

Barbara Laskowska

**Efekt wiązania chemicznego
w 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

Streszczenie

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 fullerem 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 cieple 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.