

Barbara Laskowska

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

ROZPRAWA 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 za 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.

2. Zagadnienia wprowadzające

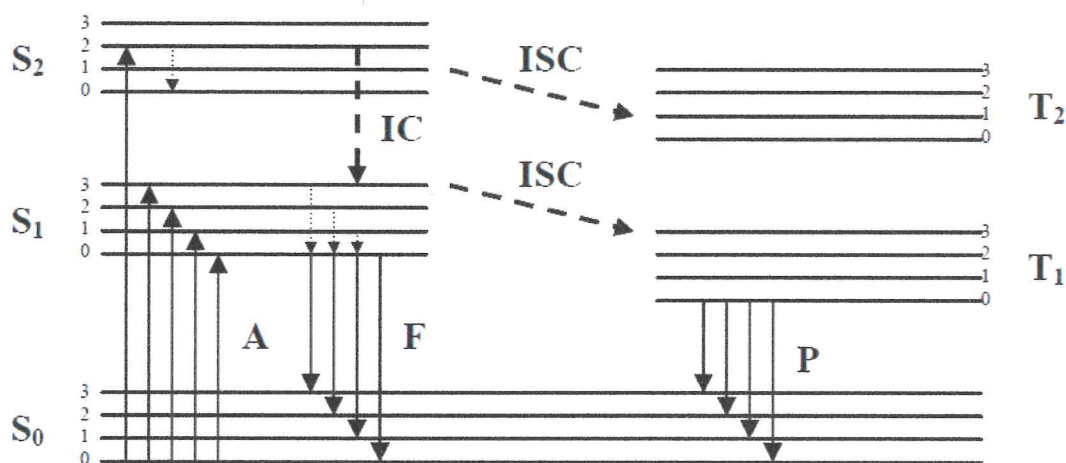
2.1. Mechanizmy dezaktywacji stanu wzbudzonego molekuly

Każda cząsteczka ma charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych – elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych. W wyniku absorpcji promieniowania cząsteczka przechodzi do jednego ze stanów wzbudzonych, a następnie na różne sposoby wytraca nadmiar energii wracając do stanu podstawowego, tzn. do stanu o najniższej energii. Procesowi temu towarzyszy emisja energii w wyniku przejść promienistych i bezpromienistych procesów. Do procesów promienistych zalicza się fluorescencję i opóźnioną luminescencję, natomiast procesy niepromieniste to proces termicznej dezaktywacji, proces przenoszenia energii wzbudzenia, proces przenoszenia elektronu i reakcja fotochemiczna. Zaabsorbowana energia może być również zużyta na procesy chemiczne lub zmiany konformacyjne molekuly [1].

Całkowite prawdopodobieństwo zaniku stanu wzbudzonego sumowane po wszystkich możliwych drogach przejścia ze stanu wzbudzonego do innego stanu musi być równe 1. Każde z poszczególnych prawdopodobieństw stanowi wydajność kwantową danego procesu. Zatem zgodnie z zasadą zachowania energii, suma wydajności kwantowych procesów dezaktywacyjnych wynosi 1. Procesy te są względem siebie konkurencyjne.

Procesy pochłaniania i dezaktywacji przedstawia się schematycznie na tzw. diagramie Jabłońskiego:

2. Zagadnienia wprowadzające



Rysunek 1: Diagram Jabłońskiego. Oznaczenia: A – absorpcja, F – fluorescencja, P – fosforescencja, IC – konwersja wewnętrzna, ISC – przejścia międzysystemowe (interkombinacyjne), S_0 , S_1 , S_2 – stany elektronowe singletowe (podstawowy i dwa wzbudzone), T_1 , T_2 – stany wzbudzone trypletowe, liczby 0, 1, 2, 3 numerują poziomy oscylacyjne, linie ciągłe oznaczają przejścia promieniste, linie przerywane – przejścia bezpromieniste. Dla przejrzystości rysunku pominięto poziomy rotacyjne.

2.1.1. Procesy promieniste

Molekuła, która znajduje się w stanie wzbudzonym dąży do powrotu do stanu podstawowego; proces ten może dokonać się w sposób promienisty lub bezpromienisty. Emisja fotonu przez wzbudzoną molekułę nazywa się luminescencją. Gdy wzbudzenie molekuły następuje przez absorpcję promieniowania elektromagnetycznego emisja światła zachodząca tylko podczas wzbudzenia, zwana jest fluorescencją. Jest to przejście zachodzące zazwyczaj pomiędzy stanem wzbudzonym S_1 i podstawowym S_0 (przejście $S_1 \rightarrow S_0$). Procesowi temu towarzyszy emisja kwantu promieniowania elektromagnetycznego (fotonu). Emisja trwająca również przez pewien czas po

2. Zagadnienia wprowadzające

ustąpieniu czynnika wzbudzającego zwana jest fosforescencją. Czas przebywania molekuly w stanie wzbudzonym (czas życia w stanie wzbudzonym) jest rzędu 10^{-8} - 10^{-9} s. Po tym czasie układ spontanicznie powraca do swojego stanu podstawowego, emitując promieniowanie o odpowiedniej energii. Na podstawie znajomości naturalnego i średniego czasu życia oraz wydajności kwantowej fluorescencji można uzyskać informacje o zjawisku emisji, a mianowicie czy jest ono procesem dominującym wśród procesów dezaktywacji zachodzących w molekuale. Kwantową wydajność fluorescencji można określić jako stosunek liczby kwantów wyemitowanych w procesie fluorescencji do liczby kwantów zaabsorbowanych (równej liczbie kwantów biorących udział we wszystkich procesach bezpromienistych i promienistych):

$$\phi_F = \frac{\text{liczba wyemitowanych kwantów światła w procesie fluorescencji}}{\text{liczba zaabsorbowanych kwantów światła}}, \quad (1)$$

lub w innej postaci:

$$\phi = \frac{k_F}{k_p + k_{bp}}, \quad (2)$$

gdzie: k_F , k_p , k_{bp} są stałymi szybkości danych procesów i oznaczają prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu dla danego procesu (F-fluorescencja, p- przejścia promieniste, bp- przejścia bezpromieniste).

Równocześnie z procesem fluorescencji może zachodzić proces luminescencji opóźnionej fosforescencji. Parametry spektralne, czyli obszar widmowy, czasy życia, kinetyka zaniku i sam mechanizm luminescencji opóźnionej różnią się od mechanizmu fluorescencji. Luminescencja opóźniona

2. Zagadnienia wprowadzające

zachodzi z dłuższym czasem życia niż proces fluorescencji tej samej molekuly.

Wyróżniamy dwa typy mechanizmów generujących zjawisko opóźnionej luminescencji: procesy jednofotonowe (wewnątrzmolekularne) i procesy dwufotonowe (są skutkiem czynników zewnętrznych lub skutkiem oddziaływania z innymi molekułami).

Zarówno procesy jednofotonowe jak i dwufotonowe nie zostały szerzej opisane w niniejszej pracy, gdyż nie są one przedmiotem moich badań.

2.1.2. Procesy bezpromieniste

Przejścia elektronowe związane są najczęściej z procesami promienistymi, jednakże istnieją również elektronowe przejścia bezpromieniste. Przejścia bezpromieniste prowadzą do konwersji energii wzbudzenia na ciepło. Znajomość mechanizmów przejść bezpromienistych i ocena ich roli ma istotne znaczenie w interpretacji reakcji fotochemicznych.

Pierwszy z możliwych procesów bezpromienistych to konwersja wewnętrzna, która zachodzi w stanach o tej samej multipletowości, np. konwersja przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ lub $S_n \rightarrow S_1$. Drugi typ przejścia bezpromienistego to konwersja międzysystemowa, która zachodzi w stanach o różnej multipletowości, np. konwersja przejścia $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$.

Konwersja wewnętrzna między wzbudzonymi stanami singletowymi $S_n \rightarrow S_1$ zachodzi w czasach rzędu 10^{-12} - 10^{-13} s [2]. W wyniku dużego zagęszczenia stanów wzbudzonych leżących powyżej stanu S_1 , powierzchnie energii potencjalnej (krzywe Morse'a) często przecinają się lub są blisko siebie położone, co prowadzi do zwiększenia szybkości konwersji wewnętrznej. Konwersja wewnętrzna $S_1 \rightarrow S_0$ i przejścia konwersji międzysystemowej $T_1 \rightarrow S_0$

2. Zagadnienia wprowadzające

są procesami powolniejszymi. Powolne przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ i $T_1 \rightarrow S_0$ spowodowane są znaczną różnicą energii (ΔE) stanów S_0 i S_1 lub odpowiednio T_1 i S_0 .

Konwersja międzysystemowa $S_1 \rightarrow T_1$ oraz $T_1 \rightarrow S_1$ zachodzi między stanami o zbliżonych energiach. Spinowe reguły wyboru ograniczają procesy $S_1 \rightarrow T_1$ oraz $T_1 \rightarrow S_1$ wielokrotnie, niekiedy 10^2 - 10^6 – krotnie, dlatego czasy życia tych procesów są rzędu 10^{-5} - 10^{-8} s [2], oznacza to, że konwersja międzysystemowa $S_1 \rightarrow T_1$ oraz $T_1 \rightarrow S_1$, może w pełni konkurować z emisją fluorescencji, czyli z przejściem $S_1 \rightarrow S_0$.

2.1.3. Oddziaływania międzymolekularne. Przekazywanie energii donor-akceptor.

Bezpromieniste przekazywanie wzbudzenia, w odróżnieniu od promienistej wymiany energii, uwarunkowane jest oddziaływaniem pomiędzy wzbudzonymi i niewzbudzonymi, a także pomiędzy samymi wzbudzonymi cząsteczkami znajdującymi się w odległościach mniejszych od długości fali świetlnej. Przekazywanie energii zachodzi w takich przypadkach przed aktem emisji fotonu, a więc w czasie życia wzbudzonych elektronowo atomów lub cząsteczek. Przeniesienie energii jest bardzo efektywne, jeśli energia stanu wzbudzonego akceptora elektronów A^* jest mniejsza od energii stanu wzbudzonego donora D^* .

Mechanizm wymiany energii poprzez emisję i reabsorpcję fotonów nazywamy często procesem „trywialnym”. Zachodzi on wtedy, gdy widma emisji donora (D) i absorpcji akceptora (A) nakładają się na siebie, a odległości pomiędzy emitującymi i absorbującymi cząsteczkami przyjmują znaczne wartości w porównaniu z rozmiarami tych cząsteczek. Jest to najprostszy sposób przekazywania energii promienistej pomiędzy oddalonymi od siebie

2. Zagadnienia wprowadzające

cząsteczkami. Innym rodzajem przeniesienia energii jest bezzderzeniowe lub dalekozasięgowe bezpromieniste przeniesienie energii wzbudzenia.

Obecnie znane są trzy mechanizmy opisujące przekazywanie energii wzbudzenia:

1. Mechanizm Förstera,
2. Mechanizm wymienny Dexter,
3. Mechanizm pośredni Knoxa i Kenkrego.

Na podstawie rozważań kwantowo-mechanicznych Förster przedstawił koncepcję oddziaływania dipol-dipol i otrzymał równanie [3], opisujące stałą szybkości przekazywania energii od wzbudzonej cząsteczki donora D^* do cząsteczki akceptora A w postaci:

$$k_t(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (3)$$

gdzie R_0 – odległość Förstera w [nm], r – odległość między donorem a akceptorem [nm], τ_D – czas życia fluorescencji donora [ns].

Försterowski mechanizm przekazywania energii wzbudzenia polega na rezonansowym oddziaływaniu momentów dipolowych donora i akceptora, znajdujących się wystarczająco blisko siebie (w odległości rzędu 2-10 nm) [2]. Jeżeli do opisu tego mechanizmu posłużymy się pojęciem dipola elektrycznego, to sytuacja przedstawia się następująco: przejściu wzbudzonej molekuly D^* , ze stanu wyższego na niższy towarzyszy zmiana momentu dipolowego. Zmiana ta jest wynikiem indukowanego pola elektrycznego, które jest proporcjonalne do dipolowego momentu przejścia i odwrotnie proporcjonalne do trzeciej potęgi odległości między molekułami (dipolami elektrycznymi). Wówczas molekula A, która jest akceptorem, znajduje się w polu elektrycznym donora pod działaniem

2. Zagadnienia wprowadzające

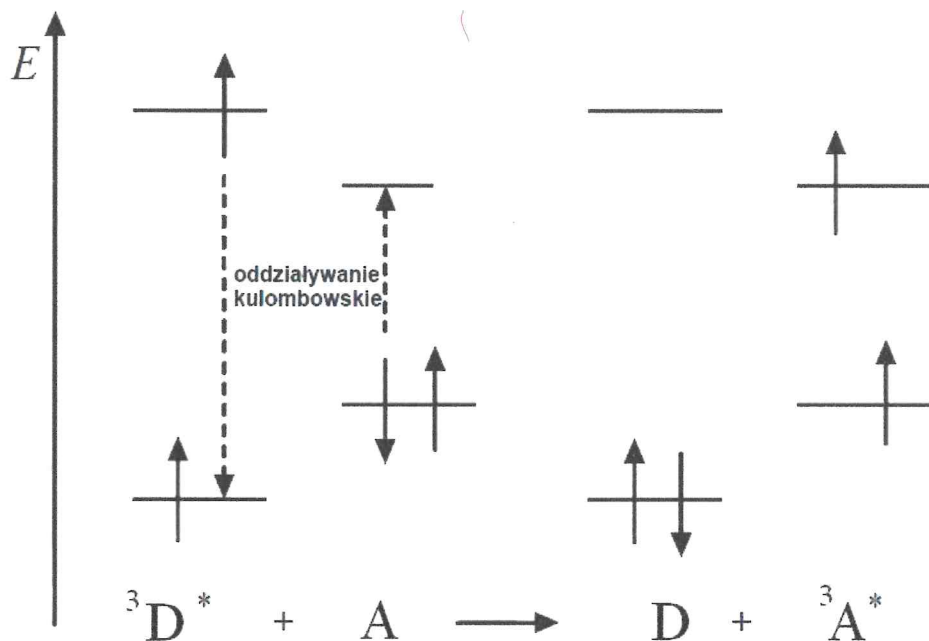
siły kulombowskiej, która to powoduje przejście elektronu akceptora na wyższy poziom energetyczny, który również wytwarza własne pole elektryczne.

Pole to oczywiście działa na molekułę donora co powoduje wzajemne sprzężenie donora i akceptora prowadzące do przeniesienia elektronu ze wzbudzonego donora D^* na jego nie zajęty stan podstawowy D i ze stanu podstawowego akceptora A do jego stanu wzbudzonego A^* .

Jedynym istotnym ograniczeniem efektywności procesu bezpromienistego przekazywania energii jest warunek, aby energia wzbudzenia oddawana przez donor była większa niż energia wzbudzenia akceptora i aby całkowity moment pędu był zachowany [3]. W procesie opisanym mechanizmem försterowskim istotną rolę odgrywa tzw. odległość Förstera (R_0), przy której połowa molekuł donora przekazuje energię bezpromieniście w zjawisku rezonansu. Stała szybkości przekazywania energii jest zależna od wzajemnej orientacji momentów przejścia molekuł donora i akceptora oraz całek przekrywania emisji donora i absorpcji akceptora. Prawdopodobieństwo przekazywania energii jest proporcjonalne do kwadratu energii oddziaływania. Energia ta zmienia się z odległością pomiędzy sprzężonymi dipolami jak R^{-3} , a zatem prawdopodobieństwo zmienia się jak R^{-6} .

Rezonansowe przekazywanie energii jest najbardziej efektywne wtedy, kiedy widmo absorpcyjne akceptora energii przekrywa się z widmem fluorescencji donora energii [2].

2. Zagadnienia wprowadzające



Rysunek 2: Mechanizm Förstera przenoszenia energii w wyniku oddziaływań kulombowskich (dipol-dipol) pomiędzy cząsteczkami D i A.

Stałą szybkości przenoszenia energii dla pary donor-akceptor znajdujących się w odległości r można zapisać jako:

$$k_t(r) = \frac{Q_D \kappa^2}{\tau_D r^6} \left(\frac{9000 (\ln 10)}{128 \pi^5 N_A n^4} \right) \int F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (4)$$

gdzie Q_D – wydajność kwantowa donora w nieobecności akceptora, n – współczynnik załamania światła, N_A – liczba Avogadro, τ_D – czas życia fluorescencji donora w nieobecności akceptora, r – odległość między molekułami, λ – długość fali, $F_D(\lambda)$ – znormalizowana intensywność fluorescencji donora w przedziale długości fali od λ do $\lambda+d\lambda$, $\varepsilon_A(\lambda)$ – molowy

2. Zagadnienia wprowadzające

współczynnik absorpcji, κ^2 – współczynnik orientacji dipoli przejścia donora i akceptora.

Ze wzoru tego wynika kilka ważnych cech procesu wygaszania stanu wzbudzonego [4]:

1. Zależność od odległości jak r^{-6} . Wynika to ze sprzężenia ruchu elektronów w trakcie przejść D^*D i AA^* .
2. Zależność od wydajności kwantowej emisji donora energii, ψ_e . Jest ona związana z wielkością momentu przejścia D^*D .
3. Zależność od czasu życia stanu wzbudzonego donora D^* ; prawdopodobieństwo przeniesienia energii jest proporcjonalne do czasu życia gdyż dezaktywacja D^* konkuruje z procesem przenoszenia energii.
4. Warunek nakrywania się widm emisji D i absorpcji A . Zgodnie z prawem zachowania energii proces przenoszenia energii będzie najbardziej wydajny wtedy, gdy przejścia D^*D i AA^* są izoenergetyczne.

Jeżeli przejście w akceptorze jest wzbronione przez spinowe reguły wyboru, to przekazywanie energii może zachodzić drogą oddziaływań wymiennych – tzw. mechanizm wymienny Dexter [5].

Mechanizm wymienny Dexter opisuje proces zachodzący między molekułami znajdującymi się w odległości poniżej 2 nm i pomiędzy którymi występuje bardzo silne oddziaływanie typu van der Waalsa. Zgodnie z teorią Dexter przekazywanie energii wzbudzenia polega na równoczesnej wymianie elektronów między obojętnym donorem i obojętnym akceptorem, przy równoczesnym spełnieniu warunku:

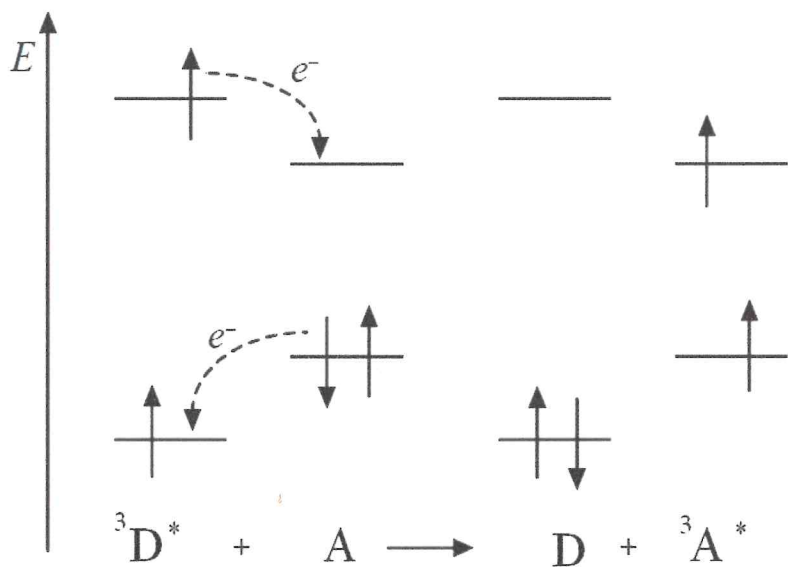
$$\Delta E(M_D^* - M_D) \geq \Delta E(M_A^* - M_A), \quad (5)$$

gdzie M_D , M_A , M_D^* , M_A^* oznaczają odpowiednio molekułę donora i akceptora w stanach podstawowym i wzbudzonym, a ΔE oznacza różnicę energii. Proces ten

2. Zagadnienia wprowadzające

zachodzi z prawdopodobieństwem przekazywania energii proporcjonalnym do R^{-3} .

W procesie wymiennego mechanizmu Dexter'a przekazywanie energii pochodzi od wzbudzonej molekuly donora D^* , do niewzbudzonej molekuly akceptora A.



Rysunek 3: Mechanizm Dexter'a przenoszenia energii w wyniku równoczesnej wymiany elektronu (tzw. orbitale HOMO i LUMO wygaszacza A muszą się mieścić pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO donora energii D).

Efekt przekazywania energii wzbudzenia między tymi dwoma cząsteczkami wynika z nałożenia orbitali molekularnych, wówczas w tej sytuacji elektrony są nierozróżnialne, dlatego wzbudzony elektron molekuly donora D^* może przejść do molekuly akceptora A. Silne oddziaływanie pomiędzy molekulą donora i molekulą akceptora prowadzi do przykrywania się odpowiednio widm

fluorescencji donora i widm absorpcji akceptora, co stanowi warunek przekazywania energii w procesie wymiennego mechanizmu Dexter'a.

Pośredni mechanizm Knoxa i Kenkrego [6] był po raz pierwszy użyty do opisu procesu przeniesienia energii wzbudzenia w kompleksach antenowych organizmów fotosyntetycznych. Proces ten można opisać jako migrację zlokalizowanych ekscytonów, co nie zostało ujęte w teorii mechanizmu rezonansowego przekazywania energii Förstera jak również nieuwzględnione w procesie mechanizmu wymiennego energii wzbudzenia według Dexter'a. Z tego powodu opracowano trzeci, pośredni opis mechanizmu przenoszenia energii, który jest łącznikiem pomiędzy powyższymi dwoma mechanizmami. Prawdopodobieństwo przekazywania energii pomiędzy donorem, a akceptorem opisuje się w postaci sumy dwóch członów: försterowskiego i dexterowskiego.

2.2. Właściwości i zastosowanie układów chromofor organiczny-fuleren.

Układami donorowo-akceptorowymi, które wzbudzają ostatnio ogromne zainteresowanie są kompleksy typu fuleren-chromofor organiczny. Rolą chromoforu jest pochłanianie światła i przekazywanie wzbudzenia (lub ładunku) akceptorowi, którym jest fuleren. Warunkiem efektywności tego procesu jest silne oddziaływanie pomiędzy dwoma składnikami układu – realizuje się ono najefektywniej w kowalencyjnie związanych diadach fuleren-chromofor organiczny. Wiązanie chemiczne pomiędzy akceptorem (np. C_{60}) a donorem (np. barwnik organiczny typu porfiryna, ftalocyjanina, pochodna perylenu, tiofeny itp.) umożliwia najefektywniejsze przeniesienie ładunku między składowymi diadami.

2. Zagadnienia wprowadzające

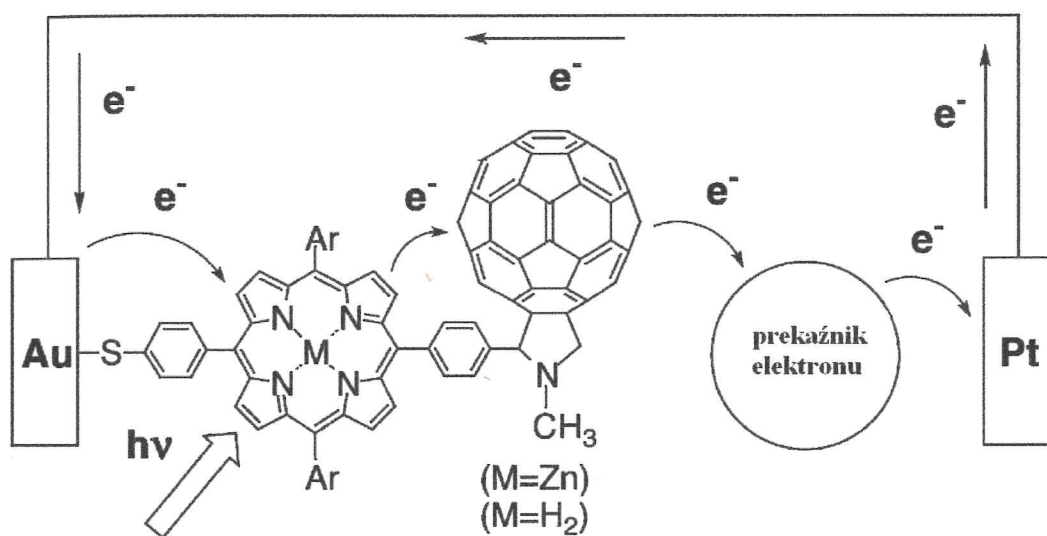
Kompleksy z przeniesieniem ładunku (CT) [7] są stabilnymi układami molekularnymi powstającymi w roztworze między dwoma molekułami mającymi elektrony π . Jedna z nich spełnia rolę donora elektronów, a druga akceptora. Powstały w ten sposób układ molekularny ma nowe właściwości nie będące superpozycją właściwości izolowanych molekuł. Istotnym parametrem charakteryzującym molekuły elektro-donorowe i elektro-akceptorowe jest ich zdolność do przyłączania elektronu, czyli powinowactwo elektronowe albo zdolność do oddawania elektronu, wyrażona przez potencjał jonizacji. Warunkiem uzyskania trwałego i wysokoprzewodzącego układu CT jest zbudowanie go z molekuł akceptorowych o dużym powinowactwie elektronowym i donorowych o małym potencjale jonizacji.

Zastosowane w badanych układach supramolekularnych chromofory organiczne, wykazują szereg interesujących właściwości fizycznych, dzięki którym mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektroniki molekularnej. Ich zasadniczą cechą jest łatwość modyfikacji właściwości, poprzez zmiany struktury molekularnej. Dokonując zazwyczaj niewielkich zmian w ich budowie, można uzyskać materiały o pożądanych właściwościach, a przy tym, znacznie tańsze niż klasyczne (nieorganiczne) odpowiedniki. Kolejną cechą organicznych układów supramolekularnych jest ich niewielki ciężar, co w przyszłości może się przyczynić do zmniejszenia masy układów elektronicznych. Ważne jest również i to, że materiały organiczne są łatwe do degradacji a więc są przyjazne środowisku.

Dlaczego tworzy się właśnie tego typu układy molekularne? Wzorzec zaczerpnięty jest z przyrody, z procesu fotosyntezy. Wiadomo, że najbardziej wyrafinowaną technologią w skali atomowej jest proces fotosyntezy, dzięki któremu wytwarzana jest i gromadzona jest przez rośliny energia niezbędna do życia.

2. Zagadnienia wprowadzające

To właśnie ten proces transferu elektronów w fotosyntezie zainspirował chemików do zaprojektowania i stworzenia systemów donor-akceptor zdolnych do przetwarzania światła w energię elektryczną. Oto przykład układu supramolekularnego, który dał nadzieję na uzyskanie dobrego, organicznego źródła energii [7].



Rysunek 4: Proces transportu ładunku elektrycznego przedstawiony na przykładzie diady fuleren-metaloporfiryna naniesionej na podłożu złota Au.

Przedstawiony na rysunku 4 proces można opisać w następujący sposób: naświetlając monowarstwę diady naniesionej na podłożu metaliczne następuje fotowzbudzenie, co niesie za sobą wzbudzenie molekuly metaloporfiryny (donor) ze stanu podstawowego na stan wzbudzony, w ten sposób dzięki sztywnemu połączeniu (wiązanie kowalencyjne) metaloporfiryny z molekułą fulerenu (akceptor) następuje transport ładunku elektrycznego. Diada naniesiona jest na podłożu poprzez medium (są to rozpuszczalniki organiczne o właściwościach polarnych), w ten sposób następuje efekt łańcuchowy, tzn.

cykliczne fotoindukowanie ładunku elektrycznego w układzie dwóch elektrod metalicznych, w tym przypadku są to elektrody Au i Pt.

2.3. Niekonwencjonalne metody spektroskopowe

2.3.1. Dichroizm liniowy

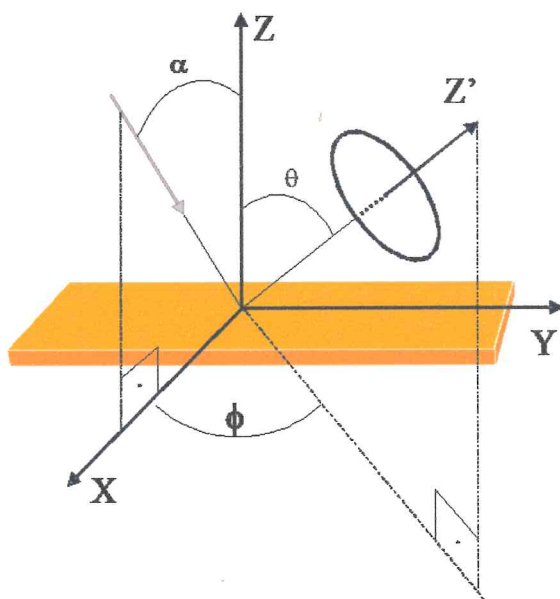
Prawdopodobieństwo wzbudzenia określonego drgania zależy od wzajemnej orientacji wektora elektrycznego pola elektromagnetycznego promieniowania padającego E i wektora momentu przejścia tego drgania. Naświetlając próbkę światłem spolaryzowanym wzbudzamy tylko te drgania, których momenty przejść mają kierunek zgodny z kierunkiem wektora E . Dlatego też, oświetlając próbkę światłem spolaryzowanym prostopadłe do płaszczyzny padania oraz obracając próbkę względem normalnej z do powierzchni próbki uzyskujemy widma pochodzące tylko od cząsteczek, których moment przejścia zawiera składową równoległą do kierunku wektora E . Taka metodyka badań ujawnia dichroizm próbki i umożliwia wyznaczenie orientacji cząsteczek w próbce krystalicznej lub cienkowarstwowej, uzyskanej np. metodą Langmuira-Blodgett (LB).

Do badania absorpcji warstw LB używa się specjalnej przystawki, pozwalającej na zmianę kąta między kierunkiem wiązki padającej a płaszczyzną próbki (przy pomiarach użyto ustawień kąta α w zakresie 0° - 60° co 10° z dokładnością $\pm 1^\circ$), mocowanej w komorze pomiarowej spektrofotometru za pomocą mechanizmu LockDown, który umożliwia szybką wymianę i precyzyjne, powtarzalne mocowanie akcesoriów pomiarowych.

Widma absorpcji w świetle spolaryzowanym uzyskiwano przy użyciu odpowiedniego polaryzatora. Dwie składowe absorpcji: prostopadła i równoległa

2. Zagadnienia wprowadzające

mierzone były dla kierunku wektora elektrycznego wiązki elektromagnetycznej równoległego i prostopadłego do kierunku nanoszenia warstw LB. Taki pomiar absorpcji pozwolił wyznaczyć parametry uporządkowania i orientację szkieletu makromolekuł w warstwach poprzez określenie kąta nachylenia makropierścienia w stosunku do powierzchni substratu (rysunek 5). Znając wartości obu składowych i wykorzystując zależności zaproponowane przez Yoneyamę [8] mamy:



Rysunek 5: Układ laboratoryjny (X, Y, Z) oraz molekularny (Z', θ, Φ), pozwalający określić orientację molekuly na podłożu stałym; x i y – osie warstwy LB, y – kierunek tworzenia warstw LB, z – normalna do powierzchni warstw LB, α – kąt między wiązką padającą a płaszczyzną warstwy LB, θ – kąt między osią z i z' , $90^\circ - \Phi$ – kąt między rzutem normalnej z' a kierunkiem wyciągania warstw LB.

$$D_a = \left(\frac{A_1}{A_2} \right), \quad (6)$$

2. Zagadnienia wprowadzające

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{D_0 - (1 + D_0 \sin^2 \alpha^2) D_a}{(1 - 2 \sin^2 \alpha^2) D_a - (1 + D_a \sin^2 \alpha^2) D_0}, \quad (7)$$

$$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle = \frac{D_0 - \langle \cos^2 \theta \rangle}{1 + D_0}, \quad (8)$$

$$F = \frac{\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle}{(1 - \langle \cos^2 \phi \rangle)}, \quad (9)$$

Uzyskano wartości kątów θ i ϕ określających orientację określonych momentów przejść (a zatem też i płaszczyzn makrocykli lub orientację wybranych wiązań) badanych wielowarstw. W powyższych wzorach wielkość D_a jest stosunkiem dichroizmu liniowego dla absorpcji zmierzonej prostopadle do kierunku padania względem osi z' oznaczonej jako A_1 i dla absorpcji zmierzonej w kierunku równoległym do padania względem osi z' oznaczonej jako A_2 . Natomiast parametr F (w publikacji Yoneyamy oznaczony jako parametr P_x) przyjmujący wartości w granicach $0 < P_x < 1$, jest to parametr opisujący uporządkowanie molekuł. Gdy $P_x > 0,5$ wówczas oś z' jest zbliżona do kierunku osi X natomiast gdy $P_x < 0,5$ – do kierunku osi Y.

