3. Metoda TD DFT.....	76
5.4. Funkcjonał B3LYP.....	77
5.5. Bazy funkcyjne.....	78
5.6. Optymalizacja geometrii.....	80
5.7. Metodyka obliczeń.....	81
6. Charakteryzacja materiałów. Dyskusja uzyskanych wyników.....	83
6.1. Właściwości spektralne w ciele stałym.....	83
6.1.1. TTF-C ₆₀	83
6.1.2. 1T-C ₆₀ , 2T-C ₆₀ , 3T-C ₆₀	99
6.1.3. EDOT-C ₆₀ , HXT-C ₆₀	115
6.1.4. (Fe-TPP) ₂ O-C ₆₀ , (Fe-TPP) ₂ O-C ₇₀ , (MnTNP) ₂ -C ₆₀ , (MnTNP) ₂ -C ₇₀	128
6.2. Właściwości spektralne warstw Langmuira-Blodgett.....	135
6.2.1. Absorpcja i fluorescencja diad.....	136
6.2.1.1. TTF-C ₆₀	136
6.2.2. Orientacja molekuł na podłożach stałych.....	141
6.2.2.1. TTF-C ₆₀	141
6.2.2.2. PDI-C ₆₀ , PDI-TTF.....	145
7. Podsumowanie.....	153
Wykaz prac opublikowanych przez autora.....	157
Bibliografia.....	162

1. Wstęp

Przez ostatnie 50 lat przyzwyczailiśmy się kojarzyć elektronikę z materiałami nieorganicznymi, przede wszystkim z krzemem, który użyczył nawet nazwy amerykańskiemu zagłębiu elektroniczno-informatycznemu, Dolinie Krzemowej. Jednak od dłuższego czasu, z powodu nie tylko ograniczeń technologicznych ale i wynikających z podstawowych praw fizyki kwantowej związanych z materiałami nieorganicznymi (m.in. problemami z dalszą miniaturyzacją), specjaliści kierują swoją uwagę w stronę przebogatej krainy materiałów organicznych.

W odróżnieniu od elektroniki tradycyjnej, w której ze względu na kolektywny charakter zjawisk elementy aktywne nie mogą mieć rozmiarów atomowych, w elektronice organicznej można operować nawet na pojedynczych cząsteczkach. Z pomocą przychodzi tu chemia organiczna, realizująca zapotrzebowanie na wyszukane materiały funkcjonalne, złożone z cząsteczek zaprojektowanych i przeznaczonych do wykonywania określonych funkcji. W rezultacie można wykonywać nie tylko nowego rodzaju układy logiczne i pamięci, lecz także – dzięki organicznym diodom luminescencyjnym (OLED – Organic Light Emitting Diodes) – nowatorskie źródła światła. Substancje organiczne od dawna przyciągały uwagę producentów urządzeń oświetleniowych z powodu swoich doskonałych właściwości luminescencyjnych i dużej wydajności promieniowania emitowanego w widzialnym obszarze widma przy stosunkowo niskim poborze energii elektrycznej.

Odkryte w 1967 roku lasery barwnikowe, których ośrodkiem czynnym są barwniki organiczne, nie tylko wytwarzają silne impulsy i ciągłe wiązki światła, ale umożliwiają również ich przestrajanie w szerokich zakresach długości fali

emitowanego promieniowania. Co prawda lasery te jedynie przetwarzają promieniowanie zazwyczaj o krótszej długości fali (absorbowane przez cząsteczki barwników) na bardziej długofalowe (emitowane), są jednak przykładem, jak znakomitym i stabilnym źródłem światła mogą być cząsteczki organiczne. Nic dziwnego, że molekuł tych próbowano użyć także w charakterze bardziej konwencjonalnych źródeł światła, wykorzystując elektroluminescencję – proces, w którym materia jest pobudzana do świecenia przez prąd lub pole elektryczne.

Aktualne zainteresowania elektroniką molekularną zdążają w kierunku tworzenia jak najbardziej zminiaturyzowanych komponentów elektronicznych. W celu zastąpienia krzemowych półprzewodników przez materiały molekularne, poświęcono wiele uwagi projektowaniu i charakteryzacji jak najmniejszych przewodników organicznych skomponowanych ze związków tworzących kompleksy molekularne z przeniesieniem ładunku (CT – Charge Transfer Complex). Istotą wiązania się składników kompleksu jest oddziaływanie donorowo-akceptorowe.

Ogromne zainteresowanie związkami organicznymi, spowodowało niebywały rozwój badań w tym zakresie. Głównym celem tych prac było poszukiwanie tańszych i wydajniejszych rozwiązań. Dotychczasowe wyniki badań wykazują, że pomimo wielu zalet materiałów organicznych, mają one pewne wady. Przykładowo, ogniwa słoneczne zbudowane z materiałów organicznych mają niskie wydajności kwantowe, małą absorpcję w zakresie promieniowania słonecznego (wąskie „okno optyczne”, które jednak da się stosunkowo łatwo poszerzyć), małą ruchliwość nośników, niestabilność, oraz niepowtarzalność. Pomimo tych mankamentów organiczne ogniwa słoneczne są przyszłością fotowoltaiki ze względu na swą taniość, łatwość degradacji i pro-ekologiczny charakter. Ujmując problem ogólnie, rozwiązania te poszły w

kierunku syntezy nowych materiałów organicznych a co za tym idzie – rozwoju chemii supramolekularnej.