2.3.2. Odbicie dyfuzyjne

W praktyce laboratoryjnej wiele nowych substancji otrzymywanych jest w postaci proszkowej. Wytwarzanie ich w formie nanokrystalicznej, dogodnej dla badań optycznych, jest często bardzo trudne a niekiedy nawet niemożliwe. Klasyczne techniki badania widm absorpcyjnych próbek, w tym również proszkowych, opierają się na pomiarach transmisji światła przez zawiesiny badanych substancji w matrycach takich jak: parafina, nujol lub quasi-obojętnych, przepuszczalnych dla danego zakresu spektralnego ciałach stałych, jak np. KBr. Technika ta stosowana jest przede wszystkim dla promieniowania

2. Zagadnienia wprowadzające

podczerwonego. Błędy powstające przy rejestracji promieniowania przez tego typu próbki spowodowane są znacznym wpływem rozpraszania, które rośnie gdy średnie wymiary ziaren proszku stają się porównywalne z długością fali użytego promieniowania.

Istnieje wiele teorii służących rozdzieleniu wpływu rozpraszania i absorpcji na całkowitą wielkość strumienia promieniowania przechodzącego przez próbkę proszkową lub odbitego od niej. W naszych badaniach wykorzystano teorię Kubelki-Munka. Teoria ta opisuje relację między współczynnikami rozpraszania i pochłaniania, charakteryzującymi próbkę proszkową a mierzalną wielkością tzw. rozproszonego odbicia R . Teoria ta opiera się na następujących założeniach:

- Ziarna badanego proszku mają rozmiary większe od długości fali użytego promieniowania, oraz dużo mniejsze od grubości warstwy proszku,
- Ziarna są dowolnie zorientowane powodując izotropowe odbicie w całą półprzestrzeń, z której pochodzi promieniowanie oświetlające próbkę,
- Spełnione jest cosinusowe prawo Lamberta,

$$I(\theta) = I_0 \cos \theta, \quad (10)$$

gdzie: θ – kąt obserwacji względem normalnej do powierzchni, I_0 – natężenie światła w kierunku normalnej do powierzchni.

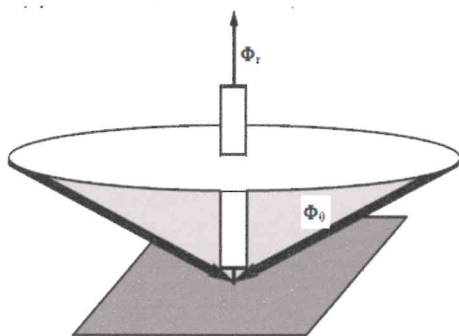
Jest to prawo stwierdzające, że natężenie światła rozproszonego, w dowolnym kierunku od powierzchni, zmienia się jak cosinus kąta, między tym kierunkiem a prostopadłą do powierzchni rozpraszającej.

- Udział odbicia kierunkowego (normalnego) jest zaniedbywany.
- Próbka oświetlona jest promieniowaniem rozproszonym.

Z idealnym odbiciem rozproszonym mamy do czynienia wtedy, gdy kątowy rozkład promieniowania odbitego jest niezależny od kąta padania strumienia oświetlającego próbkę.

2. Zagadnienia wprowadzające

W przypadku pomiaru widm odbicia dyfuzyjnego promieniowanie przechodzi przez materiał, załamuje się (transmisja, absorpcja), ulega odbiciu, dyfrakcji, dyspersji i rozproszeniu. Takie rozproszone promieniowanie zawiera charakterystyczną informację nie tylko o absorpcji danego związku, ale także o odbiciach zwierciadlanych od poszczególnych płaszczyzn krystalitów.



Rysunek 6: Odbicie dyfuzyjne, czyli równomiernie rozproszone; każdy element powierzchni odbijającej zachowuje się jak niezależne źródło promieniowania a zjawisko to określa się mianem reemisji promieniowania.

Gdy wkład od odbić zwierciadlanych jest zanedbywalnie mały, to widmo odbicia dyfuzyjnego jest analogiczne do widma transmisyjnego danej próbki.

Technika odbicia dyfuzyjnego w ogólności stosowana jest do badań jakościowych, lecz nie wyklucza się również możliwości badań ilościowych. W tym przypadku równaniem stosowanym do analizy widm jest równanie Kubelki-Munka, które jest odpowiednikiem równania Lamberta-Beera stosowanego w pomiarach transmisyjnych. Równanie to opisuje intensywność spektralną w zależności od koncentracji próbki, przy założeniu wnikania promieniowania w głąb substancji sproszkowanej na nieskończoną głębokość. Funkcja Kubelki-Munka $F(R_\infty)$ zdefiniowana jest następującym wzorem:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2(R_{\infty})} = \frac{K}{S}, \quad (11)$$

gdzie R jest to energetyczny współczynnik odbicia dyfuzyjnego, zdefiniowany jako stosunek intensywności promieniowania rozproszonego od próbki do intensywności promieniowania rozproszonego od nieabsorbującego, dobrze rozpraszającego wzorca (stosowane zazwyczaj wzorce to KBr lub KCl); K jest to współczynnikiem absorpcji, a S współczynnikiem rozpraszania. Dla niskiej koncentracji materiału w odpowiedniej matrycy współczynnik absorpcji jest równy $K = 2,203 \cdot a \cdot c$, gdzie a oznacza absorpcję badanej substancji, a c jej koncentrację.

Szczegółowe wyprowadzenie równania Kubelki-Munka można znaleźć w pracy [9].

2.3.3. Spektroskopia odbicia-absorpcji w podczerwieni

Jedną z metod używanych do pomiarów cienkich warstw w zakresie podczerwieni jest metoda odbicia-absorpcji. W tej technice analizowana cienka próbka naniesiona jest na podłoże, np. metaliczne; umożliwiło to badanie monowarstw osadzonych na dowolnych podłożach.

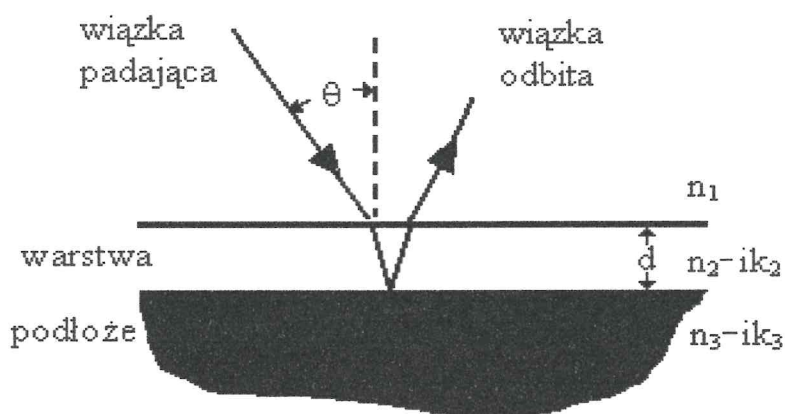
Oprócz charakterystyki spektralnej i identyfikacji poszczególnych pasm absorpcji, metoda ta nadaje się do badań orientacji molekuł w wielowarstwie i uporządkowania warstwy powierzchniowej. Widma odbicia-absorpcji są źródłem informacji o stałych materiałowych badanych warstw [10].

W najprostszej wersji odbicia-absorpcji, gdy grubość warstwy jest mniejsza od długości fali świetlnej, mierzona wiązka jest odbijana od podłoża (rysunek 7). Kąt padania oraz zasięg nie są zbyt duże, wiązka padająca i odbita interferują ze sobą tworząc falę stojącą z węzłem na reflektorze. Jeżeli grubość

2. Zagadnienia wprowadzające

próbki jest porównywalna z długością fali lub ją przewyższa, wówczas poprawne jest zastosowanie podwójnej absorpcji. Takie konfiguracje są zazwyczaj stosowane w spektroskopii w bliskiej podczerwieni [10].

Gdy światło jest odbijane od metalowej powierzchni zmianie ulega przesunięcie fazowe wektora elektrycznego, które zależy od polaryzacji wiązki promieniowania.



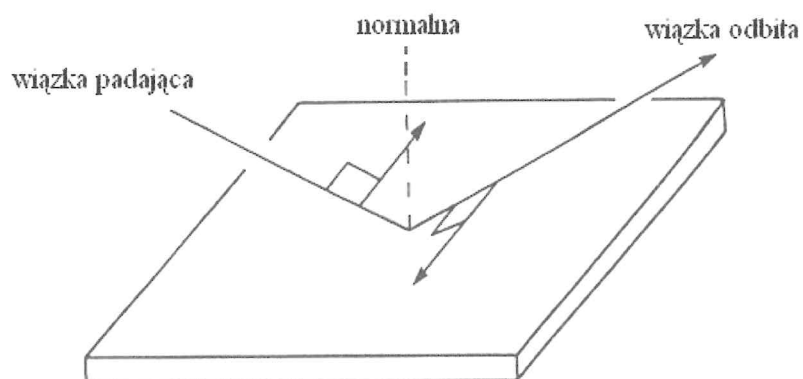
Rysunek 7: Zjawisko odbicia-absorpcji dla cienkich warstw osadzonych na podłożu metalicznym.

Odbicie od powierzchni metalicznej należy rozpatrywać osobno dla polaryzacji równoległej i prostopadłej. Polaryzacja jest równoległa (p), gdy wektor elektryczny promieniowania leży w płaszczyźnie padania, natomiast polaryzacja jest prostopadła (s), gdy wektor elektryczny jest prostopadły do płaszczyzny padania. Zmiana przesunięcia fazowego wektora elektrycznego dla polaryzacji s nie zależy od kąta padania wiązki promieniowania, zmienia się zawsze o około 180° . Z kolei zmiana przesunięcia fazowego wektora elektrycznego dla polaryzacji p silnie zależy od kąta padania wiązki.

2. Zagadnienia wprowadzające

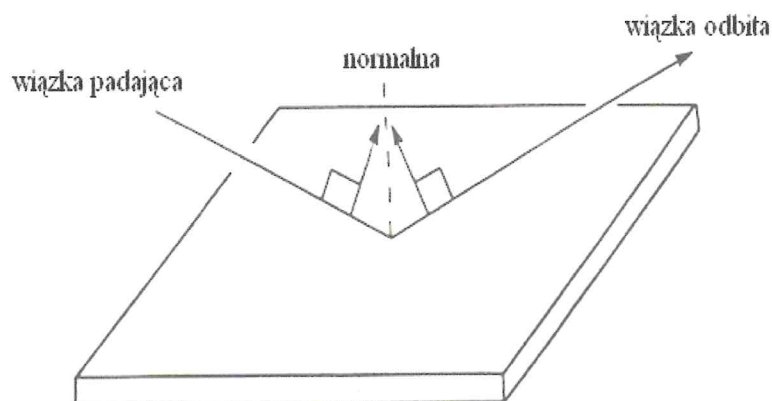
a)

polaryzacja s



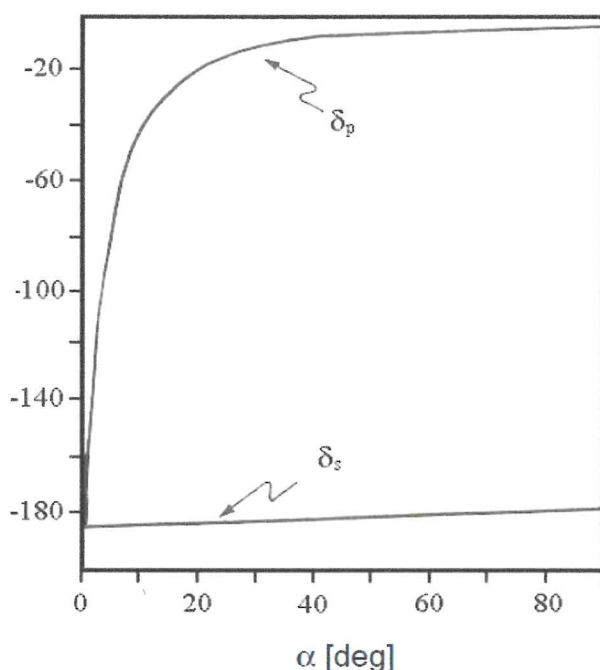
b)

polaryzacja p



Rysunek 8: Zmiana przesunięcia fazowego wektora elektrycznego E pod wpływem odbicia wiązki od podłoża stałego; a) składowa prostopadła do wektora elektrycznego E , b) składowa równoległa do wektora elektrycznego E .

2. Zagadnienia wprowadzające



Rysunek 9: Zmiana przesunięcia fazowego δ wektora elektrycznego w funkcji kąta padania wiązki promieniowania α [11].

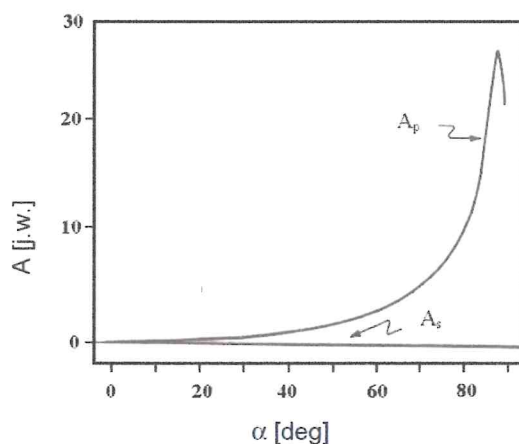
Ze względu na interferencję wiązki padającej i odbitej pole elektryczne fali stojącej na powierzchni próbki, dla polaryzacji s , jest równe zero. Natomiast w przypadku polaryzacji typu p pole elektryczne fali stojącej przyjmuje wartości różne od zera, zależne od kąta padania wiązki promieniowania elektromagnetycznego. Natężenie rejestrowanego sygnału jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego i zależy silnie od kąta padania wiązki promieniowania.

Dla określenia właściwości warstw osadzonych na podłożu stałym wyznacza się współczynnik absorpcji zdefiniowany jako:

2. Zagadnienia wprowadzające

$$A_v = 1 - \left(\frac{R_v^d}{R_v^0} \right), \quad (13)$$

gdzie $v = p$ dla równoległej składowej polaryzacji, lub s dla prostopadłej składowej polaryzacji; R_v^d jest to współczynnik odbicia dla warstwy na podłożu metalowym, R_v^0 - współczynnik odbicia podłoża metalicznego.



Rysunek 10: Zależność współczynnika odbicia A_v od kąta padania wiązki promieniowania α dla warstwy acetonu o grubości 10 \AA na podłożu złotym [11].

Korzystając z równań Maxwella można wyprowadzić wzór na współczynnik absorpcji dla cienkich warstw osadzonych na podłożu metalowym. Dla wyżej przedstawionej zależności współczynnika odbicia od kąta padania (rys. 10) największą amplitudę sygnału obserwowano przy $\alpha = 88^\circ$, przy czym A_p jest około 10^5 razy większa od A_s . Z badań teoretycznych wynika, że przy wzroście grubości warstwy również liniowo wzrasta absorpcja w zakresie do 1000 nm [12].

W niniejszej pracy zaprezentowano widma odbicia absorpcji warstw LB przede wszystkim dla polaryzacji typu p . Tak zarejestrowane widmo zawiera informacje o wszystkich drganiach normalnych molekuł tworzących warstwę

2. Zagadnienia wprowadzające

oraz o orientacji tych molekuł. Widmo odbicia-absorpcji dla polaryzacji s zbliżone jest do linii prostej a oszacowany współczynnik odbicia-absorpcji nie przewyższa kilku procent; wyjątkiem mogą być pasma pochodzące od takich fragmentów cząsteczek tworzących warstwę, dla których moment przejścia jest prostopadły do płaszczyzny padania. Aby oszacować orientację przestrzenną cząsteczek tworzących cienką warstwę wykorzystano zależność zaproponowaną przez grupę Arnolda [13], do określenia kątów jakie tworzy dipolowy moment przejść w badanych układach z podłożem stałym:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{I_i^{\text{KBr}} I_j^{\text{LB}}}{I_j^{\text{KBr}} I_i^{\text{LB}}}, \quad (14)$$

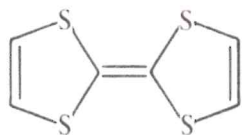
gdzie $I_i^{\text{KBr}}, I_j^{\text{LB}}, I_j^{\text{KBr}}, I_i^{\text{LB}}$ – natężenie pasm zarejestrowanych w matrycy KBr i w warstwach LB, odpowiednio (i – referencja, j – natężenie pasma dla którego określa się kąt θ). Technika ta będzie stosowana przeze mnie do charakteryzacji badanych warstw zbudowanych z diad fuleren-chromofor organiczny.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

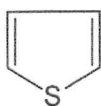
3.1. Badane materiały

3.1.1. Chromofory organiczne

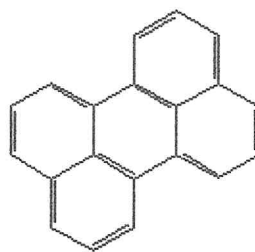
W niniejszej pracy badano następujące chromofory organiczne: zmodyfikowany chemicznie tetratiafulwalen (TTF), zmodyfikowany tiofen i perylen oraz podstawiona porfiryra cynkowa, natomiast akceptorem był fuleren C_{60} . Wzory strukturalne niepodstawionych barwników i fulerenu przedstawia rysunek 11.



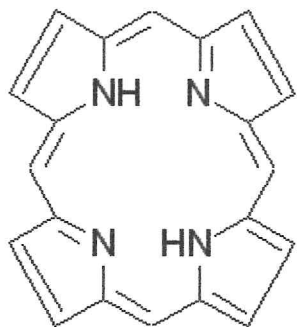
TTF



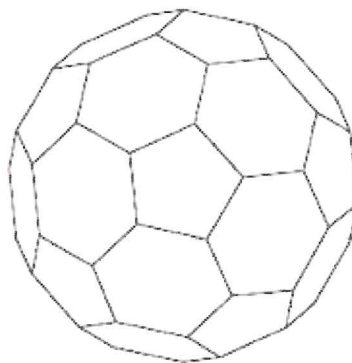
tiofen



perylen



porfiryra



fuleren

Rysunek 11: Wzory strukturalne niepodstawionych barwników i fulerenu.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

Pochodne tetratiafulwalenu reprezentują klasę molekuł organicznych pełniących funkcję bardzo silnego donora elektronów. Właściwość ta umożliwia, w połączeniu tych molekuł z odpowiednimi akceptorami, uzyskać niskowymiarowe przewodniki organiczne o wysokim, niekiedy metalicznym przewodnictwie elektrycznym, właściwościach paramagnetycznych i interesujących przemianach fazowych.

Szczególnie interesującą dla nas grupą materiałów organicznych charakteryzująca się dużym współczynnikiem absorpcji światła w zakresie widzialnym a przy tym zdolną do tworzenia warstw molekularnych typu Langmuira-Blodgett są policykliczne węglowodory aromatyczne. Węglowodory aromatyczne są to planarne molekuły zbudowane z różnej ilości pierścieni benzenowych, takie jak np. peryleny. Ich kowalencyjne połączenie z molekułami fulerenów daje możliwość tworzenia supermolekularnych diad zdolnych do wydajnego transferu wzbudzenia od donora do akceptora.

Perylen jest związkiem organicznym zbudowanym z pięciu pierścieni benzenowych. Molekuła ta jest płaska i ma symetrię D_{2h} [14]. Barwniki perylenowe są interesującą grupą związków chemicznych o szczególnych właściwościach fotofizycznych, łatwo modyfikowalne poprzez przyłączanie do głównego pierścienia perylenowego różnych grup funkcyjnych. To sprawia, że znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Perylen, jak również większość jego chemicznych pochodnych, charakteryzują się bardzo silną absorpcją i emisją w obszarze niebieskim, zachodzącą w wyniku przejścia elektronowego między poziomami S_1 i S_0 . Ze względu na swoje właściwości spektralne peryleny i ich pochodne znalazły zastosowanie zarówno jako barwniki organiczne w przemyśle jak i w urządzeniach elektronicznych jako półprzewodniki molekularne a także w fotowoltaice organicznej [15], optoelektronice, w diodach elektro-luminescencyjnych [16,17] i dyskach

optycznych [18].

Porfiryny to klasyczne barwniki organiczne, których podstawowym elementem strukturalnym jest pierścień porfinowy, zbudowany z czterech pierścieni pirolowych połączonych mostkami metinowymi, do których dołączone mogą być różne grupy funkcyjne. Zazwyczaj w centrum pierścienia porfiryнового znajduje się atom metalu, np. Cu, Fe, Mg itd. Właściwości spektralne porfiry i metaloporfiry takie jak położenie i intensywność pasm absorpcyjnych, wydajność kwantowa fluorescencji jak również inne właściwości fizykochemiczne, które zostały szeroko przedstawione w wielu pracach i publikacjach [19-21] sprawiają, że są to interesujące materiały molekularne. Barwniki porfiry odgrywają w przyrodzie i technice ważną rolę i cieszą się one zainteresowaniem zarówno fizyków jak i biologów, chemików i biofizyków. Odkryto wiele możliwości zastosowania barwników porfiry w nauce i technice:

1. W nauce pełnią rolę modeli procesu fotosyntezy [22-24],
2. W medycynie jako fotouczulacze w fotodynamicznej terapii raka [25-26],
3. W technice jako fotoczujniki do detekcji i pomiaru natężenia światła [21],
4. W elektronice molekularnej pełnią rolę przełączników molekularnych [27],
5. W komórkach fotoelektrochemicznych, do konwersji energii świetlnej na energię elektryczną [28]
6. W sensorach jako detektory zanieczyszczeń środowiska [29].

Kolejnym interesującym światłoczułym donorem elektronów jest tiofen. Należy on do heterocyklicznych związków aromatycznych zawierających atom siarki w pięcioczłonowym pierścieniu. Tiofen i jego pochodne stosowane są w syntezie organicznej, m.in. do produkcji barwników. Cząsteczki tiofenu chętnie tworzą oligomery zbudowane z kilku molekuł albo polimery. Te ostatnie, po odpowiednim domieszkowaniu stają się metalami a nawet nadprzewodnikami

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

molekularnymi.

Wspomniane wyżej barwniki organiczne charakteryzują się szerokim „oknem optycznym” w zakresie UV-Vis co predysponuje je do wykorzystania w fotowoltaice. Ze względu na łatwość modyfikowania chromoforów organicznych stosowanych w tej pracy, pokazano, że można stosunkowo łatwo uzyskać materiały o interesujących nas właściwościach fotofizycznych.

Przedstawione powyżej chromofory organiczne w badanych przeze mnie układach molekularnych pełnią funkcję donora elektronu. Donory są to molekuły, które mogą być przyłączone kowalencyjnie, w naszym przypadku do fulerenu. Badania tego typu chromoforów organicznych i ich pochodnych ukierunkowane są głównie na otrzymanie lepszych układów przetwarzających energię świetlną na elektryczną. Wynika to z właściwości jakie muszą posiadać chromofory organiczne – głównie z położenia pasm absorpcji, szybkiego procesu separacji ładunku i transferu ładunku.

Dlaczego dokonano wyboru tego typu chromoforów organicznych? Nauka pokazuje nam, że nie można lekceważyć różnorodności związków organicznych. Każdy z tych nowo zsyntetyzowanych związków ma unikalne właściwości fizyczne, dlatego nie odrzucamy nowych układów stworzonych przez chemików, istnieje przecież możliwość, że jakaś wyjątkowa cecha danego związku przejawiająca się w pomiarach, spowoduje zastosowanie owego związku, nieznanego przed rozpoczęciem badań.

3.1.2. Fuleren

Fuleren jest molekułą w kształcie dwudziestościanu ściętego zbudowanym z dwudziestu sześciokątów i dwunastu pięciokątów. Każdy z sześciokątów graniczy z trzema pięciokątami i trzema sześciokątami. Molekuła fulerenu C_{60} wyróżnia się spośród innych fulerenów wysoką symetrią I_h [30], jest bardzo

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

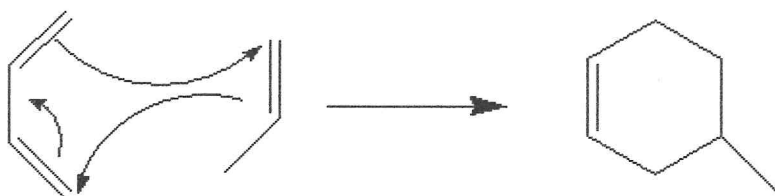
stabilna chemicznie [31,32] i odporna na działanie promieniowania elektromagnetycznego [33], ma wysoką wartość powinowactwa elektronowego wynoszącą od 2,6 do 2,8 eV [34] a także reaktywność podobną do alkenów [35-39]. Z obliczeń teoretycznych wynika, że w molekułe C_{60} najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO) t_{1u} jest potrójnie zdegenerowany. Dzięki tej właściwości fuleren C_{60} jest zdolny do przyłączenia sześciu elektronów. Fuleren należy więc do grupy związków elektrofilowych i łatwo wchodzi w reakcję z donorami elektronów, zwanymi związkami nukleofilowymi [40].

Unikalny kształt cząsteczki fulerenu i związane z nim szczególne właściwości fizyczne takie jak: duże powinowactwo elektronowe, czyli bardzo dobra zdolność do przyłączania elektronu (właściwości akceptorowe), powodują, że fuleren łatwo ulega redukcji w reakcjach przyłączania, czyli addycji, oraz jest zdolny do sztywnego związania się, w naszym przypadku z chromoforem organicznym. Do C_{60} można kowalencyjnie przyłączać różne addendy tworząc przeróżne pochodne. Są więc dobrymi akceptorami elektronów. Połączenie tych dwóch właściwości, tj. możliwości funkcjonalizacji i elektrofilowy charakter, wykorzystano do budowy diad donorowo-akceptorowych, D-A, o potencjalnej możliwości zastosowania w fotoogniwach [41]. W układach tych występuje oddziaływanie pomiędzy donorem elektronów, np. metaloporfiryną, i fulerenem, pełniącym rolę akceptora elektronów, [41, 42]. W wyniku tego sprzężenia może dojść do rozseparowania ładunku lub nawet całkowitego jego przeniesienia w stanie wzbudzonym donora.

Cienkie warstwy C_{60} są obiektem wielu badań ze względu na unikatowe właściwości mechaniczne, elektryczne i optyczne. Opracowano wiele sposobów otrzymywania cienkich warstw fulerenów. Należy do nich: (i) sublimacja [43-47], (ii) odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu fulerenów [48-54], (iii) nanoszenie za pomocą wcierania [43,44], (iv) elektrochemiczne utlenianie

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

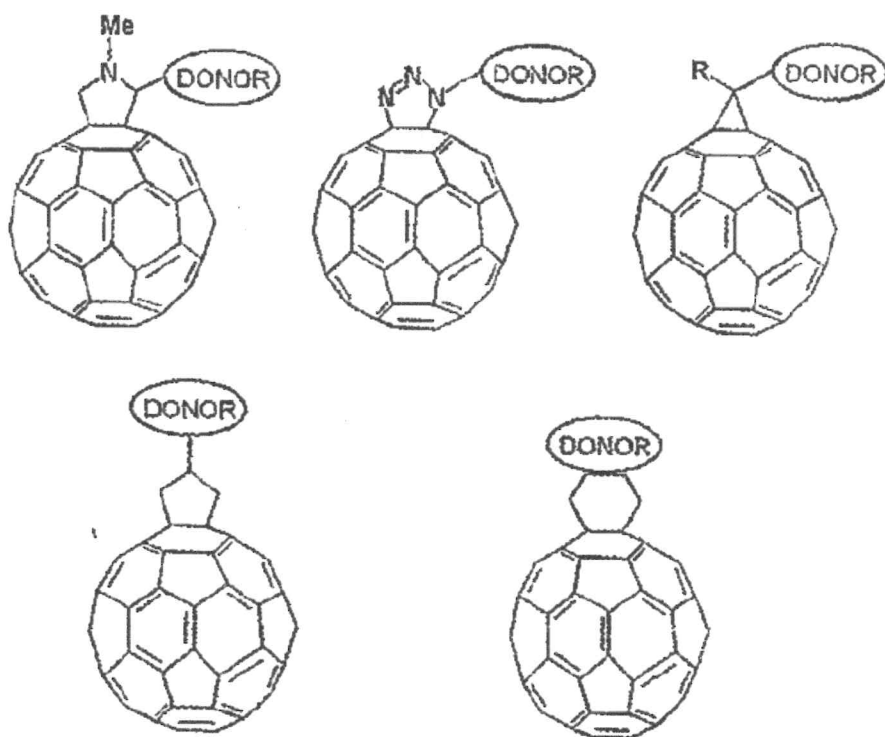
rozpuszczonych anionów fulerenowych [45,46], (v) nanoszenie warstw Langmuira na podłoże stałe za pomocą techniki Langmuira-Blodgett, (ang. Langmuir-Blodgett technique, LB) [58-61] lub Langmuira-Shäfera (ang. Langmuir-Schaefer technique, LS) [47,48], (vi) formowanie samoorganizujących się monowarstw [48,49], (vii) elektroforetyczne osadzanie [50-62] i wiele innych [63-69]. Fulereny można funkcjonalizować, wyodrębnić tu można trzy kierunki procedowania: chemię egzohedralną, endohedralną oraz heterofulereny. W naszym przypadku mamy do czynienia z chemią egzohedralną. Jej istotą są chemiczne reakcje przyłączania przebiegające niejako „na zewnątrz” cząsteczek fulerenów. Przyłączenie to przebiega według reakcji Dielsa-Aldera. Jest to reakcja chemiczna polegająca na skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkenu (organiczny związek chemiczny z grupy węglowodorów nienasyconych, w których występuje jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, $C=C$) do sprzężonego dienu (organiczny związek chemiczny z grupy węglowodorów nienasyconych, w których występują dwa podwójne wiązanie między atomami węgla, $C=C$). Produktem tej reakcji jest węglowodór cykliczny (np. cykloheksen). Reakcja ta w podwyższonych temperaturach, w fazie gazowej zachodzi spontanicznie bez potrzeby stosowania katalizatorów. Reakcja okazała się być niezwykle użyteczną w syntezie organicznej.



Rysunek 9: Addycja Dielsa-Aldera propenu do butadienu prowadząca do otrzymania metylocykloheks-3-enu

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

Oto niektóre z możliwych sposobów przyłączenia cząsteczki donora do cząsteczki C_{60} .



Rysunek 10: Szereg możliwych połączeń donor-akceptor.

Aktywne mody molekuly fulerenu C_{60} można rozpisać następująco [70]:

$$\Gamma_{molekula} = 2A_g(R) + 3T_{1g} + 4T_{2g}(IR) + 6G_g + 8H_g(R) + Au + 4T_{1u}(IR) + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

Z teorii grup dla molekuly izolowanej o wysokiej symetrii I_h wynika, że w eksperymencie obserwowane są cztery aktywne mody T_{1u} w podczerwieni, natomiast w spektroskopii ramanowskiej – dwa mody A_g i osiem modów H_g .

Utrata symetrii I_h molekuly C_{60} , spowodowana np. utworzeniem wiązań

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

międzycząsteczkowych między molekułami C_{60} a chromoforem organicznym, prowadzi do rozszczepienia pasm H_g i przesunięcia A_g , jak również do wzbudzenia nieaktywnych wcześniej drgań, tzw. „silent modes”. To wzbudzenie nieaktywnych modów jest skutkiem obniżonej symetrii molekuly C_{60} , spowodowanej przyłączeniem, w naszym przypadku chromoforu organicznego, jak również zmianą otoczenia molekuly fulerenu tzn. fuleren nie znajduje się w układzie izolowanym. Warunki te powodują rozszczepienie drgań zdegenerowanych i uaktywnienie przejść nieaktywnych. Drgania powstałe wskutek rozszczepienia różnią się w niewielkim tylko stopniu energią. Pasma odpowiadające podstawowym przejściom oscylacyjnym w tych drganiach leżą bardzo blisko siebie, a często się nakładają. Pasmem szczególnie wrażliwym na powstawanie wiązań kowalencyjnych na powierzchni C_{60} jest pasmo $A_g(1)$ [71], ponieważ położenie tego pasma zależy od liczby wiązań kowalencyjnych występujących na powierzchni C_{60} . Przesuwa się ono w kierunku mniejszych częstości o $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ dla każdego nowo utworzonego wiązania.

3.1.3. Diady fuleren-chromofor organiczny

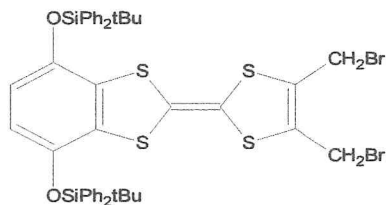
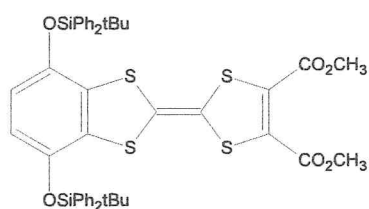
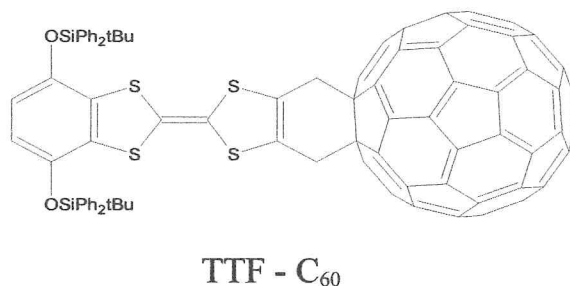
W pracy zamieszczono wyniki badań nowo zsyntetyzowanych układów molekularnych fuleren-chromofor organiczny. Badane diady są syntetycznymi układami o określonych właściwościach widmowych i fotoelektrycznych. Skoncentrowano się przede wszystkim na badaniach supermolekularnych układów utworzonych z chromoforów organicznych przyłączonych kowalencyjnie do fulerenu C_{60} .

W niniejszej pracy badano następujące chromofory organiczne: zmodyfikowany chemicznie tetratriafulwalen, tiofen, perylen i porfiryne oraz ich pochodne. Zbadano więc następujące diady, oraz chromofory organiczne wchodzące w skład diady, które w dalszej części pracy będą nazywane

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

molekułami referencyjnymi.

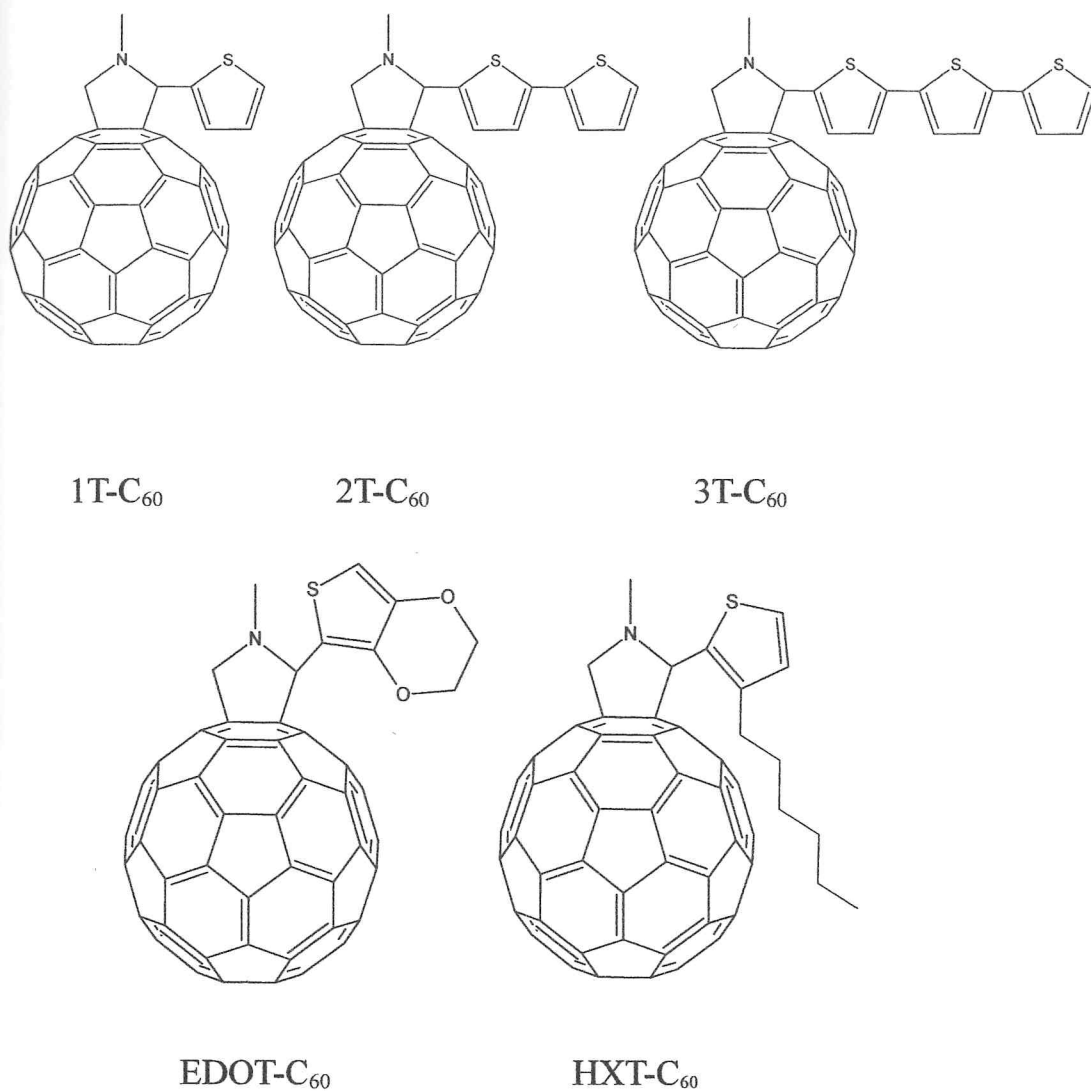
1. Diada TTF- C_{60} uzyskana została na drodze syntezy organicznej dokładnie opisanej w [14]. Uzyskano diadę w formie polikrystalicznej. Diada i molekuły referencyjne zostały zsyntetyzowane na Uniwersytecie Angers (Francja), w grupie prof. P. Hudhomme'a.



Rysunek 10: Wzory strukturalne diady TTF- C_{60} i molekuł referencyjnych: bismetoksykarbonyl TTF, bisbromometyl TTF [72].

2. Diady oznaczone jako 1T- C_{60} , 2T- C_{60} , 3T- C_{60} , EDOT- C_{60} i HXT- C_{60} uzyskano na drodze syntezy dokładnie opisanej w [73, 74, 75]. Uzyskane diady są w formie polikrystalicznej. Diady zostały zsyntetyzowane na Hannam University, w Daejeon (Korea), grupie prof. Kwang-Sup Lee.

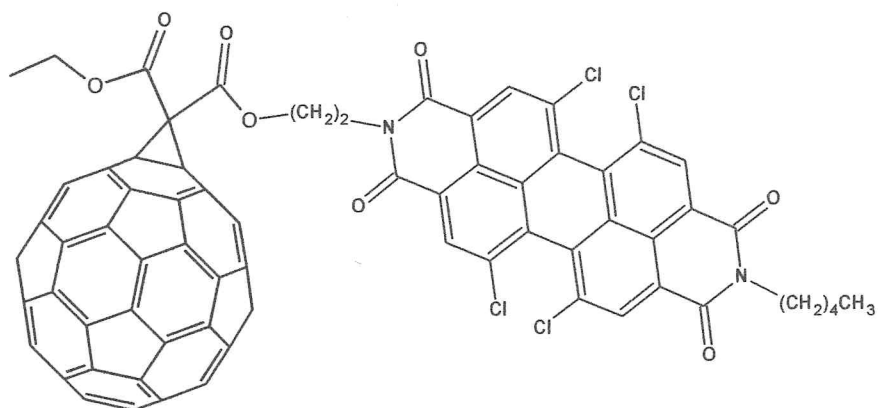
3. Badane materiały i przygotowanie próbek.



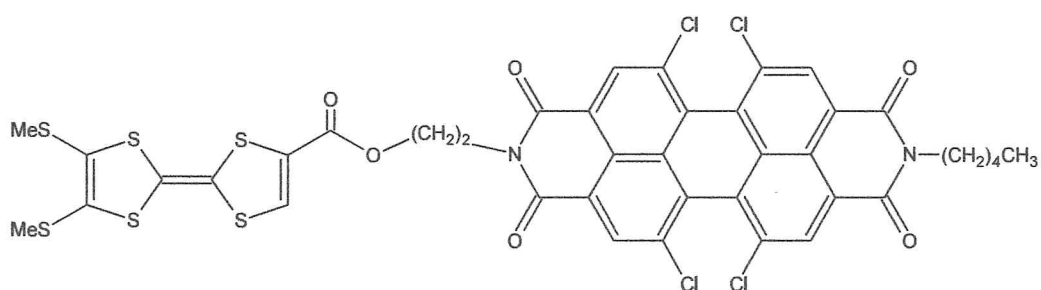
Rysunek 11. Wzory strukturalne diad: 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀, EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ [73, 74, 75].

3. Diady PDI-C₆₀, TTF-PDI i molekula referencyjna PDI, uzyskane zostały na drodze syntezy organicznej dokładnie opisanej w [76]. Uzyskane diady występują w formie polikrystalicznej. Diady i molekula referencyjna zostały zsyntetyzowane na Uniwersytecie Angers (Francja), w grupie prof. J. Baffreau'a.

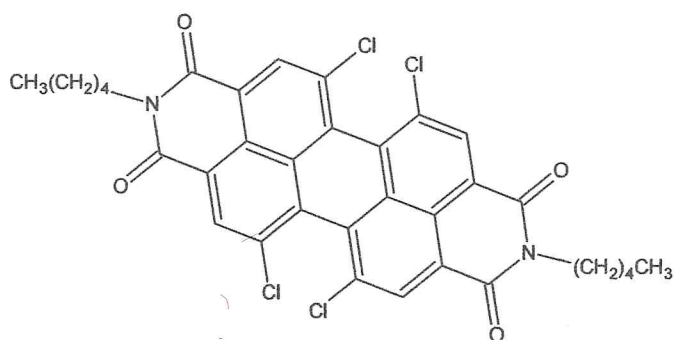
3. Badane materiały i przygotowanie próbek.



PDI-C₆₀



TTF-PDI

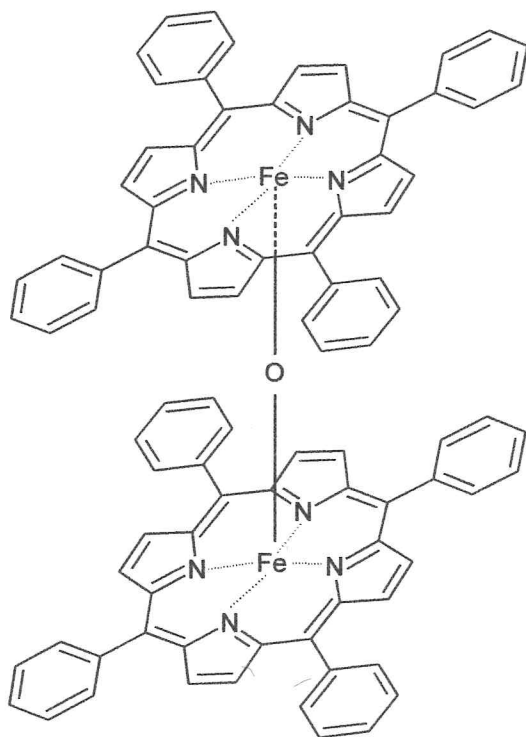


PDI

Rysunek 12: Wzory strukturalne diad: PDI-C₆₀, PDI-TTF i molekuly referencyjnej PDI [76].

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

4. Diady $(\text{FeTPP})_2\text{O}-\text{C}_{70}$, $(\text{FeTPP})_2\text{O}-\text{C}_{60}$, $(\text{MnTNP})_2\text{O}-\text{C}_{70}$, $(\text{MnTNP})_2\text{O}-\text{C}_{60}$ i molekuly referencyjne $(\text{FeTPP})_2\text{O}$ i $(\text{MnTNP})_2\text{O}$ uzyskane zostały według metodologii dokładnie opisanej w [77]. Uzyskana diady mają formę polikrystaliczną. Diada i molekuly referencyjne zostały zsyntetyzowane na Uniwersytecie Targoviste (Rumunia), w grupie prof. Rodica M. Ion..

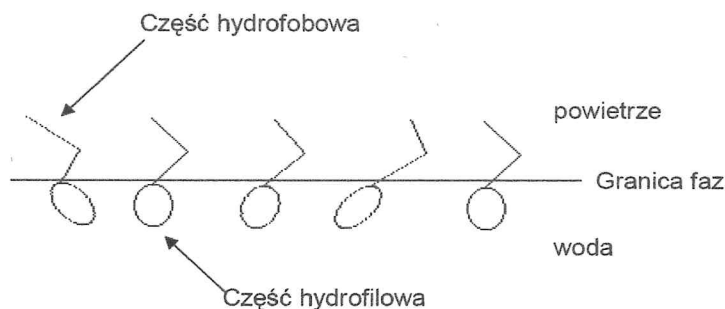


Rysunek 13: Struktura chemiczna molekuly referencyjnej μ -oxy-dimeru tetrafenyloporfiry z jonem żelaza.

3.2. Wytwarzanie warstw Langmuira i Langmuira-Blodgett

Powierzchniowe warstwy molekularne utworzone przez naniesienie substancji powierzchniowo-czynnej, zwanej surfaktantem, na powierzchnię fazy ciekłej, nazywane są warstwami Langmuira. Molekuły surfaktanta mają właściwości amfilowe, czyli można wyróżnić dwie części, z których każda wykazuje odmienne właściwości fizykochemiczne. Wyróżnia się część niepolarną, która składa się z łańcuchów węglowodorowych; grupy takie wykazują charakter hydrofobowy. Druga część – polarna, zwana hydrofilową, na której zlokalizowany jest elektryczny moment dipolowy, np.: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, lub ładunek jonowy np.: $-\text{SO}_4$, $-\text{N}^+\text{R}_4$.

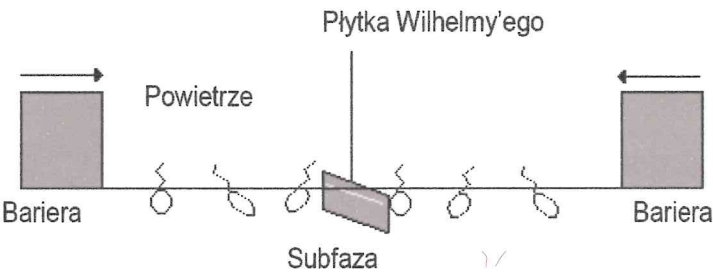
Na granicy faz woda – powietrze opisane molekuły będą się ustawiały w ściśle określony sposób; część hydrofilowa orientuje się w stronę wody, a część hydrofobowa ustawia się na powierzchni. Obecność grup polarnych i jonowych powoduje, że powierzchniowe warstwy monomolekularne posiadają szczególne właściwości elektryczne [78].



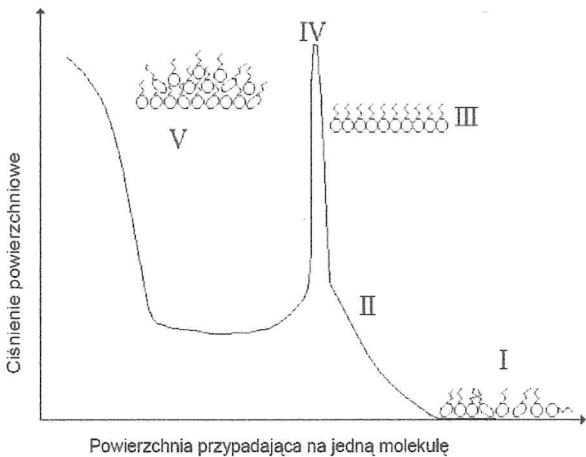
Rysunek 14: Orientacja części hydrofobowej i hydrofilowej molekuł na granicy faz woda – powietrze.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

Warstwy tego typu nanosi się na powierzchnię fazy ciekłej, za pomocą kroplomierza lub mikrostrzykawki wypełnionej roztworem surfaktanta. Ograniczenie powierzchni następuje poprzez przesuw barier ograniczających przestrzeń dostępną dla molekuł surfaktanta. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w funkcji powierzchni dostępnej dla molekuły lub średniej powierzchni przypadającej na jedną molekułę przedstawia schematycznie tzw. krzywa sprężania (rysunek 16).



Rysunek 15: Schemat ideowy wytwarzania warstw Langmuira.



Rysunek 16: Zależność ciśnienia powierzchniowego od powierzchni zajmowanej przez jedną molekułę dla kwasu arachidowego.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

W obszarze I, czyli bezpośrednio po naniesieniu surfaktanta na powierzchnię cieczy, molekuly naniesionego roztworu zajmują całą dostępną powierzchnię, dodatkowo są na tyle od siebie oddalone, że można założyć brak oddziaływań między nimi. Molekuly surfaktanta na granicy faz nie wykazują uporządkowania, dlatego można przyjąć, że mają właściwości 2D gazu molekularnego, który można opisać równaniem:

$$\pi A_m = RT, \quad (13)$$

gdzie π jest to ciśnienie powierzchniowe, A_m jest to powierzchnia gazu dwuwymiarowego, R jest stałą gazową, a T to temperatura.

W obszarze II następuje kompresja warstwy, czyli zmniejszenie dostępnej powierzchni dla molekuly, co prowadzi do wzrostu ciśnienia powierzchniowego, a to powoduje wymuszenie częściowej orientacji molekuł surfaktanta. Tego typu stan fizyczny można przyrównać do właściwości, jakimi charakteryzuje się gaz rzeczywisty, opisany następującym równaniem:

$$\left(\pi + \frac{a}{A_m}\right)(A_m - b) = RT, \quad (14)$$

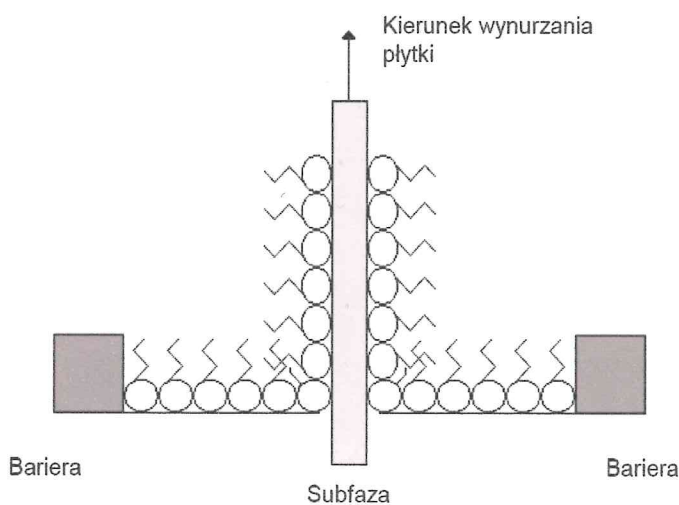
gdzie b jest powierzchnią własną molekuł gazu, wyrażenie $(A_m - b)$ opisuje powierzchnię swobodną między molekułami gazu, a iloraz $\frac{a}{A_m}$ jest to ciśnienie wewnętrzne gazu.

Przy dalszym wzroście ciśnienia molekuly podlegają dalszemu uporządkowaniu. Obszar III charakteryzuje warstwę, w której ciśnienie powierzchniowe osiąga maksymalną wartość, a molekuly zajmują najmniejszą

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

powierzchnię czynną na wodzie. Przy dalszym wzroście ciśnienia, czyli w dalszym ciągu ograniczania powierzchni, następuje tzw. zjawisko kolapsu (IV), a następnie powstania wielowarstwy (V). Dalsze zwiększanie ciśnienia powoduje sprężanie się wielowarstwy surfaktanta.

Zjawisko adsorpcji obserwuje się nie tylko na granicy faz ciecz-gaz, ale również na granicy faz ciało stałe-gaz, co prowadzi do otrzymania tzw. warstw Langmuira-Blodgett. Warstwę taką otrzymuje się przez naniesienie monomolekularnej warstwy Langmuira na powierzchnię ciała stałego. W tym celu zanurza się płytkę w wodzie, na powierzchni której znajduje się warstwa Langmuira [78].



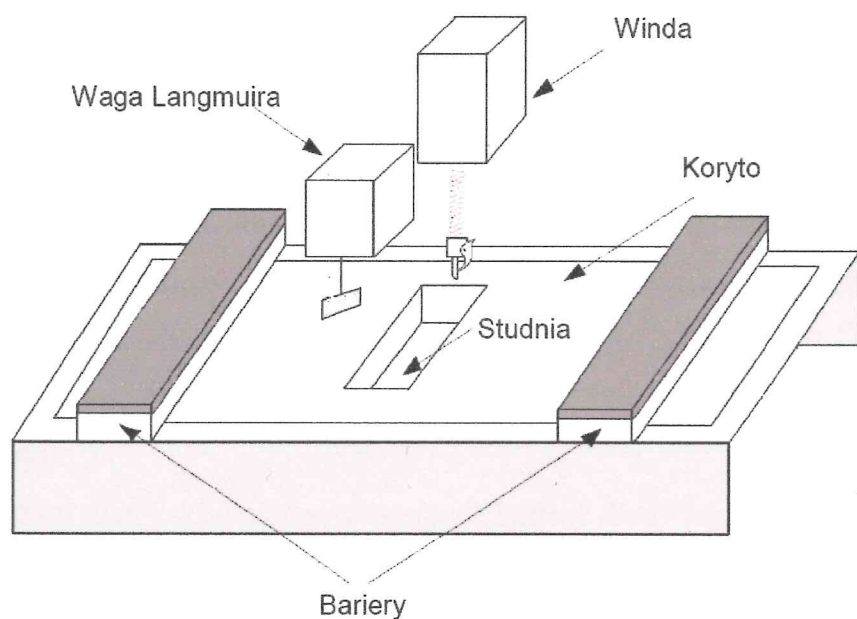
Rysunek 17: Schemat wytwarzania warstw Langmuira – Blodgett.

Molekuły monowarstwy oddziałują z powierzchnią płytki. Jeżeli płytka jest hydrofilowa to łańcuchy węglowodorowe będą zorientowane na zewnątrz powierzchni ciała stałego. Powtarzając tę procedurę można otrzymać dowolną liczbę warstw na powierzchni ciała stałego. Trwałość warstw Langmuir-Blodgett zależy od energii wiązań między molekułami monowarstwy a molekułami na

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

powierzchni ciała stałego. Najtrwalsze warstwy otrzymamy wówczas, gdy występują siły chemisorpcji, wówczas mamy do czynienia ze zjawiskiem adsorpcji chemicznej. Silne wiązania chemisorpcji występują przy pierwszej warstwie L-B, w przypadku wielowarstw występują słabsze wiązania, np. oddziaływania typu van der Waalsa, wówczas między molekułami adsorbowanymi a substratem występuje adsorpcja fizyczna.

Do wytwarzania warstw Langmuira i Langmuira - Blodgett oraz przeniesienia ich na podłoże ciała stałego (płytkę) został użyty zestaw KSV 2000 firmy KSV Instruments Ltd (Finlandia). Zestaw przedstawiony poniżej składa się z koryta, dwóch barier, wagi Langmuira i przystawki SPOT 1 służącej do pomiaru potencjału powierzchniowego. Wszystkie elementy zestawu podłączone są do komputera, co umożliwia sterowanie, rejestrację i obróbkę uzyskanych danych.



Rysunek 18: Stanowisko do wytwarzania i badania warstw molekularnych.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

Użyte koryto o wymiarach 380/90 mm, wykonane jest z hydrofobowego teflonu o grubości 1,5 mm i osadzone na aluminiowej podstawie, która posiada kanały, do których można podłączyć termostat w celu kontrolowania temperatury subfazy podczas procedur. Materiał koryta uniemożliwia adsorpcję molekuł danej substancji do jego powierzchni.

W centralnej części koryta znajduje się tzw. studnia, która służy do zanurzenia podłoża podczas nanoszenia na nim warstwy Langmuira. Wymiary studni wynosiły: 37/37/55 mm. Umieszczone bariery, wykonane z hydrofilowego poliacetalu, przesuwały się ku sobie zmniejszając tym samym dostępną dla molekuł powierzchnię. Sprężając warstwę powodujemy zwiększenie stężenia powierzchniowego molekuł. Wytwarzanie warstw Langmuira-Blodgett polega na przeniesieniu odpowiednio sprężonej warstwy Langmuira na podłoże stałe. Przed naniesieniem warstwy LB należy podłoże oczyścić z zanieczyszczeń, aby nie zakłócić procesu nanoszenia. Dobierając odpowiednią metodę oczyszczania można przygotować powierzchnię płytki w sposób hydrofilowy bądź hydrofobowy. Wielkość powierzchni, na którą chcemy nałożyć warstwę jest ograniczona wymiarami studni. Płytki używane do nanoszenia diad i składników tworzących badane diady, były prostokątne i miały wymiary: 20/20/1 mm. Znajomość tych wielkości pozwoliła na wyznaczenie powierzchni, na którą nakładana była warstwa oraz powierzchni, o którą zmniejszy się powierzchnia robocza koryta.

Warstwy diad i składników tworzących badane diady zostały naniesione na trzy typy podłoża: metaliczne (złoto naparowane na podłoże szklane), półprzewodnikowe (tlenku indu, In_2O_3 naparowany na płytkę kwarcową) i izolacyjne (kwarc).

3.3. Pozostała preparatyka stosowana w badaniach

Wytwarzanie pastylek KBr

Szeroko stosowaną techniką w spektroskopii jest badanie widm transmisyjnych sproszkowanego materiału rozproszonego w pastylkach KBr. Metoda ta pozwala na uzyskanie uśrednionej informacji zawierającej wszystkie aktywne drgania w badanym związku, dozwolone regułami wyboru.

W spektroskopii w podczerwieni używamy pastylek z KBr, ponieważ materiał ten jest transparentny w podczerwieni (do 400 cm^{-1}) a wiązka promieniowania oddziałuje jedynie z cząsteczkami badanej substancji. Sposób przygotowania pastylek polega na dobraniu optymalnych wartości masy pastylki, ciśnienia prasującego przykładanego do rozdrobnionego materiału, rozmiaru gilzy, czasu ucierania oraz czasu odpompowywania powietrza z pastylkarki. Badaną substancję w ilości około 1 mg dodano do 1 g bromku potasu będącego matrycą dla badanej substancji. Otrzymaną mieszaninę ucierano w moździerzu agatowym za pomocą tłuczka przez około 15 minut a następnie 800 mg uzyskanej mieszaniny równomiernie rozprowadzono na powierzchni dolnej stopki pastylkarki. Następnie pastylkarkę umieszczono pod prasą i odpompowano przez około 20 minut przykładając ciśnienie około 300 kG/m^2 . Pod ciśnieniem kryształ KBr staje się plastyczny i skleja się w przezroczystą pastylkę.

Podczas przygotowywania pastylki należy dążyć do otrzymania jednorodnego rozkładu sproszkowanej próbki, w przeciwnym razie natężenie rejestrowanych pasm będzie ulegać zmianie wraz z położeniem pastylki w uchwycie jak również ze stężeniem próbki. W metodzie tej zarówno substancja badana, jak i próbka odniesienia, czyli KBr, są ważone, stąd metoda ta nadaje się do analizy ilościowej.

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

Zalety metody prasowanych pastylek są następujące: otrzymuje się widma wolne od obcych pasm (KBr absorbuje dopiero poniżej 400 cm^{-1}), występuje małe rozproszenie promieniowania, otrzymuje się widma o dość dobrej rozdzielczości i można przeprowadzić pomiary ilościowe. Istnieją również pewne wady tej metody, między innymi: znaczna higroskopijność KBr, stąd nawet przy zachowaniu środków ostrożności pastylka zawiera prawie zawsze ślady wody i w konsekwencji w widmie pojawiają się pasma absorpcyjne charakterystyczne dla wody i niezaniechwalna aktywność chemiczna KBr. Próbkę o określonych właściwościach chemicznych może reagować z KBr w czasie procesów rozdrabniania lub prasowania, a także może dochodzić do wymiany jonów między substancją badaną a halogenkiem, mogą również tworzyć się związki addycyjne pomiędzy halogenkiem i próbką [79].

Doświadczalnie mierzy się absorpcję próbki A , która związana jest ze współczynnikiem absorpcji substancji $\alpha(\omega)$ prawem Lamberta-Beera [80]:

$$A = \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \alpha(\omega)cl, \quad (15)$$

gdzie: P_0 jest intensywnością promieniowania padającego na próbkę, P to intensywność promieniowania wychodzącego z próbki, c to stężenie badanej substancji, l to długość drogi światła w próbce, $\alpha(\omega)$ jest współczynnikiem absorpcji, który związany jest ze współczynnikiem ekstynkcji ϵ dla danego materiału następującym wzorem:

$$\alpha = \frac{2\pi\epsilon}{c}. \quad (16)$$

Przy analizie otrzymanych widm należy wziąć pod uwagę możliwość zajścia w badanym materiale pewnych zmian chemicznych lub fizycznych [79]. Ujemną stroną pomiarów proszkowych jest to, że otrzymane widmo jest

3. Badane materiały i przygotowanie próbek.

uśrednione i nie jesteśmy w stanie nic powiedzieć o anizotropii badanego układu.

Roztwory

Badane układy molekularne rozpuszczono w chloroformie, który wybrano ze względu na dobrą w nim rozpuszczalność badanych układów molekularnych oraz z uwagi na jego dużą lotność i możliwość wykonania cienkich warstw molekularnych typu Langmuira i Langmuira-Blodgett.

W celu zbadania właściwości spektralnych i oddziaływań molekularnych w chloroformie przygotowano roztwory o różnych stężeniach materiału badanego, od 10^{-3} do 10^{-6} M. Stężenie molowe poszczególnych roztworów zostało określone na podstawie masy molekularnej i naważonej ilości substratu oraz odpowiedniej ilości rozpuszczalnika. Naważenia dokonano przy użyciu wagi elektronicznej z dokładnością do $\pm 0,1$ mg, natomiast objętość rozpuszczalnika określono z dokładnością do 0,05 ml. Do badań spektralnych w zakresie UV-Vis używano kuwet kwarcowych o odpowiedniej grubości. Materiałem odniesienia przy pomiarach spektroskopowych roztworów w zakresie UV-Vis był chloroform umieszczony w tych samych kuwetach.

4. Metody badawcze

Do badania struktur atomów, ich jąder, cząstek elementarnych, molekuł czy kryształów wykorzystuje się przeróżne metody spektralne. Ogół tych metod określa się mianem spektroskopii. Jeśli weźmiemy pod uwagę wszystkie rodzaje spektroskopii, obejmie ona zakres długości fal elektromagnetycznych od fal radiowych na promieniowaniu gamma skończywszy. Zakres ten odpowiada szerokiemu spektrum energii od 10^{-6} do 10^7 eV i pozwala badać właściwości materii aż do poziomu subatomowego. Spektroskopia wykorzystywana jest nie tylko w fizyce i chemii, ale również w inżynierii materiałowej, w przemyśle farmaceutycznym, w biologii, geologii, w medycynie i innych naukach przyrodniczych.