Chemia supramolekularna to nowa, dynamicznie rozwijająca się dziedzina, usytuowana pomiędzy chemią, biochemią, fizyką i technologią. Jej perspektywy są bardzo obiecujące. Umożliwia ona projektowanie układów supramolekularnych o własnościach ściśle dostosowanych do potrzeb. Dzięki temu przemysłowa synteza chemiczna stanie się bezpieczniejsza i bardziej przyjazna dla środowiska, nastąpi dalsza miniaturyzacja elementów elektronicznych, oraz całkowicie zmieni się nasz sposób korzystania ze źródeł energii. Rozwój chemii supramolekularnej będzie miał również rewolucyjny wpływ na przemysł farmaceutyczny i medycynę, pozwalając na opracowanie nowych metod podawania leków oraz stworzenie biokompatybilnych materiałów kompozytowych do zastosowania jako implanty nowej generacji, m. in. w stomatologii i chirurgii.

Zastosowanie układów organicznych w elektronice molekularnej, jak również w innych dziedzinach nauki stwarza duże możliwości. Bardzo ważnymi aspektami jakie otrzymujemy dzięki materiałom organicznym są:

- Łatwość modyfikacji chemicznej związków organicznych, pozwalająca na dostosowywanie ich właściwości do konkretnych zastosowań.
- Możliwość użytkowania warstw organicznych o dużej powierzchni, m. in. na podłożach elastycznych.

W niniejszej pracy do badań wybrano kilka układów molekularnych, w których jednostką elektrono-akceptorową jest fuleren C_{60} , a grupami elektrono-donorowymi są chromofory organiczne. Barwnikami tymi były policykliczne węglowodory aromatyczne-planarne molekuly zbudowane z różnej ilości pierścieni benzenowych, takie jak: porfiryne, perylen, tiofen i tetratriafulwalen. Łącznikiem między grupami elektrono-aktywnymi są mostki z łańcuchami

alkilowymi. Połączenie kowalencyjne organicznych chromoforów z molekułą C_{60} , daje możliwość tworzenia supramolekularnych związków o przeróżnych właściwościach i zastosowaniach.

Celem niniejszej pracy było głębsze poznanie mechanizmów i efektów zachodzących w wybranych układach supramolekularnych, zwanych dalej diadami, zarówno w ciele stałym, w organicznym rozpuszczalniku (chloroform), jak i w układach cienkowarstwowych wytworzonych metodą Langmuira–Blodgett. Głównym moim celem była jednak analiza i dyskusja danych spektroskopowych diad i chromoforów (zwanych dalej molekułami referencyjnymi), w szerokim zakresie widmowym, przy użyciu różnych, wzajemnie komplementarnych metod spektroskopowych. W szczególności istotne było określenie zmian w strukturze elektronowej i oscylacyjnej diad po ich uformowaniu. Wiąże się to z poznaniem donorowo-akceptorowego charakteru badanych układów i procesu transferu elektronu między molekułami chromoforów organicznych i fulerenu. Celem przeprowadzonych badań, było też określenie oddziaływań badanego układu molekularnego w ciele stałym (matryca KBr), w roztworze, a także z podłożem stałym (warstwy LB). Dokonując obliczeń kwantowo-mechanicznych, byliśmy w stanie określić rozkład ładunku na cząsteczce diady zarówno w stanie wzbudzonym jak i podstawowym, mogłam też dokonać dobrego przypisania pasm absorpcyjnych drganiom normalnym badanych układów supramolekularnych. Oprócz tego dokonano określenia orientacji diad molekuł na podłożu stałym, które to uporządkowanie ma znaczny wpływ na transfer energii i elektronu w tego typu układach.

Wykonano badania absorpcji w ciele stałym i w roztworze w zakresie UV-Vis, oraz absorpcji i odbicia-absorpcji w podczerwieni (IR), fluorescencji w roztworze i dla warstw LB; spektroskopia w podczerwieni została uzupełniona spektroskopią rozproszenia ramanowskiego. Wszystkie pomiary zostały

wykonane w temperaturze pokojowej. Mimo, że widma zostały zarejestrowane w szerokim zakresie spektralnym ($400 - 50\,000\text{ cm}^{-1}$), uwagę skupiono na dwóch zakresach: na zakresie, gdzie obserwuje się wzbudzenia elektronowe obu składników diady, i na zakresie, gdzie występują drgania wewnątrzcząsteczkowe badanych diad.

Analiza drgań normalnych zaprezentowanych w niniejszej pracy układów supramolekularnych i chromoforów organicznych, została wykonana przy użyciu programu Gaussian 03. Optymalizację geometrii i obliczenia drgań normalnych diad i molekuł referencyjnych przeprowadzono stosując teorię funkcjonału gęstości DFT, z funkcjonałem hybrydowym B3LYP.

Praca składa się z siedmiu części. W rozdziale pierwszym przedstawiony został cel pracy, oraz motywacje jakimi kierowałam się przy podjęciu wybranej tematyki. Rozdział drugi to wprowadzenie teoretyczne, dotyczące podstawowych wiadomości z zakresu fizyki molekularnej, które są niezbędne do zrozumienia niniejszej pracy. Trzeci rozdział, zawiera informacje o przedstawionych w pracy doktorskiej układach supramolekularnych; dodatkowo umieszczono w tym rozdziale informacje o sposobie przygotowywania próbek do badań spektroskopowych. W rozdziale czwartym skupiono się na opisie technik eksperymentalnych użytych w pracy doktorskiej. Rozdział piąty to streszczenie zagadnień związanych z przeprowadzonymi w pracy obliczeniami teoretycznymi. W rozdziale szóstym, który to jest meritum pracy, przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań wraz z ich wnikliwą interpretacją. Rozdział siódmy to podsumowanie uzyskanych rezultatów i wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Na końcowych stronach pracy doktorskiej została umieszczono bibliografia, wykaz prac autora niniejszej rozprawy doktorskiej i podziękowania dla osób, które przyczyniły się do powstania tej pracy.