Badania elektronowych widm cząsteczkowych dostarczają informacji o energetycznych poziomach elektronowych, rozkładzie gęstości elektronów w cząsteczkach oraz o naturze wiązań chemicznych, a przede wszystkim pozwalają zbadać oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe i międzymolekularne, w tym efekt przeniesienia ładunku pomiędzy molekułami. Te ostatnie oddziaływania są przedmiotem badań niniejszej pracy.

Z punktu widzenia struktury cząsteczek szczególnie interesujące są badania widm oscylacyjnych i rotacyjnych. Informacje dotyczące tych oddziaływań dostarcza nam spektroskopia oscylacyjna, między innymi spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni oraz spektroskopia rozpraszania Ramana. Przez te badania uzyskujemy fundamentalne informacje o przestrzennym rozkładzie ładunku, kształcie cząsteczek, oddziaływaniach wewnątrzcząsteczkowych, a nawet o orientacji molekularnej i orientacji momentów przejść modów oscylacyjnych; możliwe jest również badanie oddziaływań przypowierzchniowych, między

podłożem a ciałem stałym, (badanie odbicia-absorpcji warstw Langmuira-Blodgett).

Metody spektroskopowe cechują się dużą czułością i dokładnością, nie wymagają dużych próbek (próbka może mieć postać monokryształu jak i polikryształu), jak również zapewniają bezinwazyjność badanego materiału podczas wykonywanego pomiaru.

4.1. Spektroskopia absorpcyjna (UV-Vis, IR)

Promieniowanie elektromagnetyczne zaabsorbowane przez układ molekularny wzbudza molekuly powodując tym samym zaburzenie rozkładu chmury elektronowej w molekule, czyli zostaje zaburzony stan równowagi elektrodynamicznej molekuly. Jeżeli będzie spełniony warunek rezonansu między energią fotonu a poziomami elektronowymi molekuly, tzn. częstotliwość padającego kwantu promieniowania elektromagnetycznego będzie odpowiadała częstotliwości związanej z różnicą energii pomiędzy stanem podstawowym molekuly a którymkolwiek z jej stanów wzbudzonych, wówczas molekula z pewnym prawdopodobieństwem zaabsorbuje ten kwant promieniowania, czyli nastąpi jej wzbudzenie do wyższego stanu energetycznego. Kwant światła może być tylko wtedy zaabsorbowany, gdy jego energia jest równa różnicy energii poziomów molekuly:

$$\Delta E = \frac{h\nu}{2\pi} \quad (17)$$

Warunek opisany powyższym równaniem jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do zaistnienia absorpcji. Drugim warunkiem zajścia absorpcji jest, aby prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy dwoma stanami było różne od zera – określają to reguły wyboru.

4. Metody badawcze

Natężenie zaabsorbowanego promieniowania opisuje prawo Lamberta-Beera. Zgodnie z tym prawem, względne osłabienie natężenia promieniowania $-dI$ przez ciało na drodze dl nie zależy od natężenia padającego promieniowania I , ale od liczby absorbujących molekuł (wyrażonej stężeniem c) i od grubości warstwy absorbującej dl :

$$-\frac{dI}{I} = \alpha_v c dl, \quad (18)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności α jest współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danej substancji i zależnym od częstotliwości padającego promieniowania.

Po scałkowaniu równania 18 po całej grubości warstwy:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \alpha c \int_0^l dl, \quad (19)$$

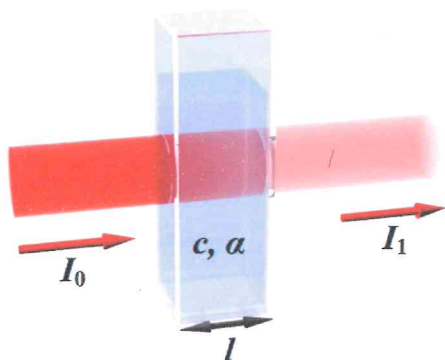
otrzymuje się końcową zależność opisaną prawem Lamberta-Beera:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha c l, \quad (20)$$

lub w postaci wykładniczej:

$$I = I_0 e^{-\alpha c l}. \quad (21)$$

Rysunek 18 jest graficznym przedstawieniem tego prawa:



Rysunek 23: Przejście światła przez warstwę absorbującą.

4. Metody badawcze

Zazwyczaj wielkością mierzoną jest absorbcja A lub transmitancja T , definiowane jako:

$$A(\nu) = \log \frac{I_0}{I} = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T(\nu) = \varepsilon(\nu)cl, \quad (22)$$

gdzie $\varepsilon(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{2,303}$ jest molowym współczynnikiem absorpcji.

Sir Frederick William Herschel stwierdził w 1800 r., że istnieje promieniowanie poza widzialnym obszarem. To „promieniowanie ciepłe” nazwano później promieniowaniem podczerwonym. Eksperyment Herschel’a był ważny nie tylko dlatego, że doprowadził do odkrycia promieniowania IR, ale również dlatego, że po raz pierwszy zauważono istnienie formy światła niewidzialnego dla ludzkiego oka. Widmo w podczerwieni pozwala na badanie kolektywnych wzbudzeń sieciowych czyli fononów, w zakresie dalekiej podczerwieni (FIR), oraz drgań normalnych molekuł w zakresie średniej podczerwieni (MIR). Z kolei wzbudzenia wewnątrz-molekularne czy też pasma przeniesienia ładunku można obserwować w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) aż do ultrafioletu. Warunkiem zajścia absorpcji jest podstawowa reguła wyboru $E = h\nu$ zgodnie z którą energia fotonu promieniowania padającego musi być równa różnicy pomiędzy poziomami energetycznymi ośrodka absorbującego – w innym przypadku nie nastąpi absorpcja. W przypadku wzbudzeń oscylacyjnych warunek $E = h\nu$ jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym by drganie było widoczne w widmie. Do zaabsorbowania promieniowania konieczna jest zmiana momentu dipolowego, innymi słowy pochodna momentu dipolowego μ po współrzędnej normalnej q_i musi być różna od zera:

$$\frac{d\mu}{dq_i} \neq 0 \quad (23)$$

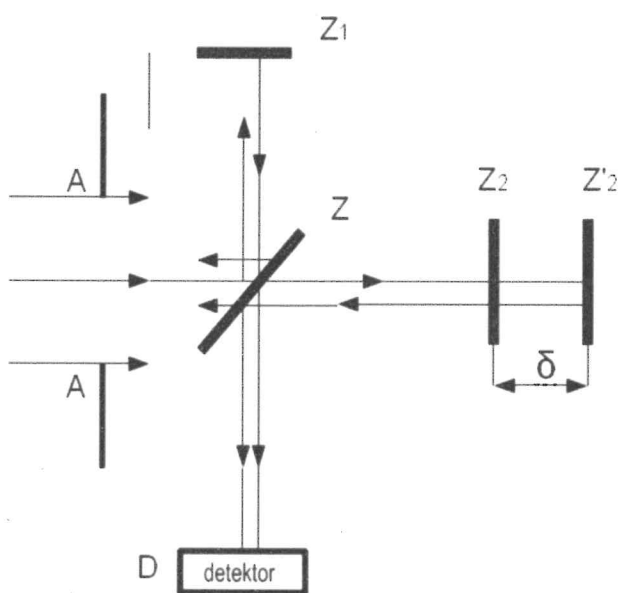
Współrzędna normalna w ogólności ma złożoną postać matematyczną i

zwykle nie pokrywa się z kierunkiem wiązania. W przypadku molekuł posiadających środek symetrii, drganie symetryczne nie zmienia momentu dipolowego molekuly (środki ciężkości ładunków nie zmieniają położenia) stąd jest ono nieaktywne w widmie absorpcyjnym w podczerwieni.

Istnieje szereg rozwiązań konstrukcyjnych spektrofotometrów. Dawniej używano głównie spektrometrów absorpcyjnych a obecnie dominują aparaty wykorzystujące transformatę Fouriera. Najważniejszym elementem spektrometru fourierowskiego na podczerwień jest interferometr Michelsona. W urządzeniu tym promieniowanie wychodzące ze źródła rozdzielone jest na dwie wiązki, które następnie interferują ze sobą, tak że zmiany intensywności wiązki wyjściowej mogą być mierzone na detektorze jako funkcja różnicy dróg optycznych. Schemat najprostszej formy interferometru Michelsona przedstawia poniższy rysunek. Interferometr składa się z dwu wzajemnie prostopadłych płaskich zwierciadeł, z których jedno może poruszać się ze stałą prędkością wzdłuż zaznaczonej osi. Pomiędzy nieruchomym a poruszającym się zwierciadłem umieszczony jest rozdzielacz wiązki („beamsplitter”). Promieniowanie ze źródła zostaje częściowo odbite od rozdzielacza wiązki i skierowane na nieruchome zwierciadło Z_1 , a częściowo przepuszczone i skierowane na zwierciadło ruchome Z_2 . Część wiązki dochodząca do zwierciadła Z_1 , ustawionego w odległości l od rozdzielacza wiązki, zostaje odbita i wraca do rozdzielacza przebywając drogę o długości $2l$. Druga część wiązki dociera do drugiego lustra Z_2 , którego położenie zmienia się tak, że jej całkowita droga po powrocie do rozdzielacza równa się $2(l+\delta)$. Po odbiciu się od zwierciadeł, wiązki ponownie padają na rozdzielacz, w efekcie obie wiązki interferują ze sobą tworząc wiązkę wyjściową, która po przejściu przez komorę próbek jest rejestrowana przez detektor. Wielkością mierzona przez detektor jest tzw. interferogram, a więc intensywność $I(\delta)$ połączonych wiązek jako funkcja różnicy dróg optycznych (przesunięcia zwierciadła ruchomego) δ .

4. Metody badawcze

Jeżeli przed interferencją drogi obu części wiązki są równe $l = 0$, to spotykają się one w rozdzielaczu w zgodnej fazie i wzmacniają się, dając na detektorze maksymalny sygnał, niezależny od długości promieniowania. Natomiast w czasie przesuwania się zwierciadła ruchomego o $l/2$, droga drugiej części wiązki wydłuża się o optyczne opóźnienie l i w momencie spotkania na półprzepuszczalnym zwierciadle obie części wiązki są przesunięte w fazie względem siebie i interferencja fal o różnych częstościach jest zróżnicowana, a intensywność wiązki zostaje zmodulowana w sposób zmieniający się w czasie przesuwu zwierciadła.



Rysunek 24: Schemat interferometru Michelsona w spektrometrze FT – IR, gdzie: A – apertura wejściowa wiązki światła; Z – rozdzielacz wiązki; Z_1 – nieruchome zwierciadło; Z_2 , Z'_2 – skrajne położenia ruchomego zwierciadła; δ – odległość między skrajnymi położeniami ruchomego zwierciadła

Gdy optyczne opóźnienie l jest parzystą wielokrotnością długości fali,

4. Metody badawcze

wówczas następuje maksymalne wzmocnienie, gdy zaś jest wielokrotnością nieparzystą – następuje wygaszenie.

Widmo próbki przedstawia się najczęściej w postaci transmisji T w funkcji częstości ν co definiuje wzór:

$$T(\nu) = \frac{A_{pr}(\nu)}{A_0(\nu)}. \quad (24)$$

Do badań widm elektronowych użyłam w niniejszej pracy spektrometrów absorpcyjnych UV-Vis. Rejestracji widm dokonano przede wszystkim za pomocą spektrofotometru Lambda 19. Jest to spektrofotometr dwuwiazkowy, siatkowy, pracujący w zakresie od bliskiej podczerwieni do nadfioletu, tzn. od 3200 do 175 nm. Spektrometr wyposażony jest w dwa źródła promieniowania: wolframową lampę halogenową, pracującą w zakresie widzialnym i w bliskiej podczerwieni oraz lampę deuterową emitującą ciągle widmo w nadfiolecie. Detektorem w zakresie nadfioletu i światła widzialnego jest fotopowielacz. W zakresie UV-Vis spektrometr pracuje z rozdzielczością 0,05-5 nm, a w zakresie NIR 0,2-20 nm [81].

Absorpcja w zakresie podczerwieni była rejestrowana przy użyciu spektrometru fourierowskiego FT-IR Bruker Equinox 55 wyposażonego dodatkowo w mikroskop Bruker Hyperion 1000, pozwalający na pomiar widm odbiciowych oraz transmisyjnych w świetle spolaryzowanym od próbek o rozmiarach submilimetrycznych. Na wyposażeniu spektrometru znajdują się dwa źródła promieniowania: globar i lampa halogenowa z włóknem wolframowym, trzy rozdzielacze wiązki (kwarc, KBr i Mylar), oraz pięć detektorów (DTGS, DLaTGS, MCT i SiD), które pozwalają rejestrować widma w zakresie spektralnym od 30 cm^{-1} do 18000 cm^{-1} z maksymalną rozdzielczością $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Spektrometr wykorzystano do rejestracji widm absorpcyjnych w zakresie średniej podczerwieni dla wszystkich diad i molekuł referencyjnych rozproszonych w pastylce bromku potasu (KBr).

4.2. Spektroskopia fluorescencyjna

Fluorescencją nazywamy przejścia promieniste (emisję światła) z poziomu oscylacyjnego stanu wzbudzonego S_1 na dowolny poziom stanu podstawowego S_0 . Niektóre związki w bardzo krótkim czasie po zaabsorbowaniu energii świetlnej ($10^{-10} - 10^{-8}$ s) emitują światło. Zgodnie z regułą Stokesa długość fali promieniowania fluorescencyjnego jest większa od długości fali powodującej wzbudzenie. Wielkość przesunięcia stokesowskiego zależy od polaryzowalności ośrodka. Prawdopodobieństwo przejścia promienistego Q określone jest przez stałe szybkości przejścia promienistego $S_1 \rightarrow S_0$, konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$, przejścia do stanu trypletowego $S_1 \rightarrow T_1$ i zderzeń z sąsiadami. Gaszenie fluorescencji może być uwarunkowane zderzeniami międzycząsteczkowymi lub tworzeniem agregatów albo kompleksów wygaszacza i substancji fluoryzującej.

Metody fluorymetryczne są znacznie czulsze niż metody absorpcyjne. Wykorzystywane są one do wielu celów analitycznych m.in. do śledzenia procesów przekazywania energii, w badaniach konformacji molekuł, w badaniach kinetyki reakcji chemicznych oraz do identyfikacji i oznaczania małych ilości substancji. Pełna analiza spektralna substancji fluoryzującej wymaga znajomości widm absorpcji, wzbudzenia i emisji. Widmo fluorescencji jest spolaryzowane. Mierząc natężenia światła dla polaryzacji równoległej i prostopadłej do kierunku polaryzacji światła wzbudzającego otrzymuje się dwie wartości natężenia fluorescencji I_{row} i I_{prost} , które determinują stopień polaryzacji fluorescencji P i anizotropię fluorescencji r . Z teorii polaryzacji fluorescencji wynika, że jeśli absorpcyjne i emisyjne momenty dipolowe są równoległe podczas czasu życia stanu wzbudzonego, to P i r przyjmują największe graniczne wartości i równe są odpowiednio $P_0=1/2$ i $r_0=2/5$. Jeśli kąt pomiędzy absorpcyjnym i emisyjnym momentem dipolowym jest różny od zera, to P_0 i r_0 przyjmują wartości z przedziału

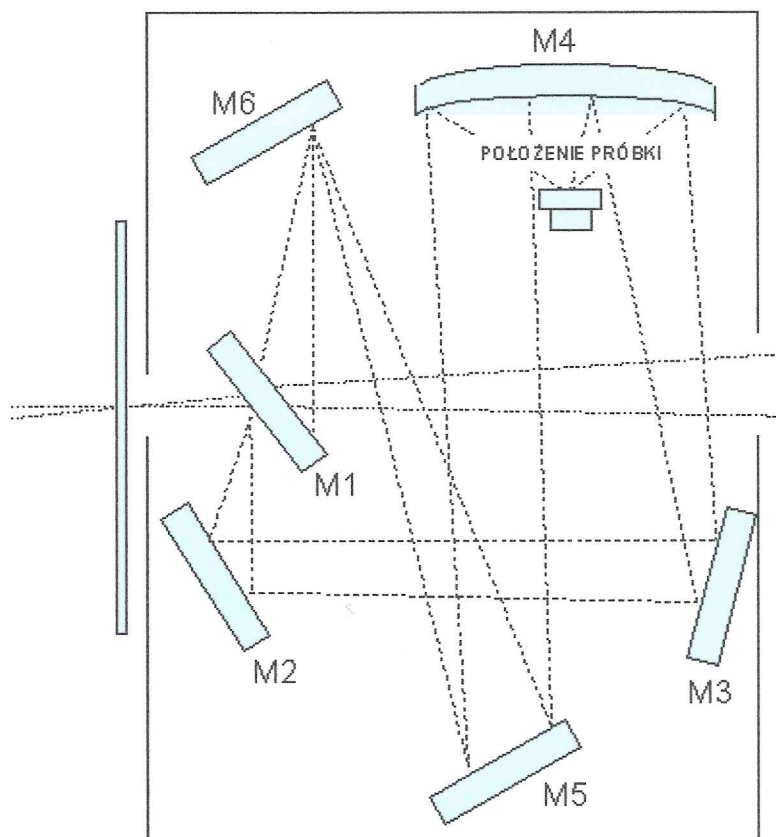
4. Metody badawcze

$$-1/3 < P_0 < 1/2 \text{ i } -1/5 < r_0 < 2/5.$$

Źródłem światła w spektrofлуorymetrach jest zazwyczaj lampa ksenonowa emitująca widmo ciągłe w zakresie od 200 do 900 nm. Wyodrębnienie z wiązki światła długości fali potrzebnej do wzbudzenia odbywa się za pomocą monochromatorów lub filtrów interferencyjnych. Następnie światło wzbudzające przechodzi przez kuwetę z badaną próbką. W standardowych spektrofлуorymetrach kąt między wiązką wzbudzającą a fluorescencyjną jest równy 90° . Pozwala to wyeliminować wpływ światła padającego. Wiązka fluorescencyjna z kuwety pada na drugi monochromator w celu analizy długości fali a następnie na światłoczuły detektor. Do swoich badań używałam spektrofлуorymetru Hitachi F4500 a widma były rejestrowane dla roztworów w chloroformie. Za pomocą spektrofлуorymetru można określić widma dwóch rodzajów: widma wzbudzenia (ekscytacyjne) czyli zależność natężenia fluorescencji od długości fali promieniowania wzbudzającego oraz widma emisyjne tzn. zależność natężenia fluorescencji od długości fali promieniowania emitowanego przy określonej stałej długości promieniowania wzbudzającego (zazwyczaj dla maksimum absorpcji).

4.3. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego

Do pomiarów odbicia dyfuzyjnego wykorzystano odpowiednią przystawkę, której schemat przedstawia poniższy rysunek. Składa się ona z czterech jednostronnych lusterek: M2, M3, M5, M6, jednego lustra dwustronnego M1, oraz asferycznego reflektora M4, którego zadaniem jest ogniskowanie promieniowania odbitego od próbki. Kąt ogniskowania reflektora jest równy około π steradianów, tak więc możliwe jest zogniskowanie około 50% dyfuzyjnie odbitej energii oraz zredukowanie składowej odbicia zwierciadlanego do poziomu mniejszego niż 5%.



Rysunek 25: Schemat przystawki do odbicia dyfuzyjnego.

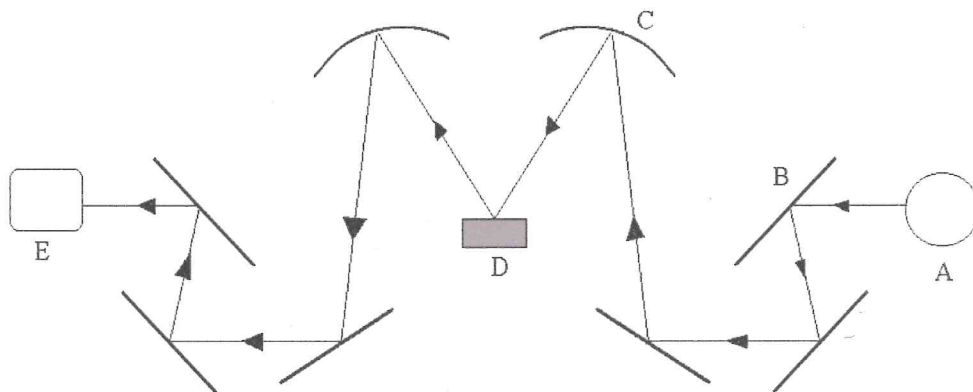
Przystawka ta jest częścią należącą do spektrometru fourierowskiego Perkin-Elmer FT-IR 1725 X pracującego w zakresie średniej oraz bliskiej podczerwieni tj. od 400 cm^{-1} do 7900 cm^{-1} . Źródłem promieniowania podczerwonego jest pręt Nersta, emitujący promieniowanie o spektralnym rozkładzie intensywności zbliżonym do promieniowania ciała doskonale czarnego. Jako układ detekcyjny zastosowany jest w spektrometrze detektor piroelektryczny zbudowany z kryształu TGS (siarczan trójklicyny). Najlepsza rozdzielczość, z jaką można rejestrować widma, wynosi 2 cm^{-1} .

4.4. Spektroskopia odbicia-absorpcji

Podstawy fizyczne tej techniki zostały opisane w rozdziale 2.

Rejestracji widm odbicia-absorpcji dokonywano spektrometrem FT-IR Equinox 55 firmy Bruker. Jest to spektrometr furierowski, pracujący w zakresie od 30 do 7000 cm^{-1} , a jego maksymalna rozdzielczość wynosi 0,5 cm^{-1} . Źródłem promieniowania podczerwonego jest globar. Spektrometr jest wyposażony w detektory piroelektryczne. Detektorem w zakresie średniej podczerwieni jest DLATGS (pochodne zdeuterowanego siarczanu trójglicyny).

Rejestrację widma odbicia-absorpcji dla kąta padania wiązki promieniowania 80° w świetle spolaryzowanym i niespolaryzowanym, umożliwiło użycie odpowiedniej przystawki firmy Bruker, której schemat przedstawiono na poniższym rysunku 26. Światło liniowo spolaryzowane wytworzono używając polaryzatora siatkowego firmy Perkin-Elmer. Elementem spełniającym funkcję polaryzatora jest złota siatka naparowana na płytce z bromku srebra.



Rysunek 26: Schemat optyczny przystawki używanej do pomiaru warstw Langmuira – Blodgett, gdzie A – źródło promieniowania IR, B – zwierciadło płaskie, C – zwierciadło wklęsłe, D – próbka, E – detektor.

4.5. Spektroskopia rozpraszania Ramana

Rozproszenia Ramana jest jednym z wielu przykładów zjawisk przewidywanych przez teoretyków wcześniej, zanim zostały odkryte doświadczalnie. W 1923 r. Smekal [82] zwrócił uwagę, że w promieniowaniu rozproszonym powinny się pojawić obok fotonów o częstości promieniowania padającego ν_0 , fotony o częstościach $\nu \pm \nu_0$. Teoretycy z niecierpliwością oczekiwali doświadczalnego potwierdzenia swych przewidywań. W 1928 r. pojawiają się pierwsze prace doświadczalne hinduskiego fizyka Ch. V. Ramana [83] dotyczące rozproszenia światła w cieczy (benzenie) oraz prace fizyków radzieckich G. S. Landsberga i L. I. Mandelsztama [84] dotyczące rozproszenia w kryształach kwarcu.

Mechanizm rozpraszania ramanowskiego jest następujący: padające promieniowanie elektromagnetyczne indukuje w cząsteczce moment dipolowy

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}, \quad (25)$$

gdzie α jest polaryzowalnością cząsteczki, czyli miarą zdolności do deformacji rozkładu jej ładunków w polu elektromagnetycznym lub elektrycznym. Polaryzowalność jest tym większa, im słabiej związane są elektrony zewnętrznych powłok z jądrami atomów. W czasie drgania cząsteczki, powodującego periodyczne zmiany jej struktury, zmienia się również polaryzowalność. Jest więc ona funkcją współrzędnych q opisujących drganie cząsteczki: $\alpha = \alpha(q)$. Periodycznym zmianom współrzędnych q odpowiadają periodyczne zmiany polaryzowalności. Promieniowanie elektromagnetyczne E też zmienia się periodycznie: $E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$, a więc moment dipolowy μ_i indukowany w cząsteczce przez falę elektromagnetyczną wynosi:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_0 t. \quad (26)$$

Stosując znany wzór trygonometryczny na iloczyn cosinusów otrzymamy:

4. Metody badawcze

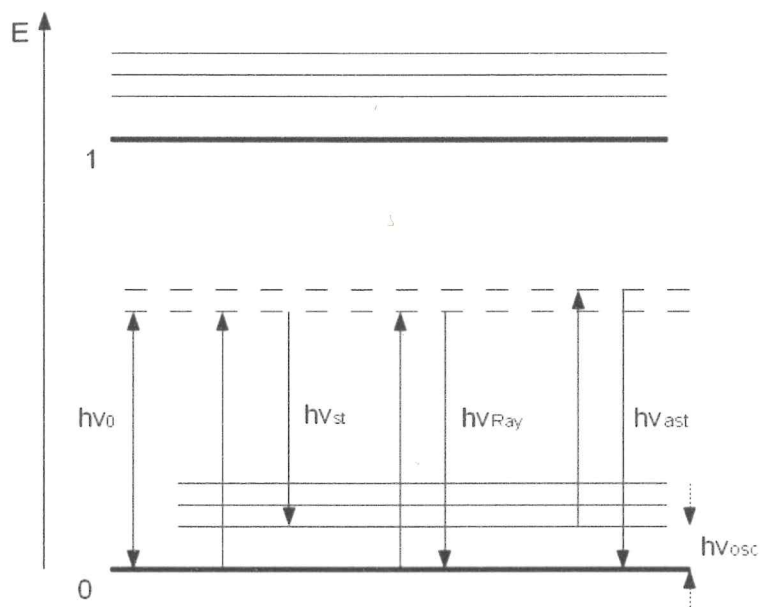
$$\mu_i = \frac{1}{2} \alpha_0 E_0 [\cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t + \cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t]. \quad (27)$$

Drgający indukowany moment dipolowy ma więc składowe $\nu_0 - \nu$ i $\nu_0 + \nu$. Warunkiem pojawienia się oscylacyjnego pasma ramanowskiego jest zmiana polaryzowalności cząsteczki w czasie drgania normalnego w taki sposób, że nie ma ona ekstremum w położeniu równowagi (czyli że pochodna polaryzowalności po współrzędnej normalnej nie jest zerowa w położeniu równowagi). Pasma jest tym silniejsze, im większe są zmiany polaryzowalności podczas drgania.

Zwykle rozproszenie ramanowskie jest wywołane oddziaływaniem cząsteczki i fotonu promieniowania z zakresu widzialnego, którego energia jest mniejsza od różnicy energii poziomów elektronowych cząsteczki: pierwszego poziomu wzbudzonego i poziomu podstawowego. W przypadku gdy wzbudzenie cząsteczki powoduje przejście między poziomami oscylacyjnymi, podstawowego i wzbudzonego poziomu elektronowego, następuje sprzężenie między przejściem elektronowym i oscylacyjnym. Takie zjawisko nosi nazwę rezonansowego efektu Ramana. Interpretacja fizyczna obu efektów jest taka sama, lecz intensywność rozproszonego promieniowania jest wielokrotnie większa w przypadku efektu rezonansowego [85, 86].

Mechanizm rozproszenia zachodzącego podczas oświetlenia zbioru jednakowych cząsteczek światłem monochromatycznym przedstawiono na poniższym rysunku. Zaznaczono na nim dwa poziomy elektronowe cząsteczki, poziom podstawowy (0) i pierwszy wzbudzony (1), wyższe wzbudzone poziomy oscylacyjne oraz, linią przerywaną, dwa poziomy wirtualne.

Jednym z możliwych drgań własnych cząsteczki jest drganie o częstotliwości ν_{osc} . Energia potrzebna do wzbudzenia tego drgania wynosi $\frac{h\nu_{osc}}{2\pi}$.



Rysunek 27: Schemat mechanizmu rozproszenia zachodzącego podczas oświetlenia próbki światłem monochromatycznym.

Zgodnie z rozkładem Boltzmanna większość cząsteczek w temperaturze pokojowej znajduje się na poziomie podstawowym. Jeżeli wzbudzimy zbiór jednakowych cząsteczek światłem monochromatycznym o energii $\frac{h\nu}{2\pi}$, to zaobserwujemy widmo składające się z trzech pasm. Gdy po rozproszeniu promieniowania cząsteczka pozostaje w tym samym stanie energetycznym, mamy do czynienia z rozproszeniem bez zmiany długości fali, któremu odpowiada linia o ν_0 , jest to tzw. linia rayleighowska. Zdarza się jednak, że cząsteczka po rozproszeniu znajdzie się na wyższym poziomie rotacyjnym lub oscylacyjnym i rozproszony foton ma częstość zmniejszoną o różnicę energii rotacyjnych lub oscylacyjnych poziomów energetycznych. Takiemu rozproszeniu odpowiada linia $\nu_0 - \nu$, zwana linią stokesowską. Jeżeli przed rozproszeniem cząsteczka znajdowała się we wzbudzonym stanie rotacyjnym lub oscylacyjnym, to możliwe jest, że po

rozproszeniu znajdzie się w stanie podstawowym. Rozproszony foton zwiększy swą częstość o różnicę energii $h\nu$ rotacyjnych lub oscylacyjnych poziomów energetycznych. Takiemu rozproszeniu odpowiada linia $\nu_0 + \nu$, zwana linią antystokesowską [87].

Każdy układ molekularny daje charakterystyczne dla siebie widmo ramanowskie, zależne od jego budowy. Analiza widm ramanowskich umożliwia nie tylko identyfikację poszczególnych cząsteczek, ale przede wszystkim dostarcza bardzo wielu cennych informacji o ich strukturze. Pozwala to na zidentyfikowanie w cząsteczkach określonych ugrupowań atomów, rodzajów wiązań międzyatomowych, czy międzycząsteczkowych, określenie struktury geometrycznej i przeprowadzenia pełnej analizy drgań cząsteczek czy złożonych układów molekularnych. Metoda ramanowskiego rozpraszania światła może być wykorzystywana do badań materiałów w różnych stanach skupienia, w związku z tym znalazła ona szerokie zastosowanie nie tylko w badaniach podstawowych w takich dyscyplinach jak: fizyka, chemia, biologia, inżynieria materiałowa, ale również w wielu gałęziach przemysłu.

Rejestracji widm rozpraszania ramanowskiego dokonano na ramanowskim spektrometrze dyspersyjnym LabRam HR800 HORIBA Jobin Yvon wyposażonym w laser He-Ne ($\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$) oraz w przestrajany laser argonowy Stabilite 2017 pozwalający na uzyskanie widm Ramana przy użyciu linii wzbudzających z zakresu 454 – 514 nm. Spektrometr wykorzystano do rejestracji widm rozpraszania Ramana badanych układów molekularnych, a we wszystkich przypadkach używano zarówno promieniowanie lasera He-Ne, jak i lasera argonowego, a moc na próbce została zredukowana do poziomu poniżej 1 mW w celu uniknięcia uszkodzeń próbki. W szczególnych przypadkach, by zredukować fluorescencję użyto spektrometru fourierowskiego Bruker IFS 66 FRA 106 i promieniowania wzbudzającego z lasera neodymowego o długości fali $\lambda_{\text{exc}} = 1.064 \mu\text{m}$.

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

Badania doświadczalne nie wystarczają do wytłumaczenia szeregu zjawisk dotyczących cząsteczek, a w szczególności do opisu ich oddziaływania z promieniowaniem. Już od połowy lat dwudziestych XX wieku próbowano teoretycznie opisać układy wieloelektronowe. Kiedy zastosowano mechanikę kwantową do analizy układów własności układów molekularnych, powstała chemia kwantowa. Obecnie metody chemii kwantowej stosowane są do wyznaczenia wielu własności cząsteczek, takich jak: ich energii, momentów dipolowych i kwadrupulowych, częstości oscylacji, reaktywności. Rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej jest ściśle związany z postępem techniki obliczeń numerycznych i technik komputerowych.

Metody chemii kwantowej można podzielić na dwie grupy:

1. Metody półempiryczne (*semi – empirical*).

W metodach półempirycznych część informacji (przede wszystkim całki dwuelektronowe) jest przybliżona lub zaniechana. W celu wyrównania tych strat związanych z informacją, stosuje się szereg parametrów które dopasowuje się tak, aby wyniki obliczeń jak najlepiej zgadzały się z doświadczeniem. Do tego celu wykorzystuje się na przykład takie wielkości otrzymane drogą eksperymentalną jak: potencjały jonizacji, powinowactwa elektronowe, długości wiązań chemicznych. Obliczenia półempiryczne są dużo szybsze i tańsze niż obliczenia metodami *ab initio*. Jednakże ich wyniki mogą być błędne, jeśli obliczana cząsteczka nie jest dość podobna do tych, które były użyte do parametryzacji

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

metody. Metody półempiryczne stosuje się do dużych układów molekularnych (liczących kilkadziesiąt atomów), albo układów zawierających kilka ciężkich atomów.

Do metod półempirycznych należą: CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameterized Model number 3) i inne.

2. Metody pierwszych zasad – *ab initio*.

Bardziej wiarygodne wyniki, bliższe wielkościom eksperymentalnym, dają metody nieempiryczne. Do najczęściej stosowanych należy metoda DFT (Density Functional Theory – metoda funkcjonału gęstości).

Obliczenia konieczne dla niniejszej pracy były przeprowadzone za pomocą metod: DFT, AM1, PM3. Były one wykonane w następujących bazach: 6-31G(d,p); 6-31++G(d,p). W metodzie funkcyjałów gęstości DFT (TDDFT) zastosowano funkcyjała B3LYP. W obliczeniach wykorzystywano standardowe pakiety: GAUSSIAN'98 [88], GAUSSIAN'03 [89]. Autorka niniejszej rozprawy dziękuje drowi Bolesławowi Barszczowi za jego wkład w pracę.

5.1. Metoda Hartree-Focka. Bazy obliczeniowe

Współczesna chemia kwantowa dysponuje zaawansowanymi metodami niekiedy lepszymi niż metoda Hartree-Focka (HF). Metoda ma pewne ograniczenia, np. nie uwzględnia korelacji elektronowych, a stąd wynika słaba zgodność obliczeń teoretycznych z eksperymentem. Jednak mimo swych nieodstatków, metoda Hartree-Focka jest bazą na której tworzone są modyfikacje służące do badania szczególnych efektów; nas interesuje przede wszystkim rozkład ładunków i transfer

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

wzbudzenia w układach molekularnych.

Metoda Hartree-Focka jest to metoda wariacyjna z funkcją próbną w postaci wyznacznika Slatera. W metodzie HF szukamy więc w zbiorze wyznaczników Slatera takiego wyznacznika Ψ_{HF} , który daje najmniejszą wartość średnią hamiltonianu. W tym przypadku przedmiotem wariacji są spinorbitale, tzn. ich postać matematyczna. Zmniejszamy średnią wartość hamiltonianu przez zmianę kształtu spinorbitali lub orbitali. W rezultacie, w wyniku takiej operacji to co otrzymamy jako wyznacznik zapewniający minimum wartości średniej hamiltonianu, jest funkcją HF. Funkcja HF jest przybliżeniem do funkcji spełniającej równanie Schrödingera $H\Psi = E\Psi$. Druga metoda, to ogólna metoda HF (GHF – General HF), jest to funkcja zespolona zależna od funkcji spinowych α i β . W podręcznikach chemii kwantowej wyprowadzoną metodę GHF podaje się zwykle pod nazwą nieograniczonej metody HF (UHF, Unrestricted HF). W UHF zakładamy, że składowe orbitale są rzeczywiste i nie ma mierzonych funkcji spinowych α i β , tzn. używa się orbitali rzeczywistych i różnych dla wszystkich spinorbitali.

Równanie HF dla pojedynczego spinorbitalu:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad (28)$$

w którym operator Focka \hat{F} ma postać:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1), \quad (29)$$

gdzie: $\hat{h}(1)$ jest operatorem jednoelektrodowym energii kinetycznej elektronu oraz przyciągania elektron-jądro, $\hat{J}(1)$ jest to operator kulombowski i $\hat{K}(1)$ jest operatorem wymiennym. Dwa człony $\hat{J}(1)$ i $\hat{K}(1)$ związane są z energią potencjalną oddziaływania elektronu 1 z wszystkimi elektronami układu.

Równanie Focka nie jest równaniem własnym, lecz równaniem

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

pseudowłasnym dla orbitali, ponieważ operator Focka zależy od rozwiązań równania. Z tym problemem radzimy sobie stosując technikę iteracyjną. Metodę tę nazywamy metodą pola samouzgodnionego (Self – Consistent Field oznaczane jako SCF). Na początku zakładamy iteracje zerowe, czyli tworzymy wstępną postać orbitali molekularnych, orbitale te następnie wstawiamy do operatora Focka; rozwiązujemy równanie własne z takim operatorem i uzyskujemy orbitale molekularne pierwszej iteracji. Proces ten powtarzamy aż do osiągnięcia sytuacji, w której kolejne iteracje nie zmieniają orbitali, czyli do samouzgodnienia orbitali, co prowadzi do rozwiązania równań Focka.

Trzeba wykazać pewną ostrożność, gdyż w chemii kwantowej nazwy „orbital” używa się w podwójnym sensie. W pierwszym znaczeniu są to orbitale pola średniego dla atomów, a w drugim znaczeniu są to funkcje zlokalizowane w przestrzeni w pobliżu pewnego centrum.

Dążymy do skonstruowania odpowiedniej funkcji falowej molekuly. Zwykle konstruuje się ją z orbitali atomowych, przyjmując, że tworzą one skończony zbiór orbitali atomowych, jest to tzw. baza obliczeniowa. Dobór odpowiedniej bazy obliczeniowej ma istotne znaczenie, gdyż od tego wyboru zależy wynik obliczeń.

5.2. Podstawy teorii funkcjonałów gęstości (DFT)

Celem metody DFT jest obliczenie gęstości elektronowej i energii bez użycia jakiegokolwiek koncepcji funkcji falowej czy orbitali. Dlaczego to jest ważne? Obliczenia wykonywane metodą DFT są tanie, koszt jest porównywalny z metodą Hartree-Focka. W związku z tym przy tej samej mocy obliczeniowej można sięgnąć do dużych molekuł.

W teorii funkcjonału gęstości (DFT) wychodzimy z przybliżenia Born-Oppenheimera, które pozwala nam rozpatrywać stany elektronowe przy ustalonych

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

położeniach jąder. Podstawową wielkością w teorii DFT jest gęstość elektronowa zdefiniowana następująco:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\Psi(\vec{r}, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2. \quad (30)$$

Wielkość ρ powstaje przez scałkowanie $|\Psi|^2$ po współrzędnych (przestrzennych i spinowych) wszystkich elektronów z wyjątkiem jednego (w naszym przypadku elektronu numer 1 o współrzędnych \vec{r}, σ_1), przy czym sumujemy również po jego współrzędnej spinowej (σ_1). W wyniku tego zabiegu otrzymujemy funkcję położenia elektronu numer 1 w przestrzeni trójwymiarowej: $\rho(\vec{r})$. Ponieważ funkcja Ψ jest antysymetryczna względem zmiany współrzędnych dowolnych dwóch elektronów, wobec tego $|\Psi|^2$ jest symetryczna względem zmiany dowolnych dwóch elektronów, więc ρ jest niezależne od wyboru numeru tego elektronu, po którego współrzędnych całkujemy. Według definicji ρ jest więc rozciągającą się w przestrzeni chmurą N elektronów, dlatego całka po całej trójwymiarowej przestrzeni równa się N .

Metoda DFT oparta jest na twierdzeniach Hohenberga-Kohna: [90]

1. Gęstość elektronowa stanu podstawowego $\rho_0(\vec{r})$ i funkcja falowa stanu podstawowego Ψ_0 mogą być używane alternatywnie jako pełne opisy właściwości stanu podstawowego.
2. Istnieje pewien funkcjonal gęstości ρ , oznaczmy go przez $E_v^{\text{HK}}[\rho]$, taki, że dla zadanej całkowitej liczby elektronów (całka z ρ równa się N) spełniona jest następująca zasada wariacyjna: $E_v^{\text{HK}}[\rho] \geq E_v^{\text{HK}}[\rho_0] = E_0$, gdzie ρ_0 jest (idealną) gęstością elektronową dla stanu podstawowego o energii E_0 .

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

Oznacza to, że energia E_0 stanowi minimalną wartość pewnego nieznanego funkcjonału. Ta minimalna wartość powstaje tylko dla gęstości ρ równej gęstości idealnej ρ_0 dla stanu podstawowego.

Kształt matematyczny funkcjonału w metodzie DFT, uzyskujemy z konstrukcji matematycznej Kohna-Shama nie oddziałujących elektronów [91]. Fikcyjny układ Kohna-Shama N elektronów, w ogóle ze sobą nie oddziałujących, poddanych jednak, zamiast polu jąder, jakiemuś potencjałowi zewnętrznemu $v_0(r)$, tak dobrze (trafnie) dobranemu, że gęstość ρ nie zmieniła się w porównaniu z gęstością odpowiadającą stanowi podstawowemu układu. Gęstość jest taka jak w układzie prawdziwym.

Równanie Kohna-Shama w metodzie DFT rozwiązuje się metodą iteracyjną SCF (metoda pola samouzgodnionego) używając liniowej kombinacji orbitali molekularnych LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

W wyrażeniu na całkowitą energię powinna być energia kinetyczna elektronów i energia potencjalna oddziaływania elektronów z jądrami i ze sobą.

Nie ma konkretnego wzoru na energię wymiennie-korelacyjną, z tego powodu musimy korzystać z różnego rodzaju przybliżeń i funkcjonałów energii uwzględniających różne efekty. Wybrane przybliżenia zostaną opisane w poniższym paragrafie.

5.3. Metoda TD DFT

Metoda TD DFT [49-104] (ang. Time-Dependent Density Functional Theory) umożliwia badanie własności cząsteczek w stanie wzbudzonym elektronowo. Główne założenia tej metody są takie same jak w metodzie DFT. Dla DFT w stanie stacjonarnym zewnętrzny potencjał dla ruchu elektronów (potencjał

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

jąder atomowych lub/i zewnętrzny potencjał elektrostatyczny) jest niezależny od czasu. Metoda TD DFT jest rozszerzeniem metody DFT na stany ze zmiennym w czasie potencjałem zewnętrznym (np. sinusoidalnie zmiennym, pochodzącym od fali elektromagnetycznej). Dla dowolnego układu oddziaływujących kwantowo cząsteczek, poddanemu zadanemu potencjałowi zależnemu od czasu, wszystkie fizyczne obserwable są jednoznacznie określone przez znajomość gęstości zależnej od czasu i stanu układu w dowolnej, pojedynczej chwili czasu [104].

Ta jednoznaczna relacja pozwala utworzyć schemat obliczeń, w którym wpływ oddziaływań cząsteczka-cząsteczka jest reprezentowany przez zależny od gęstości potencjał jednocząsteczkowy, tak że ewolucja czasowa oddziaływającego układu może być badana poprzez rozwiązywanie zależnego od czasu jednocząsteczkowego problemu. Dodatkowe uproszczenia są uzyskane z „warunków odpowiedzi liniowej” (ang. linear response regime) [105]. Podobnie jak w stacjonarnym DFT głównym zadaniem TD DFT jest znalezienie odpowiedniego przybliżenia dla korelacyjno-wymiennej części efektywnego jednocząsteczkowego potencjału.

5.4. Funkcjonał B3LYP

Opracowano wiele metod z rodziny DFT, które różnią się między sobą wyrażeniami na człon korelacyjno-wymienny. Obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod jest metoda w skrócie nazywana B3LYP. Przybliżenie to należy do przybliżeń hybrydowych. Człon wymienny został zaproponowany przez Becke [106], a funkcyjna korelacyjny przez Lee, Yanga i Parra (w skrócie LYP)[107].

Przybliżenie B3LYP daje bardzo dobre wyniki, szczególnie jeśli chodzi o obliczenia widm oscylacyjnych. Wyraz na energię wymiennie-korelacyjną

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

wprowadzono w sposób empiryczny. Przybliżenie hybrydowe B3LYP jest zbudowane z kilku potencjałów tak, aby wyniki były najbardziej zgodne z doświadczeniami.

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP}, \quad (31)$$

gdzie, E_{xc}^{LSDA} - energia wymiennie-korelacyjna w przybliżeniu LSDA;

E_x^{HF} - energia wymienna HF;

E_x^{LSDA} - energia wymienna w przybliżeniu LSDA;

E_x^{B88} - energia wymienna Becke'go, z poprawkami gradientowymi z roku 1988;

E_c^{LYP} - człon korelacyjny Lee-Yanga-Parra;

a_0, a_x, a_c - współrzędne wagowe.

Metoda DFT jest stosowana do obliczeń właściwości cząsteczek, zawierających do nawet do kilkuset atomów. Należy jednak zwrócić uwagę, że metoda DFT nie sprawdza się w przypadku obliczeń dla układów, gdzie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, nie można bowiem przy jej pomocy odtworzyć energii dyspersyjnej. Obecnie opracowywane są uzupełnienia metody, które mają usunąć ten mankament.

5.5. Bazy funkcyjne

Funkcje bazy stanowią matematyczny opis orbitali atomów układu. W obliczeniach kwantowo-mechanicznych stosowane są bazy funkcyjne różnych typów. Najmniejsza baza tzw. minimalna składa się tylko z orbitali, które są obsadzone w stanach podstawowych atomów. Zawiera ona najmniejszą możliwą

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

liczbę funkcji bazy (funkcji Gaussa, lub ich liniowych kombinacji dla każdego atomu); rozmiar wyjściowych „orbitali atomowych” jest stały. Przykładem jest baza STO-3G zawierająca minimalną liczbę funkcji, konieczną do opisu każdego atomu [108, 109]. Taką bazę na ogół stosuje się do bardzo dużych układów, a uzyskane wyniki mają charakter jakościowy.

Bazy z rozszczepionymi funkcjami walencyjnymi (*split valence*) 3-21G, 6-31G, 6-311G, w których oprócz orbitali obsadzonych w stanach podstawowych uwzględnia się orbitale o wyższych głównych liczbach kwantowych, pozwalają na zmianę rozmiaru orbitali [110,111]. Bazy ulepszone poprzez uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych na atomach drugiego i wyższych okresów umożliwiają zmiany kształtu orbitali i mogą być stosowane dla układów o średniej wielkości [112-114]. Bazy polaryzacyjne otrzymuje się poprzez uwzględnienie w bazie funkcji o wyższym momencie magnetycznym niż wymagany jest dla atomu w stanie podstawowym; np. uwzględnienie orbitala *d* dla atomu węgla. Przykładami bazy tego rodzaju jest baza 6-31G(d), z orbitalami typu *d* na ciężkich atomach, oraz baza 6-31G(d,p), w której dodatkowo uwzględnione są orbitale typu *p* na atomach wodoru.

W przypadku obliczeń prowadzonych dla układów, gdzie elektrony znajdują się dość daleko od jądra, np. dla cząsteczek z wolną parą elektronową, anionów, układów z wiązaniem wodorowym i układów o znacznym ładunku ujemnym, stanów wzbudzonych cząsteczek, układów o niskich potencjałach jonizacji, do opisu bezwzględnych kwasowości itd., wprowadza się dodatkowo funkcje dyfuzyjne [115-117]. Uwzględnienie tych funkcji powoduje, że orbital może zajmować większy obszar w przestrzeni. Przykładami baz dyfuzyjnych są: 6-31G+G(d), gdzie funkcja dyfuzyjna jest dodawana dla atomów ciężkich i baza 6-31++G(d), gdzie funkcja dyfuzyjna jest dodawana dla atomów wodoru.

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

Bazy korelacyjne to bazy przeznaczone specjalnie do obliczeń korelacji elektronowej; mogą być również poszerzane o funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne; ze względu na konieczność uwzględnienia dużej liczby funkcji, szybko rosnącej z liczbą elektronów, w układzie funkcje te używane są do obliczeń małych układów. Przykładem jest baza 6-311++G(3df,3pd).

Duże rozszerzone bazy funkcyjne są stosowane przeważnie do obliczeń parametrów małych cząsteczek [118, 119], a takie obliczenia muszą być prowadzone na komputerach o dużej mocy obliczeniowej. Jakość uzyskiwanych rezultatów na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych wciąż rośnie, co przyczynia się do wyjaśniania coraz większej ilości wyników badań eksperymentalnych. Ukazało się i wciąż ukazuje wiele publikacji przeglądowych podejmujących problem wyboru funkcji bazy [120, 121].

5.6. Optymalizacja energii

Optymalizację położenia jąder nazywamy optymalizacją geometrii molekuly. Przy takiej optymalizacji należy praktycznie od początku powtarzać dla każdej geometrii jąder wszystkie obliczenia. Dochodzi jeszcze jeden istotny szczegół. Otóż, orbitale atomowe są zwykle scentrowane na jądrach. Gdy ruszamy jądra, pojawia się pytanie, czy jądro powinno „ciągnąć za sobą” swoje orbitale atomowe, czy nie? Jeśli nie, to „zsuniecie się” orbitali z jąder spowoduje znaczne podwyższenie energii, niezależnie od optymalizacji geometrii. Jeśli tak, to stosując inną bazę orbitali atomowych do każdej geometrii (tzn. inne scentrowanie orbitali oprócz jednakowej translacji wszystkich jest inną bazą), a więc za każdym razem szukamy rozwiązania w nieco innej przestrzeni (rozpiętej przez inną bazę). Ważne jest proces rozwinięcia na układ zupełny funkcji, które tworzą układ zupełny. Drugie, ważne założenie podczas obliczeń, to możliwość dowolnego scentrowania.

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

W praktycznych obliczeniach zawsze układ zupełny trzeba ograniczyć do skończonej liczby funkcji rozwinięcia, wówczas otrzymamy układ niezupełny. Obliczenia wykonujemy dla molekuly izolowanej. Zaniedbujemy wszystkie oddziaływania z otoczeniem, które mają znaczny wpływ na konformację molekuly.

5.7. Metodyka obliczeń

Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, w obliczeniach w tej pracy korzystano z różnych metod chemii kwantowej i z kilku baz funkcyjnych. W ten sposób usiłowano wyeliminować przypadkowe wyniki, związane z zastosowaniem jednej metody lub bazy funkcyjnej. Na przykład wiadomo jest, że metoda TD DFT prowadzi do nieco zaniżonych wartości energii stanów CT [122]. Wszystkie te obliczenia przeprowadził dr Bolesław Barszcz.

Następnym krokiem jest optymalizacja struktur w stanach: podstawowym i wzbudzonym elektronowo. Poszukiwania minimów energii wykonywano, przyjmując w obliczeniach jako początkowe kilkadziesiąt geometrii zróżnicowanych ze względu na wartości długości wiązań i kątów cząsteczek. Wszystkim opisywanym w poniższej pracy formom odpowiadają lokalne minima energii, charakteryzowane przez komplet rzeczywistych i dodatnich częstości drgań, co oznacza, że mamy do czynienia z realnymi minimami energii (uwaga ta dotyczy zarówno obliczeń w stanie podstawowym jak i wzbudzonym).

Detale dotyczące optymalizacji geometrii badanych układów molekularnych są następujące:

- Optymalizacja geometrii wszystkich cząsteczek w stanie podstawowym została przeprowadzona przy pomocy metod HF i DFT/B3LYP w bazie 6-31G(d,p).

5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych

- Optymalizacja geometrii wszystkich cząsteczek w stanie wzbudzony została
- przeprowadzona przy pomocy metod TD DFT/B3LYP w bazie 6-31G(d,p).

6. Charakteryzacja materiałów. Dyskusja uzyskanych wyników.

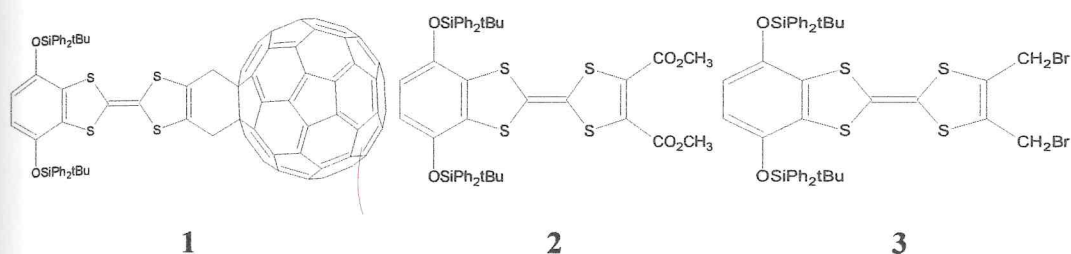
Celem badań przedstawionych w tym rozdziale jest analiza i dyskusja właściwości spektroskopowych diad i molekuł referencyjnych w szerokim zakresie spektralnym ($200\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$). Szczególnie informatywne było określenie zmian w strukturze elektronowej i oscylacyjnej diad przed i po ich uformowaniu. Uzyskane wyniki pozwoliły na analizę rozkładu ładunku badanych układów molekularnych przed i po wzbudzeniu światłem. Istotą mojej pracy było znalezienie korelacji między strukturą diad fuleren-donor a ich właściwościami spektralnymi, oraz zbadanie transferu energii w badanych adduktach.

Rozdział ten składa się z kilku podrozdziałów, w których poruszono następujące zagadnienia: widma elektronowe i oscylacyjne układów molekularnych fuleren-chromofor organiczny, takich jak: TTF- C_{60} , PDI- C_{60} , PDI-TTF, 1T- C_{60} , 2T- C_{60} , 3T- C_{60} , EDOT- C_{60} , HXT- C_{60} , $(Fe-TPP)_2O-C_{60}$, $(Fe-TPP)_2O-C_{70}$, $(Mn-TNP)_2-C_{60}$, $(Mn-TNP)_2-C_{70}$. W rozdziale tym dyskutowano również widma elektronowe i fluorescencyjne warstw Langmuira-Blodgett układów TTF- C_{60} , PDI- C_{60} , PDI-TTF, oraz określono ułożenie wybranych molekuł TTF- C_{60} , PDI- C_{60} , PDI-TTF na podłożach stałych.

6.1. Właściwości spektralne w ciele stałym.

6.1.1. TTF- C_{60}

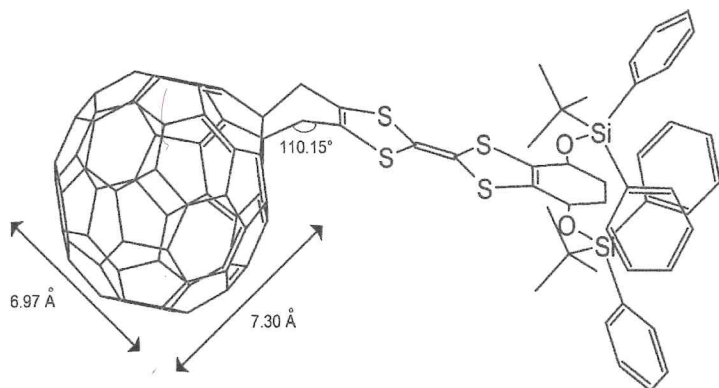
Do badań wybrano diadę zbudowaną z fulerenu i zmodyfikowanego tetratiafulwalenu (TTF) (1) przedstawioną na rysunku 22, oraz zmodyfikowane molekuly TTF (2) i (3) służące jako referencje.



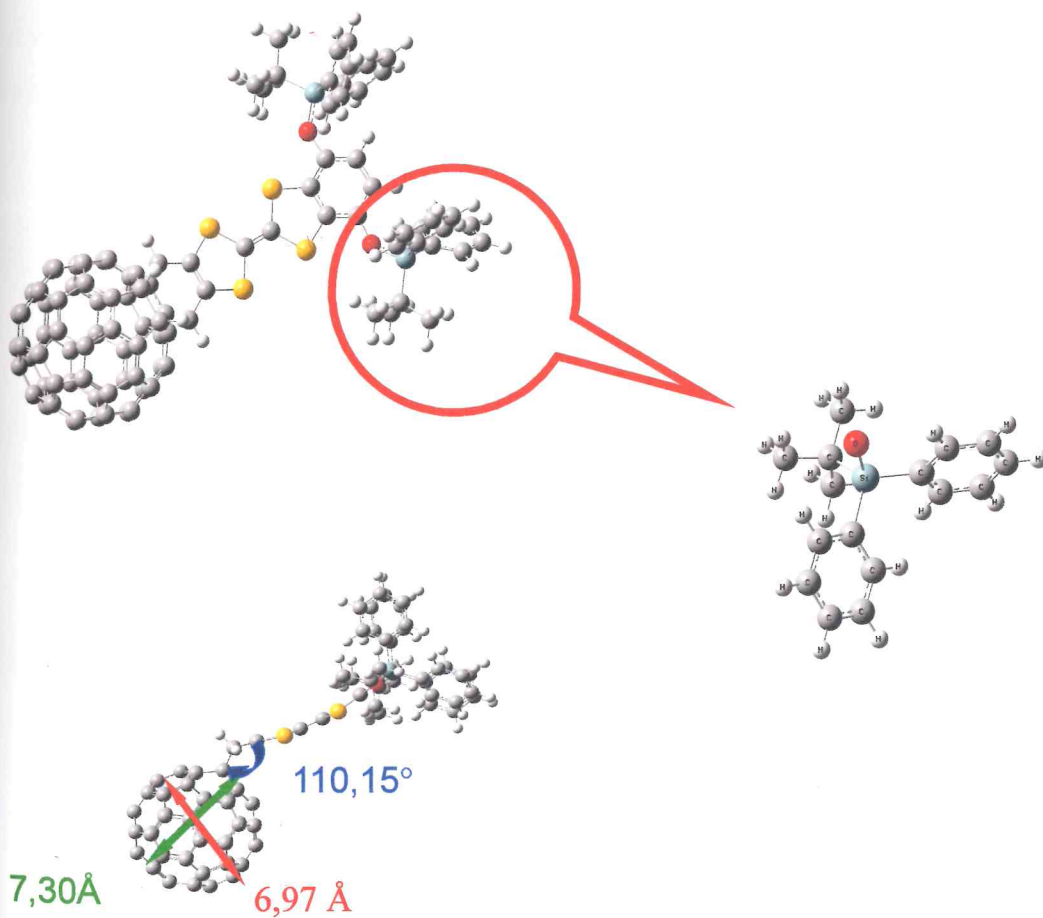
Rysunek 22: Wzory strukturalne diady TTF- C_{60} , (1) i molekuł referencyjnych: bismetoksykarbonyl TTF (2) i bisbromometyl TTF (3).

Pierwszym krokiem było uzyskanie informacji o geometrii diady i jej strukturze elektronowej, które otrzymałam z obliczeń *ab initio*. Nasze obliczenia rozpoczęliśmy od analizy możliwych konformacji i optymalizacji struktury grupy OSiPh₂tBu i molekuł referencyjnych. Następnie zoptymalizowane molekuły użyliśmy do modelowania geometrii diady. Geometrię diad optymalizowano przy użyciu metody B3LYP. Metoda ta oparta na teorii funkcjonału gęstości elektronowej DFT, dzieli energię elektronową na cztery niezależnie obliczone składniki: energię kinetyczną wynikającą z ruchu elektronów, energię potencjalną wynikającą z przyciągania elektron-jądro i odpychania elektron-elektron, energię odpychania elektronowego, opisywaną jako samooddziałujące odpychanie kulombowskie, energię korelacji zawierającą pozostałe oddziaływania elektron-elektron.

Po zoptymalizowaniu układu fuleren-chromofor organiczny, okazało się, że kształt cząsteczki fulerenu jest minimalnie zdeformowany, tzn. cząsteczka C_{60} straciła wysoką symetrię charakterystyczną dla swobodnej cząsteczki C_{60} . Oprócz tego zauważono, że rdzeń chromofora (zmodyfikowana cząsteczka TTF) tworzy z łącznikiem kąt $110,15^\circ$ a podstawniki aromatyczne mają płaszczyzny pierścienia poza płaszczyzną TTF; ilustrują to rysunki 23 i 24.

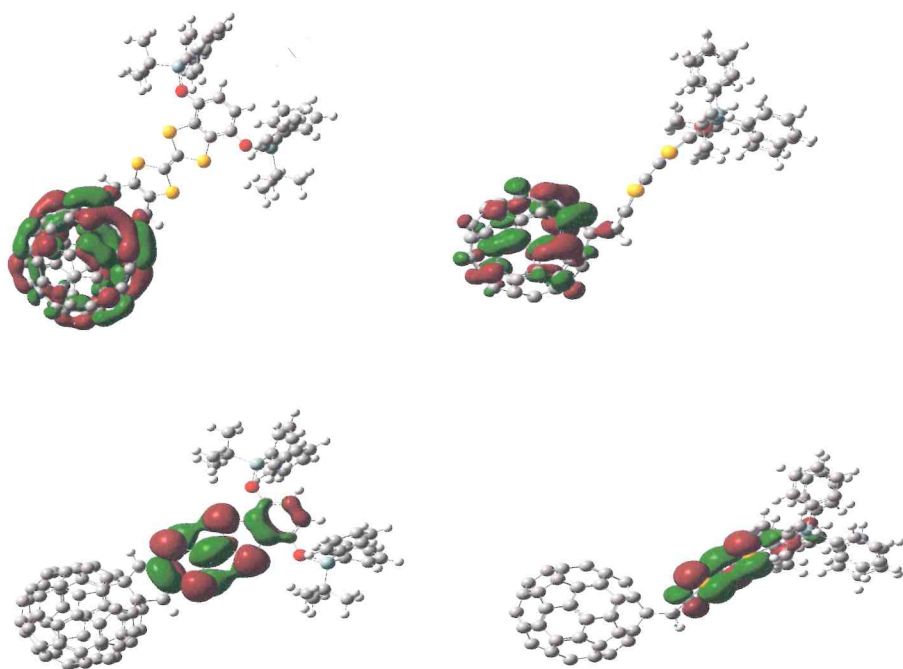


Rysunek 23: Zoptymalizowana geometria diady TTF-C₆₀ [72].



Rysunek 24: Zoptymalizowana geometria diady TTF-C₆₀.

Po zoptymalizowaniu geometrii badanej diady obliczono jej strukturę elektronową tzn. obliczono położenia stanów energetycznych. Pozwoliło to na obliczenie całkowitej energii układu (6278 a.u.), momentu dipolowego (6,94 D) oraz energii stanów HOMO (-4,87 eV) i LUMO (-3,67 eV); określono też przerwę energetyczną między stanem HOMO i LUMO ($\Delta E = 1,2$ eV). Optymalizacja geometrii pozwoliła również na obliczenie struktury elektronowej badanego układu molekularnego. Informacje jakie uzyskaliśmy to: przede wszystkim rozkład gęstości elektronowej na diadzie. W stanie HOMO ładunek zlokalizowany jest na cząsteczce tetratiafulwalenu, natomiast w stanie LUMO największa gęstość elektronowa jest na cząsteczce fullerenu (Rys. 25). Przejście HOMO-LUMO jest wewnątrzcząsteczkowym przejściem związanym z przeniesieniem ładunku (charge-transfer).



Rysunek 25: Orbitale molekularne LUMO (górna część) i HOMO (dolna część) badanej diady TTF-C₆₀. Kolorem czerwonym i zielonym rozróżniono funkcje falowe o przeciwnych znakach [72].

Zobrazowano również lokalizację gęstości elektronowej na poszczególnych stanach wzbudzenia elektronowego. Okazało się, że nie tylko maksymalna gęstość elektronowa na C₆₀ charakteryzuje stan LUMO ale również stany HOMO-4, HOMO-3, HOMO-1 (Rys. 25).

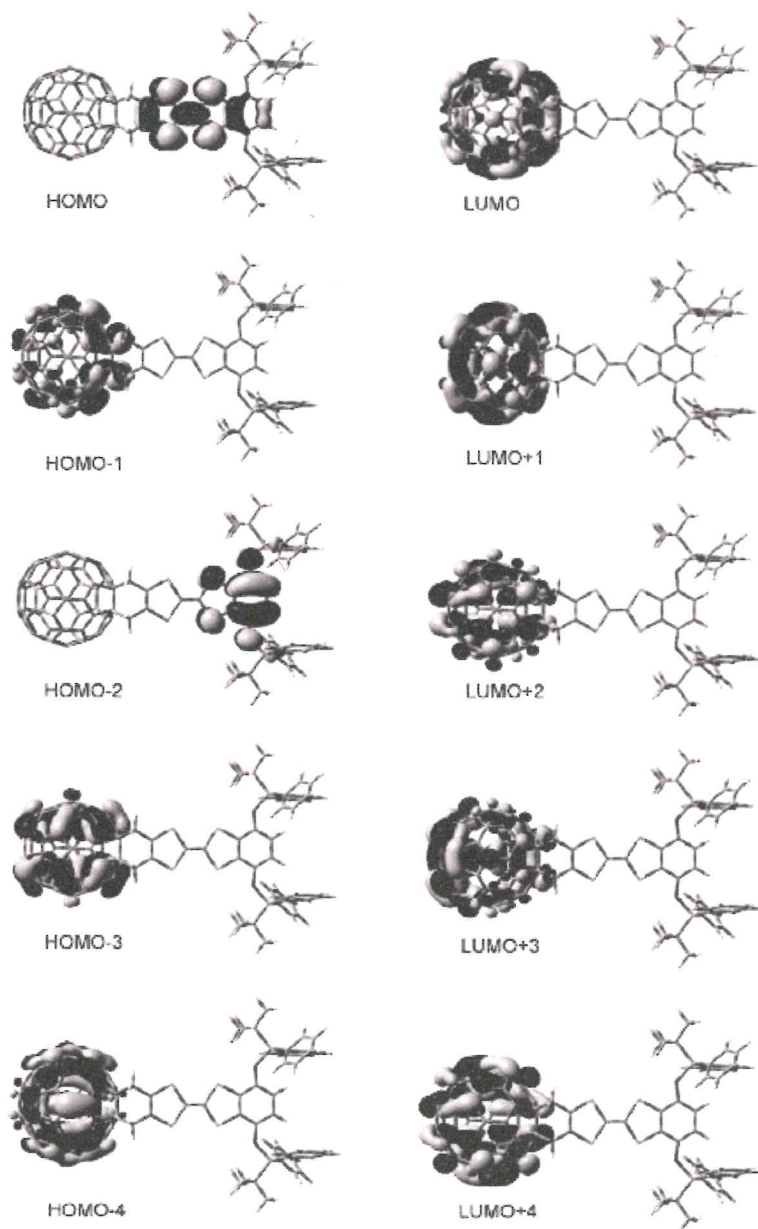
Eksperyment ΔE (eV)	Teoria		Charakter
	ΔE (eV)	f	
0.72	0.73	0.0329	HOMO \rightarrow LUMO
1.16	1.13	0.0005	HOMO \rightarrow LUMO+1
1.51	1.32	0.0329	HOMO-2 \rightarrow LUMO
1.56	1.36	0.0001	HOMO \rightarrow LUMO+2
	1.57	0.0000	HOMO-1 \rightarrow LUMO
1.74	1.71	0.0020	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1
1.83	1.90	0.0026	HOMO \rightarrow LUMO+3
	1.92	0.0006	HOMO-6 \rightarrow LUMO, HOMO-3 \rightarrow LUMO
1.93	1.93	0.0067	HOMO-4 \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO+2

Tabela 1: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady TTF-C₆₀.

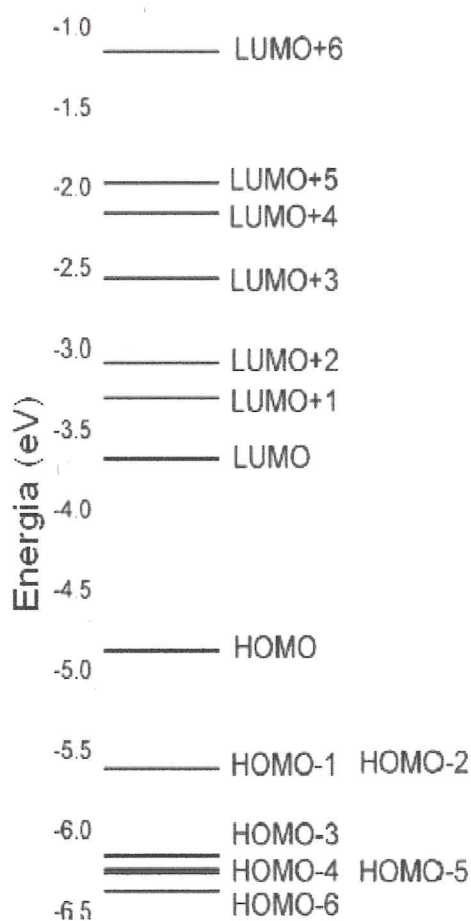
Energie pozostałych stanów wzbudzonych dla diady są przedstawione na rysunku 26. Dysponując wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych zaproponowano rozkład poziomów energetycznych dla diady TTF-C₆₀ (Rys. 27).

Widma elektronowe i oscylacyjne były wykonane w temperaturze pokojowej dla próbek rozproszonych w matrycy KBr, w szerokim zakresie spektralnym od około 50000 cm⁻¹ (200 nm) do 400 cm⁻¹. Dodatkowo wykonane zostały widma odbicia dyfuzyjnego w zakresie 400-7000 cm⁻¹. Wyniki pomiarów z tej ostatniej techniki eksperymentalnej zostały opracowane metodą Kubelki-Munka. Widma te dają informacje uzupełniające do widm absorpcyjnych i rozproszeniowych. Wykonano także badania techniką rozpraszania Ramana, w zakresie 50-3500 cm⁻¹, wzbudzając próbki promieniowaniem laserowym o następujących długościach fali: λ_{exc} = 633 nm, oraz λ_{exc} = 1,064 μ m. Wzbudzenia w

dalekiej podczerwieni stosowano w celu uniknięcia silnego wpływu tła.



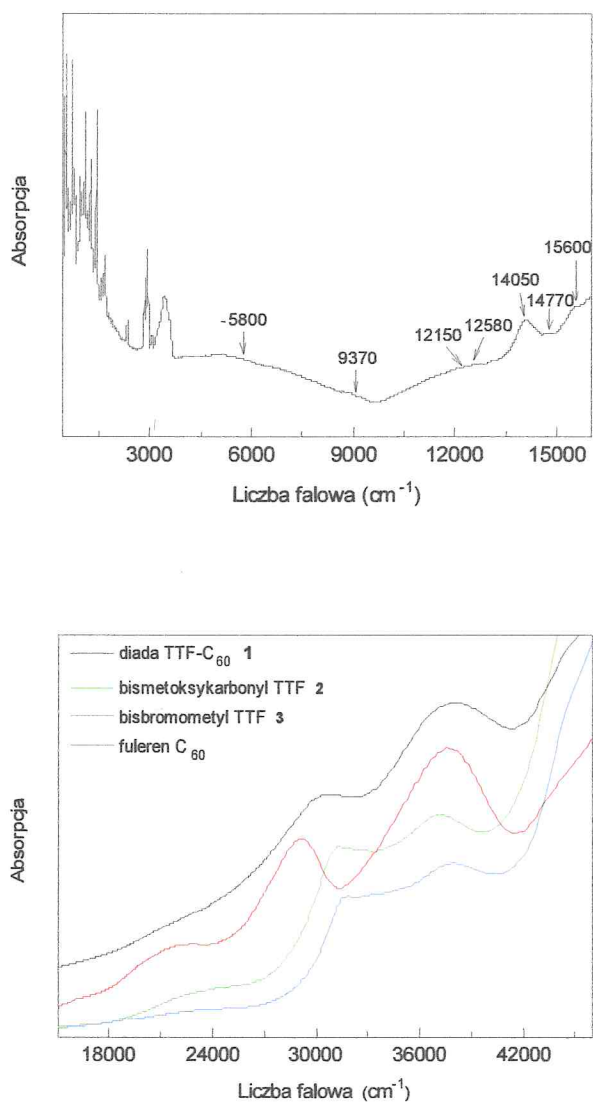
Rysunek 26: Wizualizacja stanów obsadzonych (lewa strona) i stanów nieobsadzonych (prawa strona) orbitali molekularnych badanej diady TTF-C₆₀ [72].



Rysunek 27: Poziomy energetyczne (eV) dla wzbudzonej elektromagnetycznie diady TTF- C_{60} [72].

Widma układu TTF- C_{60} rozproszonych w pastylce KBr zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w szerokim zakresie spektralnym 400-50 000 cm^{-1} ale szczegółowej analizie poddano tylko dwa zakresy: pomiędzy 200 a 600 nm, gdzie obserwowane są wzbudzenia elektronowe (Rys. 28) i pomiędzy 400-1800 cm^{-1} , gdzie obserwowane są wzbudzenia wewnątrzcząsteczkowe diady (Rys. 29).

6. Charakteryzacja materiałów. Dyskusja uzyskanych wyników.



Rysunek 28: Widma absorpcyjne UV-Vis dla diady TTF- C_{60} (1) i molekuł referencyjnych (2 i 3), rozproszonych w pastylce KBr w temperaturze pokojowej.

Widmo absorpcji elektronowej diady TTF- C_{60} i molekuł referencyjnych 2, 3 i C_{60} rozproszonych w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej pokazuje rysunku 29. Widmo diady jest zdominowane przez dwa silne pasma 30210 cm^{-1} i 38020 cm^{-1} odpowiadające przejściom dozwolonym fulerenu. W porównaniu z pasami

czystego C_{60} są one poszerzone i nieznacznie przesunięte hipsochromowo. Widmo absorpcyjne diady przypomina sumę widm składowych molekuł diady. Pasma w widmie sumarycznym są obserwowane w podobnych długościach jak dla 1, stwierdzenie to zgadza się z przewidywaniami potwierdzonymi obliczeniami teoretycznymi. Niewielka absorpcja jest obserwowana dla 2 i 3 powyżej 30000 cm^{-1} z lokalnymi maksimami w pobliżu 31350 i 31350 cm^{-1} . Pasma te przekrywają się z pasmem fulerenu w 29150 cm^{-1} co w rezultacie powoduje powstanie poszerzonego pasma z maksimum przy 29150 cm^{-1} .

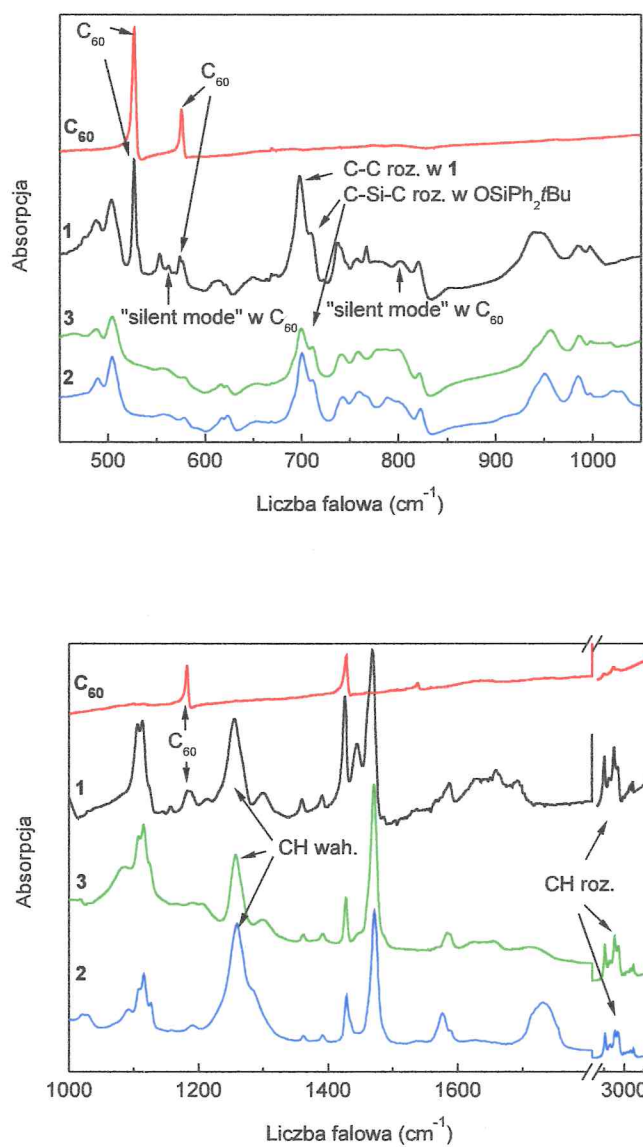
W czystym fulerenie pojawia się przejście dipolowe dozwolone w 37590 i 29150 cm^{-1} . To drugie pasmo pojawia się w wielu adduktach fulerenowych i jest przesunięte w kierunku fal niebieskich. Przesunięcie pasma zależy od ilości przyłączonych grup TTF. Pasma w 21740 cm^{-1} w widmie cząsteczki C_{60} jest typowe dla agregatów fulerenowych, stąd w diadzie pasmo to nie powinno występować. Natomiast w 2 i 3 widmo absorpcji posiada słabe maksimum w 22500 cm^{-1} i 21000 cm^{-1} . Dlatego też pasmo 21000 cm^{-1} dla diady przypisujemy głównie wzbudzeniom rdzenia pochodzącemu od członu TTF.

Widma oscylacyjne badanych układów rozproszonych w matrycy KBr, rejestrowano w temperaturze pokojowej w zakresie $400\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 29). Z porównania widm badanych molekuł wynika, że oscylacje typowe dla fulerenu i tetratiafulwalenu są obecne w widmie diady. Pasma te są zazwyczaj przesunięte względem pasm odpowiadającym składnikom diady. Świadczy to o braku zmian w strukturze elektronowej po uformowaniu diady. Natomiast w widmie IR diady można spodziewać się dodatkowych pasm, które przypisujemy deformacji cząsteczki fulerenu, jak również uaktywnieniu typowych pasm charakterystycznych dla fulerenu ale wzbronionych regułami wyboru dla cząsteczek o symetrii I_h . Jest to typowe zjawisko zachodzące dla tego typu układów molekularnych gdzie zostaje złamana symetria fulerenu I_h , wówczas aktywowane są tzw. „uśpione mody” („silent modes”).

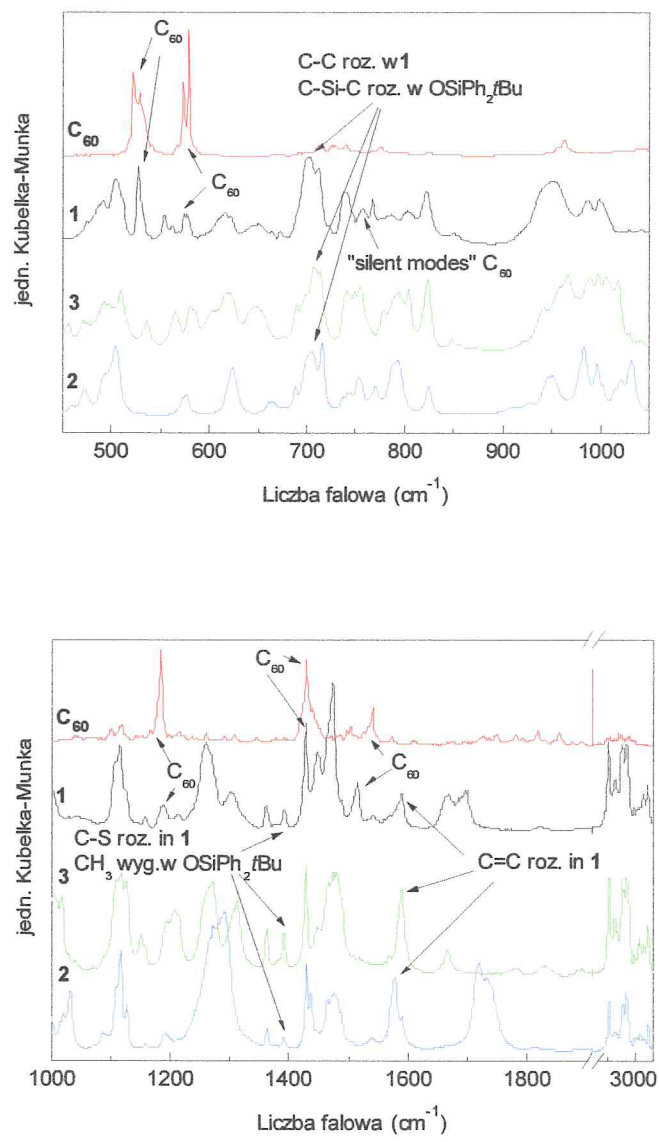
Większość pasm wynikających z oscylacji rdzenia cząsteczki TTF

obserwowanych w widmach 2 i 3 można wskazać na widmie diady zwykle w tym samym położeniu lub lekko przesuniętych, zestawienie pasm zawarte jest w tabeli 2; ponadto dla niektórych z nich kształty pasm są bardzo podobne. Dla TTF dotyczy to takich pasm jak: 700, 710, 821, 950/956, 985, 997, 1107, 1115, 1258, 1428, 1470, 1577/1586 cm^{-1} , oraz pasm pochodzących od drgań C-H, mieszczących się w zakresie 2850-3050 cm^{-1} . Pasma pochodzące od TTF można odnaleźć w widmie diady przy: 698, 710, 821, 945, 985, 997, 1106, 1114, 1256, 1426, 1469, 1588 cm^{-1} , oraz w obszarze 2850 i 3070 cm^{-1} . Drgania vibracyjne pochodzące od cząsteczki C_{60} również są widoczne w widmie badanej diady. W widmie pojawiają się mody pochodzące od deformacji cząsteczki C_{60} ($\text{T}_{1u}(1)$ i $\text{T}_{2u}(2)$ [26], odpowiednio przy: 527 i 574 cm^{-1}). Dwa pozostałe mody charakterystyczne dla fulerenu ($\text{T}_{1u}(3)$ i $\text{T}_{1u}(4)$ przy odpowiednio 1182 i 1427 cm^{-1}) koincydują z oscylacjami pochodzącymi od pochodnych molekuly TTF i dlatego nie można ich jednoznacznie zidentyfikować.

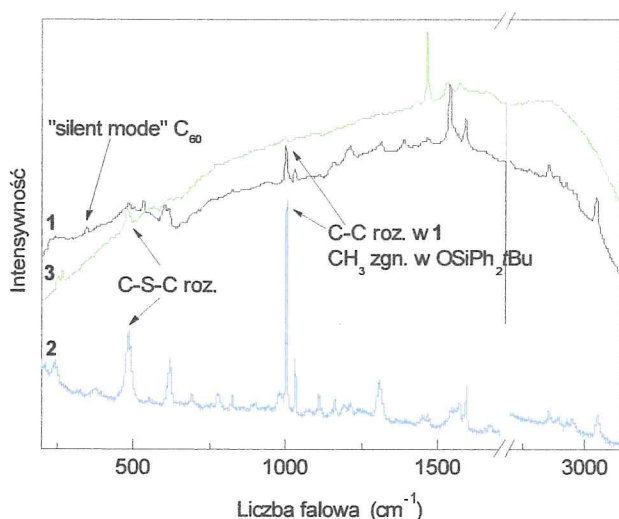
Widma rozpraszania ramanowskiego dla układu 2, zarejestrowano przy długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ (laser helowo-neonowy), natomiast układy 1 i 3 badano dla długości światła wzbudzającego $\lambda_{\text{ex}} = 1,064 \mu\text{m}$ (laser neodymowy). Widma rozpraszania ramanowskiego dają komplementarne informacje o drganiach normalnych badanych układów.



Rysunek 29: Widmo absorpcji w podczerwieni diady TTF- C_{60} (1) i molekuł referencyjnych (2, 3 i C_{60}), w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej.



Rysunek 30: Widmo odbicia dyfuzyjnego w jednostkach Kubelki-Munka diady TTF-C₆₀ (1) i molekuł referencyjnych (2, 3 i C₆₀).



Rysunek 31: Widmo rozpraszania ramanowskiego diady (1) i molekuł referencyjnych (2) i (3), w temperaturze pokojowej. Widma (1) i (3) zarejestrowano przy długości światła wzbudzającego $\lambda_{exc} = 1,064 \mu\text{m}$ natomiast widmo (2) przy $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$.

Całość uzyskanych wyników dla diady TTF- C_{60} , została zestawiona w tabeli 2. Oznaczenia drgań normalnych (tabela 2), zaproponowano na podstawie porównania wszystkich danych eksperymentalnych i obliczeń widm wybranych fragmentów diady. Z uwagi na rozmiar i skomplikowaną strukturę molekularną, obliczenia zostały przeprowadzone dla: fulerenu z molekułą TTF (B3LYP/3-21G), łącznika (B3LYP/3-21G), grupy OSiPh_2tBu i dla bis-bromometylu (B3LYP/6-311++G(d,p)). Pozycje dobrze rozdzielonych pasm, multiplety i ich kształt zostały wzięte pod uwagę, a opis drgań (tabela 2) został zweryfikowany przy użyciu programu GaussView.

Eksperyment (cm ⁻¹)						Charakter
1		2		3		
IR	R	IR	R	IR	R	
KBr	K-M	KBr	K-M	KBr	K-M	
1269	1269	1268	1272	1266	1271	
1255	1255			1258	1259	
1231	1232					
1213	1212		1212		1211	
1188	1189	1190	1191	1190	1193	
1182	1184					
1157	1158	1159	1158	1161	1155	
1143	1146				1144	
1125	1125	1126	1127	1125	1126	
1114	1115	1116	1117	1115	1117	
1106	1107	1107	1108	1107	1109	
	1058					
1030	1030	1030	1032	1030	1029	
1018	1018	1020	1021	1018	1018	
997	998	997	996	998	997	
985	987	985	982	986	989	
947	952	951	950			
938	939	940		939	937	
915	918					
851	851				855	
820	822	822	824	821	823	
		789	788	787	788	
				779	778	
780						
767	767	766	770			
757	757	759	753	758	757	
754	754					
748	748					
741	741	742	742	741	741	
738	738				738	
723	722					
710	711	711	715	711	713	
698	701	700	704	699	699	
687	690	689	688	691	689	
673	673				675	

Eksperyment (cm ⁻¹)						Charakter
1		2		3		
IR	R	IR	R	IR	R	
KBr	K-M	KBr	K-M	KBr	K-M	
668		668	668	667		668
651	650	654		651	648	C ₆₀ def., w 1
644	644		646			C=C roz., C-S-C roz., w 1
622	621	623		623		C=C wyg., C-S-C roz., CH ₂ kol., w 1
614	616	617	619	616	618	C-S-C roz., w 1
607	608	604		604	602	C=C wyg., C-S-C wyg., w 1
577	577	578		580	581	C-S-C roz., w 1
574	574					C ₆₀ def., C-S-C roz., w 1
568	568					C ₆₀ def., C=C wyg., CH ₂ kol., w 1
562	563	562			568	C ₆₀ def., łącznika, C-S-C roz., w 1
553	554		556			C=C roz., w 1
543	538			554		C-S-C wyg., w 1
532	532					CH wyg., C=C wyg., w 1
527	528				535	C ₆₀ def., w 1
511	512					C-S roz., w 1
503	504	504	504	504	504	C ₆₀ def., łącznika, w 1
487	487	489	482	486	481	C ₆₀ def., S-C-S roz., CH def., w 1
447	447			448	448	CH wyg., S-C-S wyg., w 1
433	434			431	432	C ₆₀ def., C=C wyg., w 1, CH wyg., C-Si-C wyg., w OSiPh ₂ tBu
			245			CH ₂ rock., C=C wyg., w 1, CH ₃ wyg., w OSiPh ₂ tBu
			231			C-S-C wyg., w 1, C-Si-C roz., w OSiPh ₂ tBu

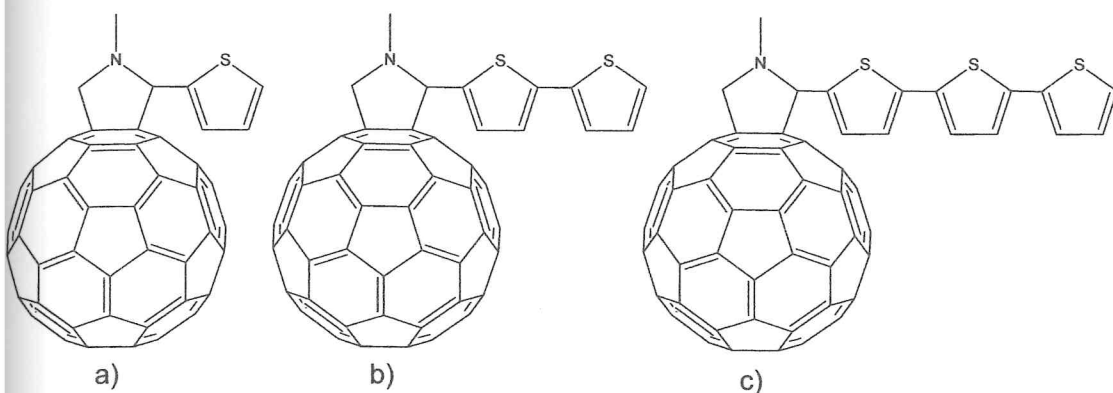
Tabela 2: Drgania normalne diady TTF-C₆₀ dla różnych technik eksperymentalnych: dla spektroskopii IR w pastylce KBr oznaczonej (KBr), spektroskopii dyfuzyjnej oznaczonej (K-M) i spektroskopii rozpraszania ramanowskiego R. Drgania normalne (IR i R) dla fulerenu cytowane z [124]. Znaczenie zastosowanych oznaczeń: roz.-rozciąganie, zgn. - zginanie, def.-deformacja, wah.-wahanie, kol.-kołysanie, noz. – deformacje nożycowe [72].

Opierając się na wizualizacji mogłam zidentyfikować pasma, które są związane głównie z wibracjami zdeformowanego fulerenu i łącznika (np.: 503, 568, 754, 780, 915, 1018, 1058, 1106 i 1182 cm^{-1}), oraz dla grupy OSiPh₂tBu (np.: 231, 245, 433, 698, 710, 748, 757, 820, 938, 947, 1030, 1114, 1125, 1213, 1231, 1255, 1285, 1300, 1360, 1391, 1424, 1427, 1460, 1486, 1508, 1626, 1631, 1659, 1712, 1724, 2940, 2996, 3046 i 3069 cm^{-1}).

Na podstawie widm IR i Ramana można jakościowo ocenić lokalizację ładunku na molekuale. Dla wielu organicznych molekuł o charakterze donorowym przesunięcie pasm w kierunku niższych częstotliwości sugeruje zmianę ładunku na molekuale z neutralnego na dodatni; jest to obserwowane dla takich linii, które mają związek z drganiami wewnątrzmolekularnymi włączając pasma pochodzące od drgania typu C=C [31, 32]. W przypadku pasm charakterystycznych dla neutralnej molekuły TTF drganie związane z deformacją części centralnej C=C oraz pierścienia są obserwowane przy: $a_g(\nu_2) = 1555 \text{ cm}^{-1}$ i $a_g(\nu_3) = 1518 \text{ cm}^{-1}$. Z obliczeń teoretycznych diady wiemy, że w stanie podstawowym ładunek jest głównie zlokalizowany na rdzeniu TTF. Poza tym w procesie wizualizacji znaleźliśmy drgania 1588 i 1537 cm^{-1} , gdzie tylko pasma rozciągania C=C są związane z rdzeniem TTF. Na podstawie powyższych danych można ocenić, że średni ładunek jest zlokalizowany w centrum diady, co jest w zgodzie z obliczeniami orbitali molekularnych.

6.1.2. 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀.

Strukturę molekularną układów diad fuleren-oligotiofen (1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀), przedstawia rysunek 32. Do badań wybrano diady typu fuleren-oligotiofen z różną liczbą pierścieni tiofenowych tworzących oligomer aby móc prześledzić rolę budowy chromoforu w kształtowaniu właściwości spektralnych tychże materiałów.



Rysunek 32: Wzory strukturalne diad fuleren-oligotiofen: a) 1T-C₆₀, b) 2T-C₆₀, c) 3T-C₆₀.

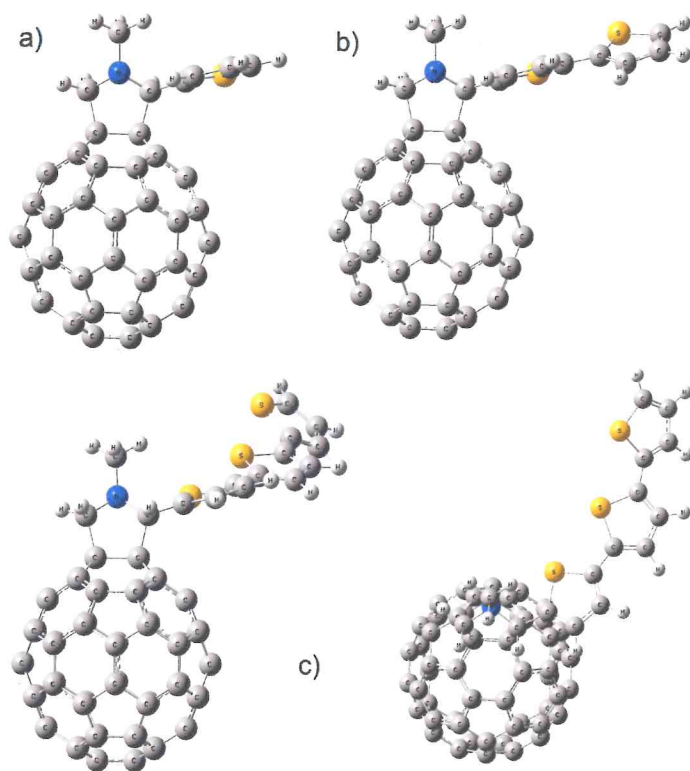
Zmierzono widma UV-Vis diad fuleren-oligotiofen rozproszonych w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej, w zakresie spektralnym od 200 do 800 nm oraz widma absorpcji w podczerwieni w zakresie od 400 do 7000 cm⁻¹. Dla układów tych zostały zbadane widma rozpraszania ramanowskiego diad zarejestrowana w temperaturze pokojowej, przy długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm (laser He-Ne). Dodatkowo przeprowadzono pomiary przy innych długościach fali światła wzbudzającego $\lambda_{\text{exc}} = 514, 488$ i 452 nm (laser Ar). Moc wiązki padającej na próbkę była rzędu 1 mW. Użycie tak małej mocy zmniejszyło ryzyko degradacji próbki podczas pomiaru. Widma oscylacyjne układów fuleren-oligotiofeny zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, próbki były rozproszone w matrycy KBr. Badania wykonano w szerokim zakresie spektralnym 400-7500 cm⁻¹.

W celu właściwej interpretacji wyników doświadczalnych dodatkowo wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne badanych układów molekularnych. Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu programu Gaussian 03. Natomiast program GaussView posłużył do obliczenia drgań normalnych, oraz był użyty w celu zoptymalizowania geometrii badanych diad. Ogromność, pod względem rozmiarów, badanych diad sprawiła, że obliczenia kwantowo-chemiczne trzeba było przeprowadzić w kilku etapach

1. W pierwszym etapie zoptymalizowano geometrię molekuł 1T (jeden tiofen), 2T (dwa tiofeny), 3T (trzy tiofeny), używając metody DFT z funkcjonalem hybrydowym B3LYP, przy użyciu bazy 6-311++G(d,p). W ten sposób uzyskano też drgania normalne, ich częstotliwości i intensywności.
2. W drugim etapie zoptymalizowano geometrię łącznika między molekułą fulerenu a molekułą tiofenu, jest to grupa N-metylofuleropyrolidinowa. Zainicjowano optymalizację geometrii przy użyciu bazy 3-21G(d,p). Następnie, przy użyciu bazy 6-31G(d,p) dokonano pełnej optymalizacji.
3. W trzecim etapie połączono wyniki z etapu 1 i 2, w celu zoptymalizowania geometrii badanych diad: 1T-C₆₀, 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀. Obliczenia uzyskano dla bazy 6-31G(d,p).
4. W etapie czwartym przy użyciu bazy 6-31G(d,p) obliczono drgania normalne, ich częstotliwości i intensywności dla układów z etapu 3.

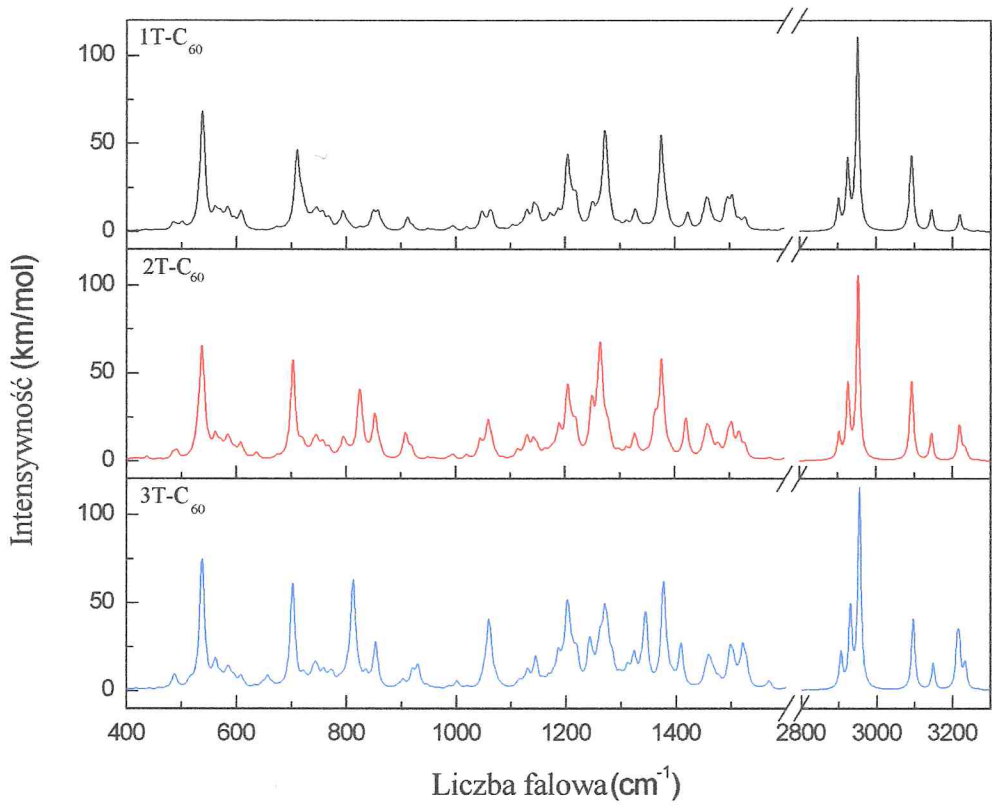
Obliczone widma oscylacyjne tak dużych molekuł jak diady fuleren-oligotiofen są niezwykle złożone. Badane diady zawierają następującą ilość drgań normalnych: 1T-C₆₀ (228), 2T-C₆₀ (249), 3T-C₆₀ (270). Analiza tak dużej ilości drgań normalnych jest bardzo skomplikowana. Biorąc pod uwagę ten fakt skupiłam się tylko na wybranych drganiach normalnych, które będą istotne w celu przeprowadzenia głębszej analizy badanych układów. W celu poprawnej interpretacji widm oscylacyjnych zbadanych diad oligotiofenowych, zostały wykonane dodatkowe obliczenia dla składników wchodzących w skład badanych diad, tzn. 1T, 2T, 3T. Obliczone widma w podczerwieni są niemal identyczne, z wyjątkiem obszaru 750-900 cm⁻¹, w których obserwowane są największe różnice. Obserwujemy tu pasma związane z drganiami rozciągającymi C-S (835 cm⁻¹ dla 1T, 841 i 859 cm⁻¹ dla 2T oraz 846 i 850 cm⁻¹ dla 3T) i drgania zginające poza płaszczyznę wiązań C-H (826 cm⁻¹ dla 2T, 810 i 834 cm⁻¹ dla 3T). Obliczone widma ramanowskie oligotiofenów pokazują więcej różnic między tiofenami. Po

pierwsza liczba obliczonych pasm ramanowskich rośnie w miarę wzrostu ilości cząsteczek tiofenu w łańcuchu. Zidentyfikować można kilka obszarów widmowych, gdzie obserwowane są różnice, jednak najważniejszy jest obszar od 1400 do 1600 cm^{-1} . W obszarze tym obserwujemy najbardziej intensywne pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C=C jak również drganie rozciągające w płaszczyźnie (1440 cm^{-1} dla 1T, 1480 cm^{-1} dla 2T i 1493 cm^{-1} dla 3T), oraz drganie rozciągające poza płaszczyznę (1551 cm^{-1} dla 1T – bardzo mała intensywność, 1581 cm^{-1} dla 2T, 1564 cm^{-1} dla 3T). Następne charakterystyczne pasma dla tego zakresu to pasmo 1053 cm^{-1} związane z drganiem zginającym C-H, oraz pasmo 1182 cm^{-1} związane z drganiem rozciągającym C-S; równocześnie występuje rozciąganie mostka C-C, które to drganie obserwuje się tylko dla cząsteczki 3T. Obliczone i zoptymalizowane geometrie zbadanych diad fuleren-oligotiofen przedstawia rysunek 33.



Rysunek 33: Zoptymalizowana geometria diad diad fuleren-oligotiofen: a) 1T- C_{60} , b) 2T- C_{60} , c) 3T- C_{60} (diada ta jest przedstawiona w dwóch projekcjach) [73].

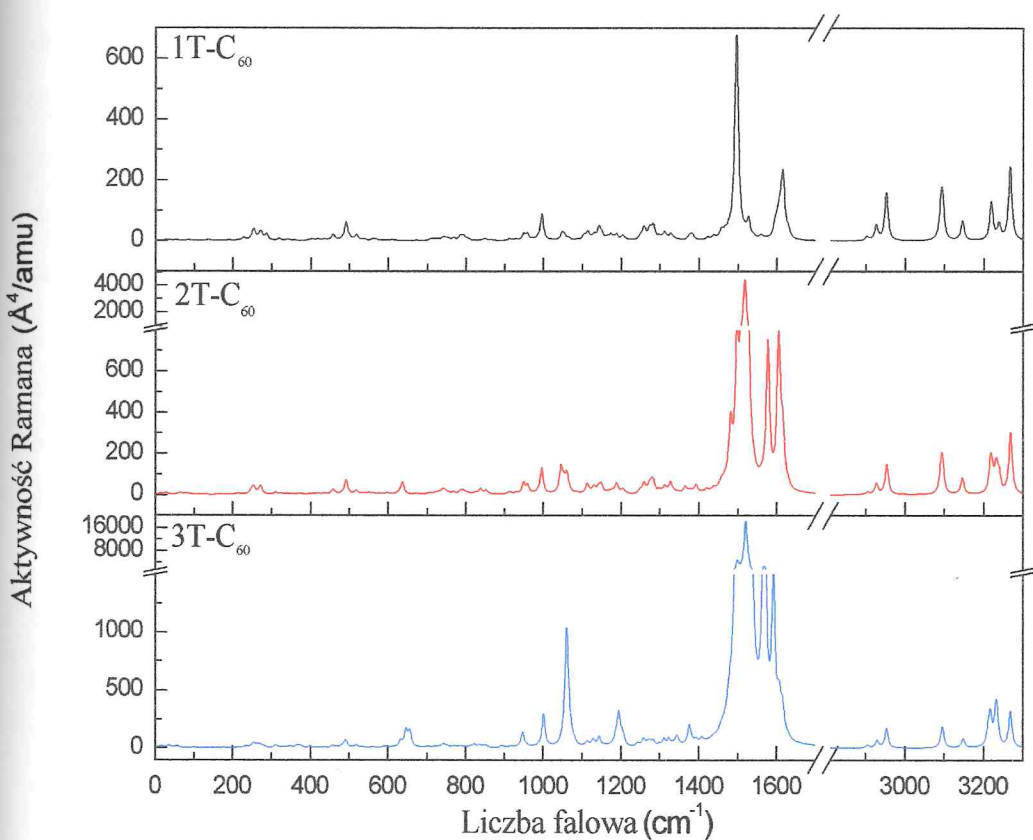
Rysunek 34 pokazuje obliczone widma oscylacyjne widm w podczerwieni dla zoptymalizowanych struktur.



Rysunek 34: Obliczone widma absorpcji w podczerwieni badanych diad. Przedstawiony wynik z użytej metody B3LYP/6-31G(d,p) [73].

Zasadnicza różnica pomiędzy tymi widmami, podobnie jak w przypadku widm eksperymentalnych, leży w obszarze 700-900 cm^{-1} . W widmie 1T-C₆₀ obserwujemy słabe pasmo drgania rozciągającego C-S tiofenu oraz drganie zginające C-C=C, molekuly C₆₀ (825 cm^{-1}). W obszarze tym obserwowany jest też dublet (849, 858 cm^{-1}), odpowiadający drganiom rozciągającym C-S, oraz drganiom kołyszącym poza płaszczyznę grup C-H. Występuje tam również słabe drganie zginające C-C=C dla molekuly C₆₀. Dla diady 2T-C₆₀ w tym obszarze

obserwujemy dwa oddzielne pasma. Pasma pierwsze składa się z dwóch drgań normalnych (824 i 828 cm^{-1}) związanych z drganiami kołyszącymi grup C-H i drganiami zginającymi C-C=C w molekuie C_{60} . Pasma drugie (852 cm^{-1}) związane jest z drganiami rozciągającym C-S i zginaniem wiązania S-C=C w skrajnej molekuie tiofenu. Pasma to również obserwowane jest dla diady 3T- C_{60} (852 cm^{-1}) jako kołysanie grup C-H, oraz drganie zginające C-C=C w molekuie C_{60} (812 cm^{-1}). Różnice te stały się bardzo pomocne w identyfikacji modów w widmie eksperymentalnym badanych diad. Obliczone widma ramanowskie 1T- C_{60} , 2T- C_{60} i 3T- C_{60} pokazuje rysunek 35.



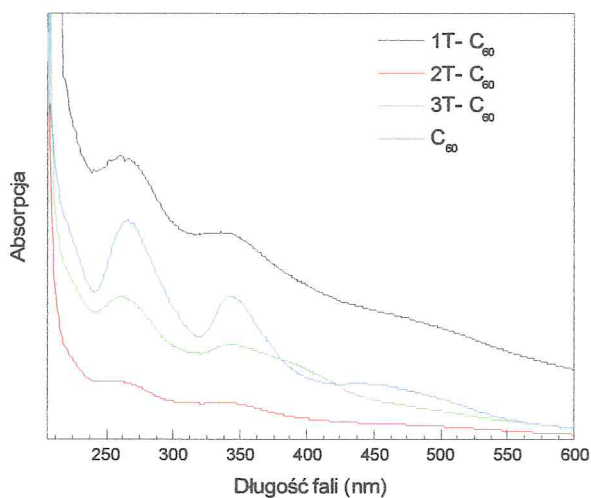
Rysunek 35: Obliczone widma rozpraszania ramanowskiego badanych diad. Przedstawiony wynik z użytej metody B3LYP/6-31G(d,p) [73].

Różnice w widmie ramanowskim z obliczeń teoretycznych w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi są większe niż w widmie IR badanych diad. Obszary przy 2900 cm^{-1} i 3300 cm^{-1} wyglądają niemal jednakowo, pasma te związane są z drganiami rozciągającymi grup C-H. Intensywności pasm w widmie ramanowskim w większości obliczonych pasm są słabe, więc skupiłam się na najważniejszych oscylacjach, tzn. tych o najwyższych intensywnościach obserwowanych w obszarze $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. W widmie 1T-C₆₀ są dwa oddzielne pasma w tym obszarze widmowym, podczas gdy w widmie 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀ w pobliżu 1600 cm^{-1} obserwuje się pasmo rozszczepione. Pasma te mają strukturę i są superpozycją wielu drgań normalnych. W diadzie 1T-C₆₀ dominującym drganiem jest drganie rozciągające C-C w molekule C₆₀ natomiast składowa związana z drganiem rozciągającym C=C w części tiofenowej ma niewielką intensywność. Sytuacja zmienia się diametralnie w 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀, gdzie dominuje drganie rozciągające C=C w części tiofenowej, podczas gdy drganie w części fulerenu jest znacznie słabsza. Jak przewidziano w obliczeniach dla tiofenu i oligotiofenu w widmie ramanowskim 3T-C₆₀ obserwujemy dwa charakterystyczne pasma: 1059 i 1194 cm^{-1} . Pasma te związane są z drganiami bardzo podobnymi do obserwowanych w widmie 3T. Jedyna różnica to udział deformacji cząsteczki fulerenu w tych drganiach.

Proces transferu ładunku przez światło jest prostym procesem, w którym elektron przechodzi od donora (D) do akceptora (A). Proces ten prowadzi do powstania kationu donora (D⁺) i anionu akceptora (A⁻). Wiedzę na temat wzbudzonych stanów energetycznych chromoforów, potencjałów redox i innych właściwości fotofizycznych badanych donorów i akceptorów uzyskuje się m.in. z widm elektronowych. Szczegółowa analiza widm diad fuleren-oligotiofen i molekuł referencyjnych (pochodne tiofenu) została uzupełniona obliczeniami kwantowochemicznymi wzbudzonych struktur molekularnych, dystrybucji ładunku i wzbudzeń elektronowych.

W celu zinterpretowania widm UV-Vis dokonano obliczeń przejść

energetycznych. Zazwyczaj takie obliczenia są stosowane do opisanie ograniczonej ilości niskich stanów (ze względu na długi czas obliczeniowy). W tym przypadku też było ich zbyt wiele co zmusiło nas do obliczenia jedynie pierwszych 200 stanów wzbudzonych wystarczający do opisanie badanego widma (zakres 200-1000 nm). Widma elektronowe trzech diad fuleren-oligotiofen są zebrane na rysunku 36, dla porównania przytoczono też widmo C_{60} .



Rysunek 36: Widma absorpcji elektronowej badanych diad 1T- C_{60} , 2T- C_{60} , 3T- C_{60} rozproszonych w matrycy KBr, zmierzonych w temperaturze pokojowej.

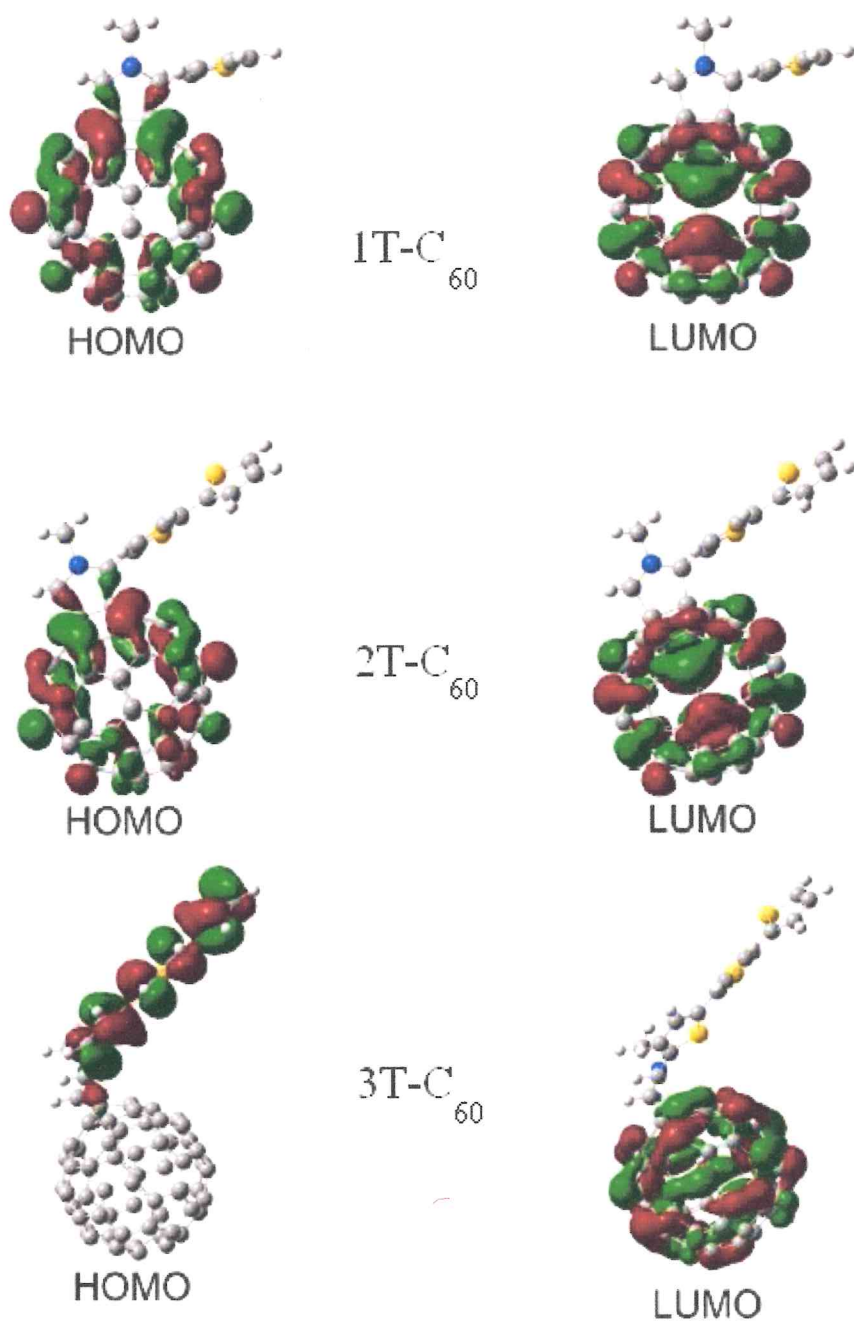
Widać że widma diad są podobne do siebie i są zdominowane przez pasma charakterystyczne dla molekuly C_{60} . Dla samego C_{60} widać dwa dobrze rozdzielone pasma w 266 i 343 nm związane z dozwolonymi przejściami dipolowymi. W diadach z oligotiofenami nadal dobrze widać te pasma choć ich położenie i szerokości połówkowe ulegają zmianom. Pasma 266 nm fulerenu jest nieznacznie przesunięte w kierunku krótszych fal dla wszystkich diad: (260 nm dla 1T- C_{60} , 256 nm dla 2T- C_{60} , 261 nm dla 3T- C_{60}). Podobna sytuacja jest obserwowana dla pasma 343 nm (339 nm dla 1T- C_{60} , 338 nm dla 2T- C_{60} , 342 nm dla 3T- C_{60}). Taki rodzaj zachowań jest typowy dla adduktów fulerenowych i był

obserwowany wcześniej w adduktach z różnymi molekułami donorowymi. Cechą unikalną tych widm jest pojawienie się szerokiego i słabego pasma widocznego przy 393 nm widmie 3T-C₆₀.

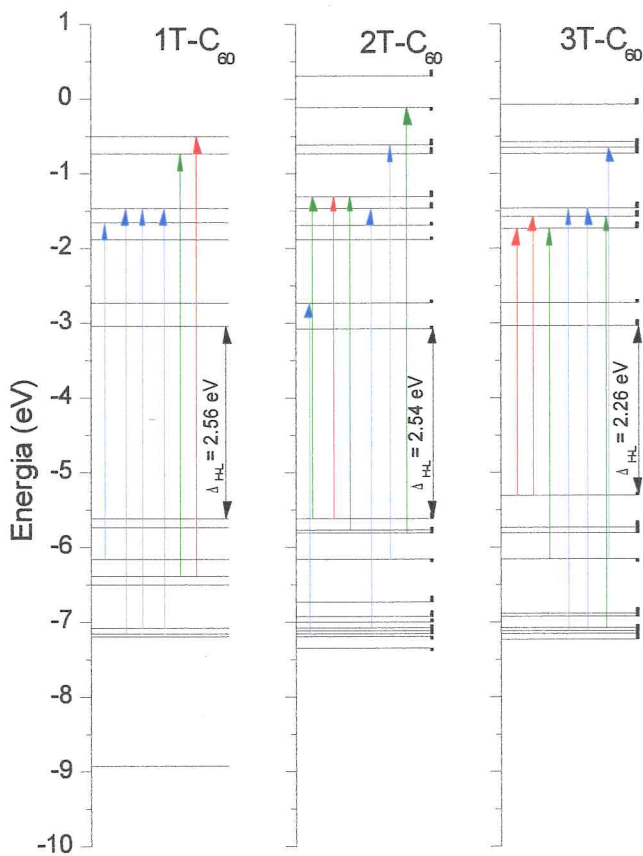
Dla lepszego zrozumienia tych różnic przeprowadzono obliczenia TD-DFT energii przejść dla diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀. W prawie wszystkich orbitalach molekularnych gęstość elektronowa jest zlokalizowana na jednej cząsteczce, na fulerenie ale jest jeden wyjątek. Dla 3T-C₆₀ HOMO jest zlokalizowany na części oligotiofenowej a LUMO jest zlokalizowany na części fulerenowej, co przedstawia rysunek 37.

Z obliczeń kwantowo-mechanicznych wynika, że przerwa energetyczna HOMO-LUMO jest niemalże jednakowa dla wszystkich badanych materiałów. W 1T-C₆₀ ma ona wartość 2,56 eV, a dla 2T-C₆₀ 2,54 eV. Inaczej wygląda przerwa energetyczna w 3T-C₆₀ wynosząca 2,26 eV.

Obliczone energie przejścia z siłą oscylacji wyższą niż 0,05 są przedstawione w tabelach 2-5. Dla 1T-C₆₀ najsilniejsze przejścia są związane ze wzbudzeniami międzymolekularnymi części fulerenowej diad. Dla 2T-C₆₀ jest podobnie, ale wzbudzenia dla części oligotiofenowej są silniejsze niż w poprzednim przypadku (np. tabela 3, przejście 310 nm) i wreszcie dla 3T-C₆₀ przejścia mają ten sam charakter (388 i 363 nm, tabela 5). Wspomniane przejścia związane ze wzbudzeniami części oligotiofenowej diad są odpowiedzialne za pojawienie się dodatkowego pasma w 393 nm w widmie eksperymentalnym. Dla 3T-C₆₀ przejścia międzymolekularne z przeniesieniem ładunku (ICT) są bardziej prawdopodobnie niż w innych diadach.



Rysunek 37: Orbitale molekularne HOMO (lewa strona) i LUMO (prawa strona) diad 1T-C₆₀ (górna część), 2T-C₆₀ (środkowa część) i 3T-C₆₀ (dolna część). Kolorem czerwonym i zielonym zróżnicowano funkcje falowe o przeciwnych znakach [75].



Rysunek 38: Poziomy energetyczne dla izolowanych diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀. Przedstawione zostały tylko cytowane poziomy energetyczne. Niebieskie, czerwone i zielone strzałki odpowiadają przejściom: LE(F), LE(T) i ICT, odpowiednio [75].

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₆₄	315.01	0.0896	0.42036 (H-12→L+2)	LE(F)
S ₆₆	306.05	0.0818	0.36026 (H-15→L+2)	ICT
S ₆₇	304.27	0.0527	0.55420 (H-5→L+5)	ICT
S ₆₉	300.19	0.1612	0.39038 (H-4→L+5)	LE(F)
S ₁₁₆	261.07	0.0493	0.33737 (H-4→L+7)	LE(F)

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₁₁₈	260.04	0.0815	0.24881 (H-1→L+13) -0.23939 (H-15→L+3)	ICT ICT
S ₁₂₄	256.64	0.0542	0.30720 (H-4→L+9)	LE(F)
S ₁₂₇	255.75	0.0642	0.33187 (H-13→L+5)	LE(F)
S ₁₄₅	243.99	0.1227	0.27206 (H-13→L+6)	LE(F)
S ₁₄₇	241.95	0.3220	0.25787 (H-10→L+6)	LE(F)
S ₁₄₈	241.68	0.1893	0.27467 (H-10→L+6)	LE(F)
S ₁₄₉	241.04	0.0511	0.47980 (H-6→L+13)	LE(T)
S ₁₅₂	239.11	0.0817	0.34738 (H-13→L+6)	LE(F)
S ₁₅₄	237.89	0.0663	0.40392 (H-5→L+7)	ICT
S ₁₅₆	236.34	0.0529	0.48632 (H-18→L)	LE(F)
S ₁₅₇	235.02	0.168	0.29325 (H-5→L+9)	ICT
S ₁₉₄	222.1	0.1487	0.45785 (H-5→L+13)	LE(T)

Tabela 3: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady 1T-C₆₀. Wyniki otrzymano z obliczeń teoretycznych TD-B3LYP/6-31G(d,p) [75].

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₇₀	317.12	0.0553	0.54501 (H→L+7)	ICT
S ₇₂	314.62	0.1422	0.34703 (H-14→L+2) 0.35280 (H→L+7)	LE(F) ICT
S ₇₄	310.88	0.3195	0.57873 (H-1→L+7)	LE(T)
S ₇₇	305.25	0.05	0.46477 (H-16→L+2)	LE(F)
S ₇₈	302.03	0.1729	0.63233 (H-3→L+7)	ICT
S ₈₁	298.4	0.071	0.35617 (H-2→L+7)	ICT
S ₈₂	297.11	0.0534	0.58064 (H-4→L+7)	ICT
S ₁₃₄	260.75	0.062	-0.23651 (H-8→L+5) 0.2422 (H-5→L+8)	ICT LE(F)
S ₁₃₆	259.89	0.0522	0.27739 (H-8→L+3)	ICT

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₁₄₃	256.36	0.0637	0.27052 (H-13→L+5)	LE(F)
S ₁₆₇	243.52	0.0511	0.33316 (H-7→L+7)	ICT
S ₁₆₉	241.77	0.1448	0.33392 (H-11→L+6)	LE(F)
S ₁₇₁	240.91	0.3632	0.27912 (H-5→L+11)	LE(F)
S ₁₇₂	240.73	0.0761	0.34854 (H-12→L+6)	LE(F)
S ₁₇₆	239.14	0.063	0.44439 (H-13→L+6)	LE(F)
S ₁₈₄	234.69	0.1747	0.36878 (H-4→L+14)	ICT
S ₁₈₈	232.56	0.0638	-0.28475 (H-1→L+16) 0.28404 (H-9→L+7) -0.27446 (H-17→L+7)	LE(T) LE(T) LE(T)

Tabela 4: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady 2T-C₆₀ . Wyniki otrzymano z obliczeń teoretycznych TD-B3LYP/6-31G(d,p) [75].

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₂₆	388.01	0.3512	0.51504 (H→L+5)	LE(T)
S ₃₉	363.59	0.6406	0.6177 (H→L+6)	LE(T)
S ₈₀	314.84	0.0789	0.37154 (H-16→L+2)	LE(F)
S ₈₃	305.71	0.0676	0.32098 (H-18→L+2)	LE(F)
S ₈₆	301.35	0.1575	0.41364 (H-5→L+5)	ICT
S ₁₄₈	260.92	0.0554	0.37126 (H-5→L+8)	LE(F)
S ₁₄₉	260.36	0.064	0.26514 (H-10→L+5)	LE(T)
S ₁₅₅	257.97	0.0527	0.23435 (H-4→L+13)	LE(F)
S ₁₆₁	255.73	0.0575	-0.18078 (H-9→L+6) 0.18685 (H-5→L+10)	LE(T) LE(F)
S ₁₇₆	250.57	0.0521	0.2694 (H-9→L+7) -0.25385 (H-2→L+16)	ICT LE(F)
S ₁₈₈	244.1	0.1333	0.27396 (H-15→L+7)	LE(F)
S ₁₉₁	241.55	0.301	0.18367 (H-14→L+7)	LE(F)

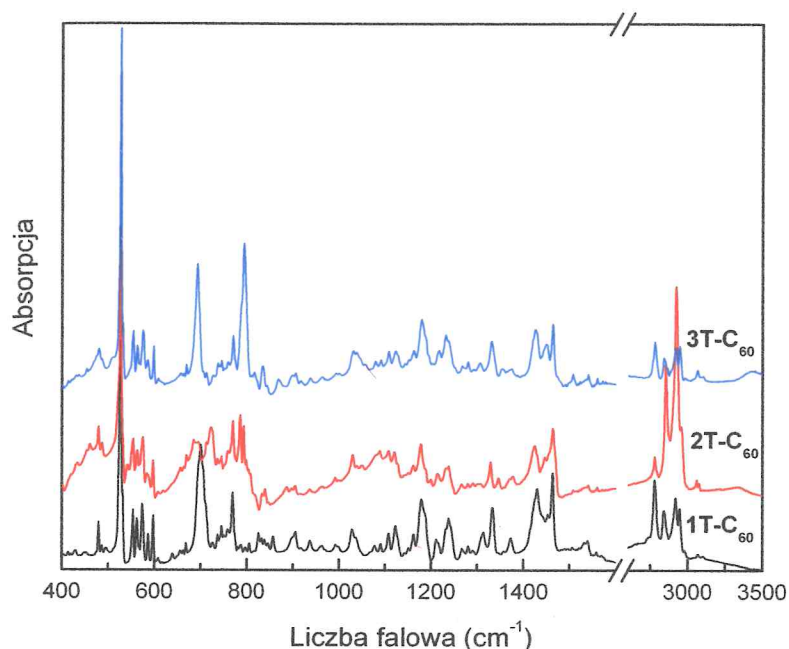
Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylacyjna	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₁₉₂	241.17	0.205	0.19605 (H-12→L+6) 0.19484 (H-5→L+11)	ICT LE(F)

Tabela 5: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady 1T-C₆₀. Wyniki otrzymano z obliczeń teoretycznych TD-B3LYP/6-31G(d,p) [75].

Wydaje się że długość molekuly donorowej jest kluczowa; obecność dodatkowych pierścieni w strukturze ma znaczenie fundamentalne. Jest to związane z faktem, że oligotiofeny są rozważane jako π -elektronowe systemy aromatyczne, u których pary elektronowe na siarce są wyraźnie zdelokalizowane. Ta delokalizacja rośnie z długością oligomeru i powoduje że politiofeny, w których ta delokalizacja jest kompletna, są wysokoprzewodzącymi polimerami. Innymi słowy długość oligomeru jest parametrem, który wpływa na właściwości systemu.

Eksperymentalne widma absorpcji w podczerwieni diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀ rozproszonych w pastylce KBr, zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej (Rys. 39).

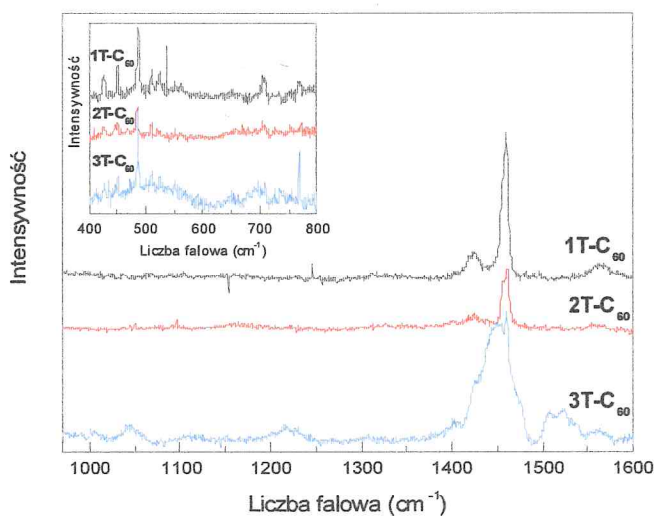
Większość obserwowanych pasm absorpcyjnych przypisać należy oscylacjom tiofenu. Pasma należące dla układu pierścieni tiofenowych można odnaleźć w widmie diad w tych samych położeniach, bądź nieco przesuniętych. Drgania normalne fulerenu również można odnaleźć w widmach badanych diad praktycznie w tych samych położeniach dla wszystkich z nich. W cząsteczce niezwiązanego fulerenu obserwuje się deformacje radialne molekuly C₆₀ (mody T_{1u}(1), T_{1u}(2))[123], jako pasma absorpcyjne leżące przy długości fal 527 cm⁻¹ i 574 cm⁻¹. Z drugiej strony sferyczna molekula C₆₀ podlega deformacjom w kompleksach lub w adduktach, spowodowanych oddziaływaniem z otoczeniem lub wiązaniem chemicznym.



Rysunek 39: Widmo absorpcji w podczerwieni dla diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀, w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej.

Deformacja jest odpowiedzialna za aktywowanie tzw. „silent modes” dla cząsteczki fulerenu. Różnice w widmach badanych diad zostały potwierdzone przez obliczenia kwantowo-chemiczne. W widmie 1T-C₆₀ obserwujemy pojedyncze pasmo (769 cm⁻¹) związane głównie z rozciąganiem C-S w części tiofenowej. W widmie 2T-C₆₀ obserwujemy w zasadzie dwa pasma (724 oraz triplet 769, 785, 792 cm⁻¹), podczas gdy w 3T-C₆₀ występują dwa oddzielne pasma (769, 792 cm⁻¹). W tym specyficznym obszarze, możemy uznać, że zgodność eksperymentu i obliczeń są dobre. Nieznaczne różnice pomiędzy symulacjami i eksperymentem wynikają z przybliżeń zastosowanych w obliczeniach (oscylacje harmoniczne oraz izolowane molekuly). Widma rozpraszania ramanowskiego dla diad 1T-C₆₀, 2T-FC₆₀, 3T-C₆₀, zmierzone w temperaturze pokojowej przedstawia rysunek 40.

Widma ramanowskie wzbudzano światłem o następujących długościach fali: $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ (laser He-Ne), 514, 488 i 454 nm (laser Ar). Niestety, wzbudzenia dla długości fal 633, 488 i 452 nm wywołują silną fluorescencję diad, stąd tylko widma uzyskane przy długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ zostały w pracy zaprezentowane. Zgodnie z przewidywaniami różnice są widoczne w zakresie $1000\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$. Niestety widma dla 1T-C₆₀, 2T-C₆₀ w tym obszarze są niemal identyczne, najintensywniejsze pasma są obserwowane w 1424, 1459, 1565 cm^{-1} dla obydwu próbek.



Rysunek 40: Widmo rozpraszania ramanowskiego dla diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀, w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej.

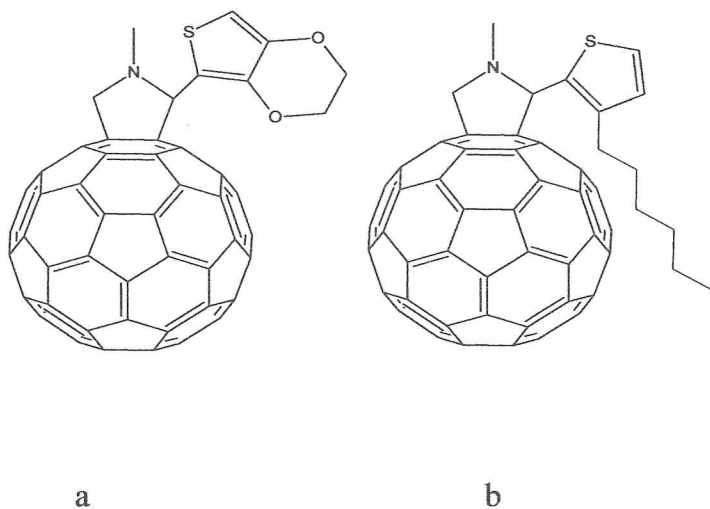
Pasma te odpowiadają złożonym oscylacjom zawierającym głównie drgania rozciągające wiązań C=C w tiofenowej części diad. Największe różnice widać w 3T-C₆₀. Dla tego związku najsilniejsze pasmo przy 1459 cm^{-1} jest poszerzone w porównaniu do poprzednich diad i prawdopodobnie składa się z kilku składowych. Oprócz tego pojawia się dublet (507 i 1522 cm^{-1}) będący prawdopodobnie

wynikiem różnych oscylacji rozciągających C=C w części oligotiofonowej. W widmie ramanowskim diady 3T-C₆₀ obserwowano pasma 1044, 1216 cm⁻¹ wynikające odpowiednio z drgań zginających C-C-H i rozciągających C-S i C-C części oligotiofenowej. Jak oczekiwano na podstawie obliczonych widm, pasma te są obserwowane tylko w widmie diady 3T-C₆₀.

Podsumowując powyższe rozważania można wyciągnąć następujące wnioski. Pokazano, że spektroskopia oscylacyjna z powodzeniem może być użyta do charakteryzacji diad fuleren-oligotiofen. Stwierdzono, że widmo IR w obszarze 700-900 cm⁻¹ to swoiste „odciski palców” dla badanych diad. Dodatkowo, w widmie ramanowskim diady 3T-C₆₀, w obszarze 1000-1600 cm⁻¹, występują charakterystyczne pasma związane głównie z drganiami rozciągającymi wiązań C=C i C-S w części oligotiofenowej.

6.1.3. EDOT-C₆₀, HXT-C₆₀.

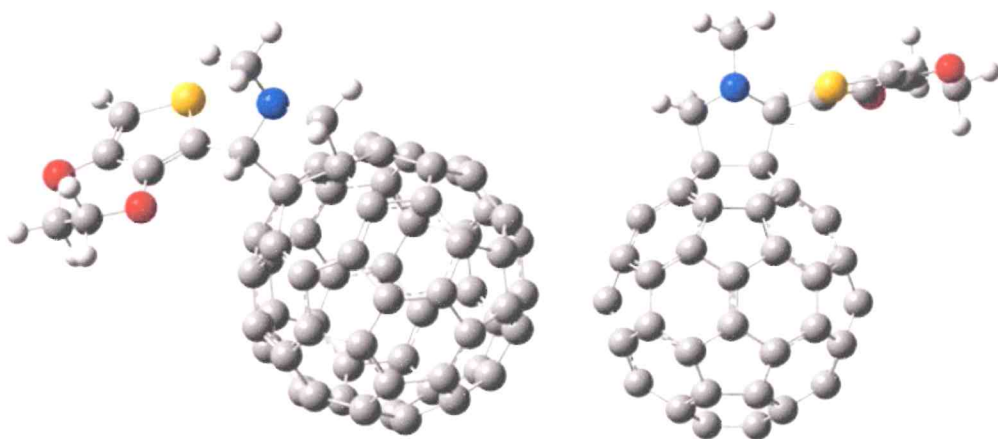
Aby zbadać wpływ budowy molekularnej, w tym przede wszystkim rolę ewentualnych przeszkód sterycznych, wybrano dwie pochodne tiofenu znacznie różniące się budową i właściwościami fizykochemicznymi. Strukturę molekularną wybranych diad EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ pokazuje rysunek 41.



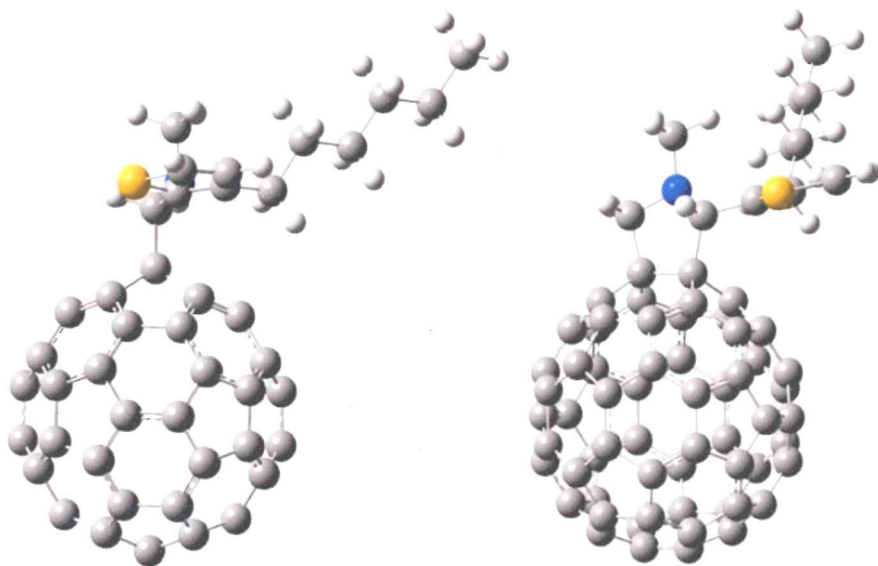
Rysunek 41: Wzory strukturalne diad: a) EDOT-C₆₀ i b) HXT-C₆₀.

Przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne w celu dokładnej interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych. Program Gaussian View posłużył do stworzenia obrazu drgań normalnych, jak również zaproponowano zoptymalizowaną geometrię badanych molekuł. Ze względu na ich rozmiar obliczenia były przeprowadzone w kilku etapach:

1. Geometria grup: etylenodioxotiofenylowej (EDOT) i heksyltiofenylowej (HXT) została zoptymalizowana przy użyciu metody DFT z funkcjonalem hybrydowym B3LYP, przy użyciu bazy 6-311++G(d,p).
2. Następnie zoptymalizowano grupę N- metylofuleropyrolidynową bazą 6-31G.
3. Łącząc punkty 1 i 2 zoptymalizowano geometrię diad EDOT-F i HXT-F bazą 6-31G(d,p).
4. Częstotliwości drgań normalnych i intensywności obliczono bazą 6-31G dla struktur z punktu 3



Rysunek 42: Zoptymalizowana geometria diady EDOT- C_{60} pokazana w dwóch projekcjach [74].



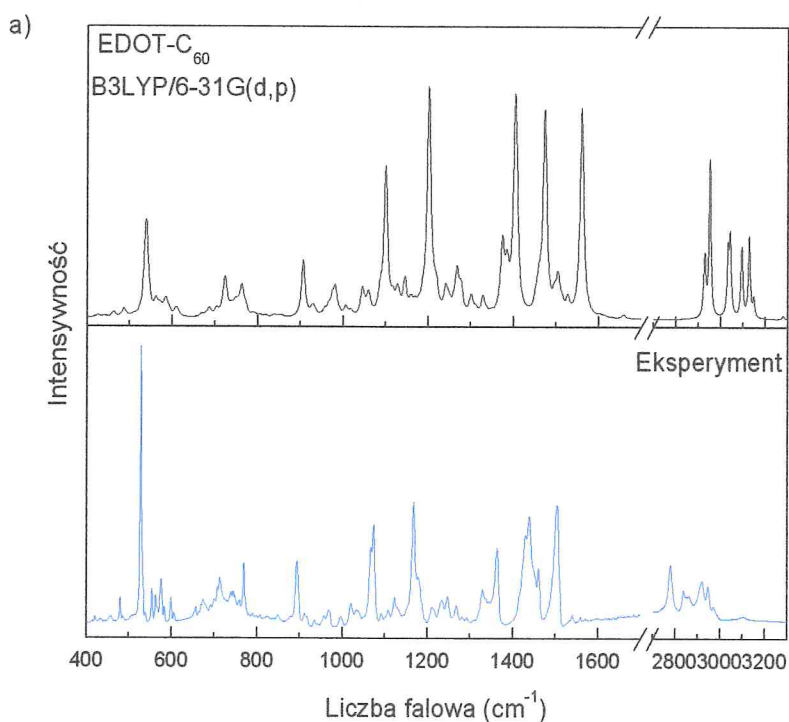
Rysunek 43: Zoptymalizowana geometria diady HXT-C₆₀ pokazana w dwóch projekcjach [74].

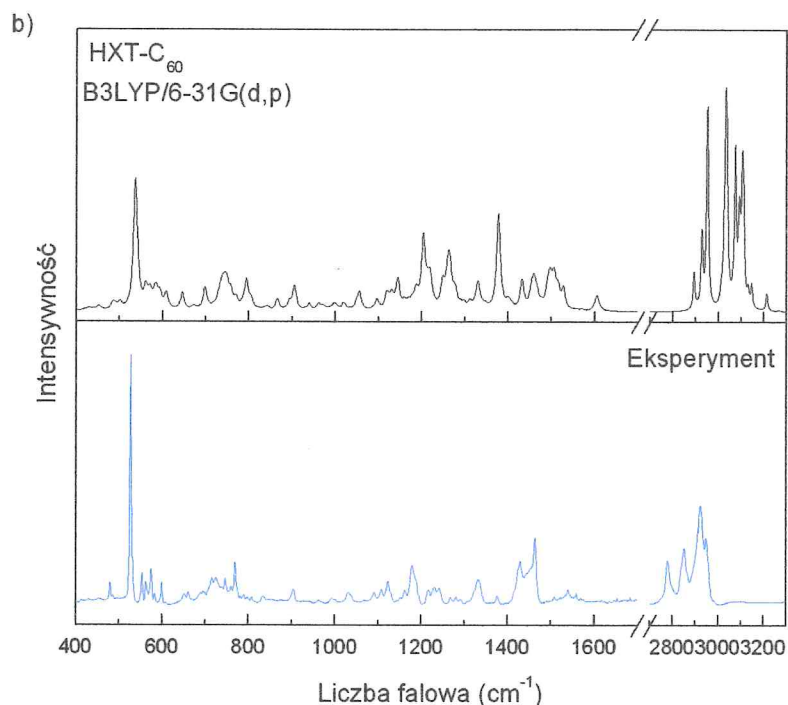
Widma rozpraszania ramanowskiego rejestrowano w temperaturze pokojowej dla długości fali światła wzbudzającego 514, 488 i 458 nm, o mocy wiązki mniejszej niż 1mW. Widmo oscylacyjne w podczerwieni badano w temperaturze pokojowej, w pastylce KBr, w szerokim zakresie spektralnym 400-7500 cm⁻¹.

Widma oscylacyjne są skomplikowane ze względu na wielkość i budowę badanych diad. Diady EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ są scharakteryzowane 246 i 282 drganiami normalnymi, odpowiednio. Z powodu skomplikowanej analizy modów normalnych przy tak dużej ilości drgań, zbadano tylko najintensywniejsze i charakterystyczne dla badanych układów molekularnych.

Rysunek 44a pokazuje doświadczalne i obliczone widma absorpcji w podczerwieni badanych diad. Główna różnica między nimi leży w zakresie 700-1600 cm⁻¹. W zaprezentowanych diadach obserwujemy silne pasma 536 i 537 cm⁻¹ i słabe w 583 cm⁻¹, które pojawia się także w widmie cząsteczki C₆₀ i odpowiada

modom T_{1u} (1) i T_{1u} (2) fulerenu. Pozostałe pasma fulerenowe T_{1u} (3) i T_{1u} (4) powinny być obserwowane w 1183 i 1428 cm^{-1} . Dla EDOT- C_{60} pojawiają się intensywne pasma w 1099, 1201, 1406, 1474 i 1560 cm^{-1} związane z rozciąganiem $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, zginaniem C=C-H , kołysaniem CH_2 , wahanie C=C-O i rozciąganiem C=C . Drgania te związane są z tiofenową częścią diady. W widmie HXT- C_{60} pasm jest mniej i mają one mniejszą intensywność. Wynika to z różnic w strukturze pochodnej tiofenu.



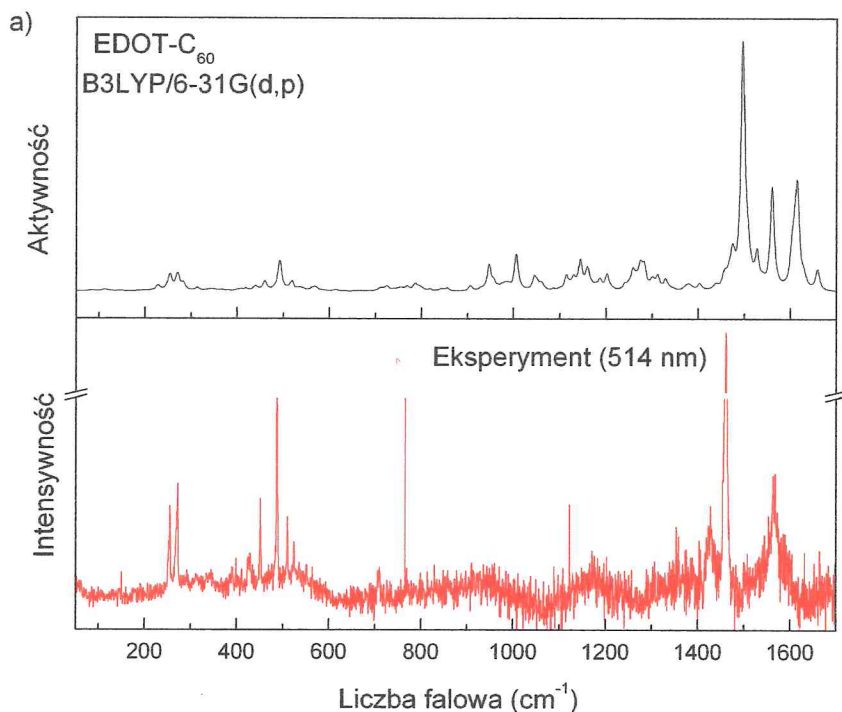


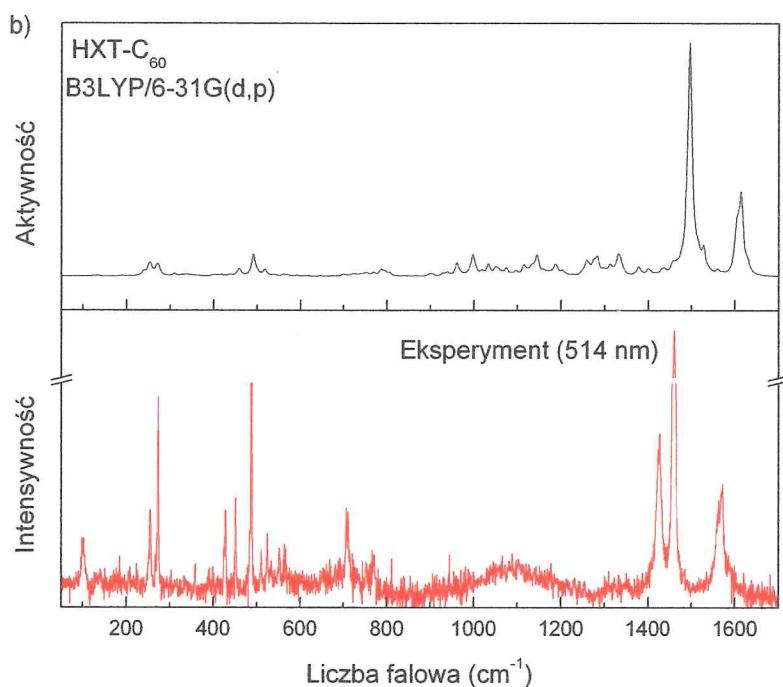
Rysunek 44: Obliczone i eksperymentalne widma absorpcji w podczerwieni diad: a) EDOT-C₆₀, b) HXT-C₆₀, rozproszonych w matrycy KBr, zmierzone w temperaturze pokojowej. Widma eksperymentalne zostały porównane z widmami otrzymanymi z obliczeń teoretycznych [74].

Cząsteczka EDOT, poza pierścieniami tiofenu posiada pierścień sześciocłonowy z dwoma atomami tlenu, natomiast cząsteczka HTX posiada długi alifatyczny łańcuch. Te różnice strukturalne powodują, że obserwowane są nowe lub inne pasma. Wynikają one z deformacji pierścienia C₄O₂ w EDOT lub zginania i rozciągania alifatycznego łańcucha C₆H₁₃ w HXT. Oczywiście, dla HXT-C₆₀ większość pasm wynika z różnych wibracji wiązań C-H: wahanie/kołysanie CH₂, (744 i 794 cm⁻¹), skręcanie CH₂ (1119 cm⁻¹), kołysanie CH₂ (1264 i 1378 cm⁻¹), drgania nożycowe CH₂ (1505 cm⁻¹). Relatywnie intensywne drganie w 1204 cm⁻¹ to rozciąganie grupy N-CH₃. Pewne

charakterystyczne pasma są widoczne w obszarze wibracji rozciągających C-H w zakresie $2800\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$; ich zwiększenie intensywności w HXT-C₆₀ wiąże się ze wzrostem ilości wiązań C-H.

Widma rozpraszania ramanowskiego obliczone dla EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ pokazane są na rysunku 45a i 45b. Różnice w widmach rozpraszania ramanowskiego są mniejsze niż w widmach podczerwieni IR. Co więcej, widma Ramana składają się z tylko kilku intensywnych pasm. W szczególności kilka dodatkowych i silnych pasm pojawia się, gdy zamiast łańcucha alifatycznego dołączamy grupę etylenodioksynową. Pod tym względem najbardziej interesujący jest obszar $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, gdzie obserwujemy najintensywniejsze pasma związane z rozciąganiem wiązań C=C. W widmie EDOT-C₆₀ występują silne i dobrze rozdzielone pasma 1496 , 1560 i 1615 cm^{-1} . Wszystkie one posiadają strukturę. W analogicznym regionie dla HXT-C₆₀ obserwuje się pasma 1497 i 1615 cm^{-1} posiadające słabe składowe.



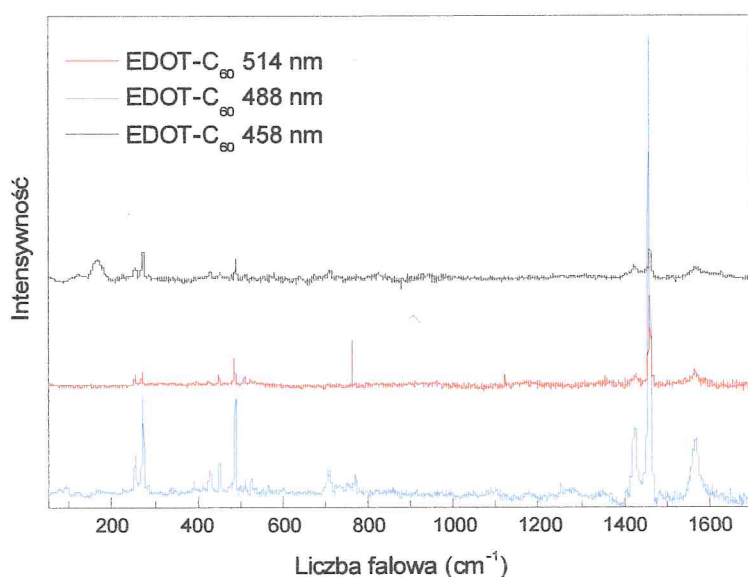


Rysunek 45: Obliczone i eksperymentalne widma rozpraszania ramanowskiego diad: a) EDOT-C₆₀, b) HXT-C₆₀, zmierzone w temperaturze pokojowej. Widma eksperymentalne zostały porównane z widmami otrzymanymi z obliczeń teoretycznych.

Intensywne pasmo przy 1496/1497cm⁻¹ przyporządkowujemy modowi A_g(2) molekuły C₆₀; pasmo 1615 cm⁻¹ jest pasmem złożonym i obserwuje się je dla obu badanych diad. Zawiera ono około 10 drgań normalnych o podobnej intensywności, związanych z różnymi wibracjami wiązania C=C w molekułe C₆₀ (jedno z nich to H_g(8)). Pasma w 1560 cm⁻¹ wiąże się z drganiami rozciągającymi w płaszczyźnie C=C w diadzie EDOT-C₆₀, ponadto są tu podstawowe linie ramanowskie typowe dla cząsteczki fullerenu, ich położenie jest niemal identyczne w obu badanych diadach. Dublet w 260 cm⁻¹ wiąże się z drganiem H_g(1) i pokazuje bardzo małe różnice; drganie H_g(2), A_g(1) oraz H_u(2), obserwujemy odpowiednio w 460/459, 492 i 518 cm⁻¹, dla badanych diad EDOT-C₆₀/HXT-C₆₀. Drgania wiązań C-H EDOT-C₆₀ zlokalizowane w obszarze 2900-3300 cm⁻¹, są

zróżnicowane. Odpowiednie pasma C-H w diadzie HXT-C₆₀ są jeszcze bardziej złożone. W HXT-C₆₀ liczba składowych pasm jest większa niż diadzie EDOT-C₆₀; niektóre ze składowych są rozszczepione. Różnice te są zrozumiałe, gdy weźmiemy pod uwagę długi, alifatyczny łańcuch zawierający pięć grup CH₂ i jedną CH₃, których oscylacje mogą być dodatkowo sprzężone. Z drugiej strony grupy te znajdują się w różnych polach lokalnych powodujących przesunięcia częstości drgań.

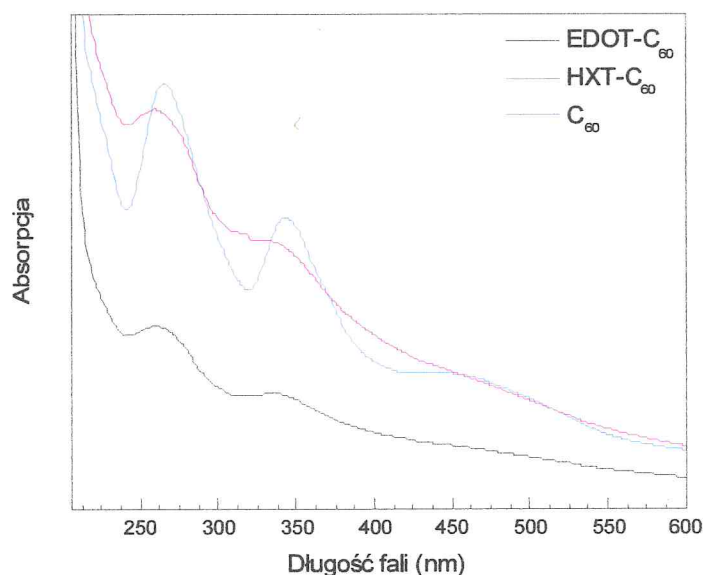
Aby zbadać zależność widma Ramana od długości fali wzbudzającej przeprowadzono stosowne pomiary używając światła laserowego o trzech długościach fal. Wyniki uzyskane dla EDOT-C₆₀ pokazano na rysunku 46.



Rysunek 46: Eksperymentalne widmo rozpraszania ramanowskiego dla diady EDOT-C₆₀ ($\lambda_{exc} = 458, 488$ i 514 nm).

W widmie ramanowskim EDOT-C₆₀ widoczne są linie typowe dla diad, ale ich intensywność jest silnie zależna od wzbudzenia. Zatem nie można wykluczyć efektu rezonansu ramanowskiego, ale trzy punkty pomiarowe nie są wystarczające, by potwierdzić to zjawisko. Niestety nasze próby w celu otrzymania widm dla innych wzbudzeń nie przyniosły pożądanych rezultatów.

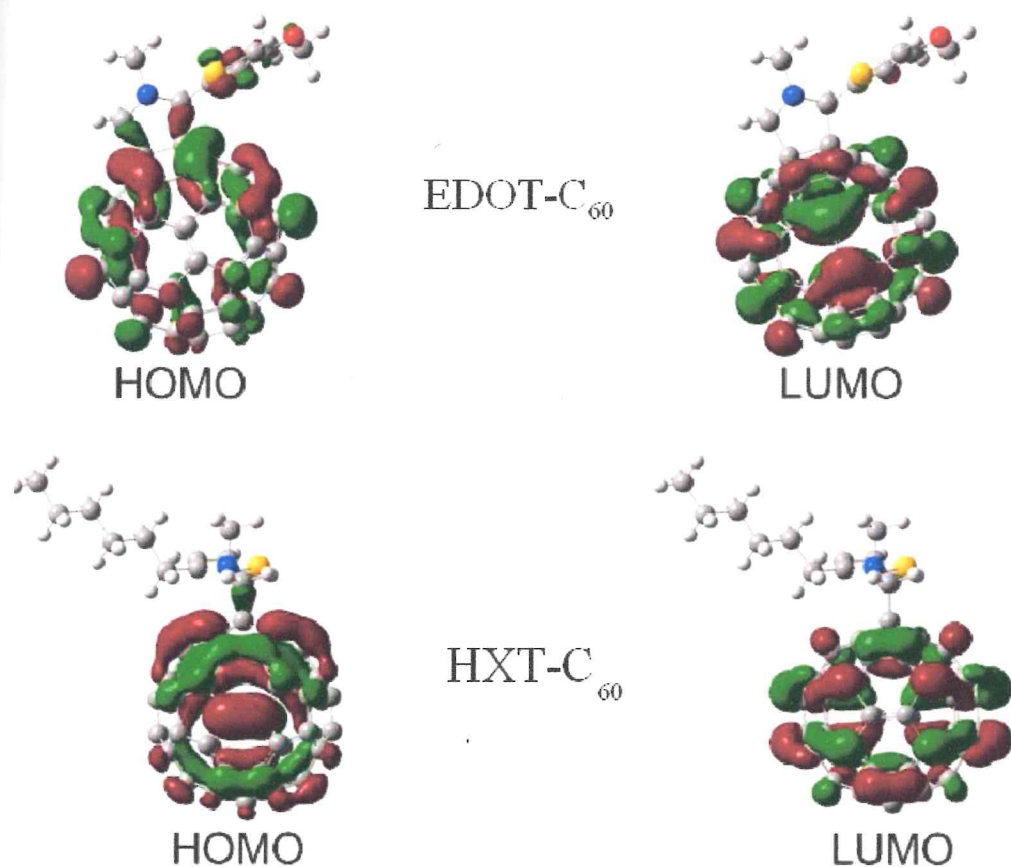
Eksperymentalne widma absorpcji UV-Vis dla diad EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ przedstawia rysunek 47. W celu zinterpretowania widm UV-Vis dokonano obliczeń dozwolonych przejść. Zazwyczaj takie obliczenia są stosowane do opisanie ograniczonej ilości nisko leżących stanów (ze względu na długi czas obliczeniowy). W tym przypadku wielka liczba stanów zmusiła nas do obliczenia tylko pierwszych 200 wzbudzonych stanów; wypełnia to zakres badanego widma 200-1000 nm.



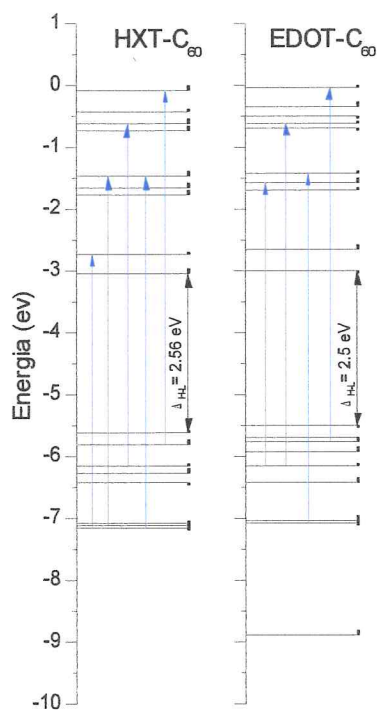
Rysunek 47: Widma absorpcji elektronowej badanych diad EDOT-C₆₀, HXT-C₆₀ rozproszonych w pastylce KBr, zmierzone w temperaturze pokojowej.

W celu właściwej interpretacji otrzymanych widm na rysunku umieszczono dodatkowo widmo cząsteczki C_{60} . Widać, że widma diad są podobne do siebie i są zdominowane przez pasma charakterystyczne dla molekuly C_{60} . Dla samego fulerenu widać dwa oddzielne pasma w 266 i 343 nm związane z dozwolonymi przejściami dipolowymi. W diadach obserwuje się pewne różnice związane ze zmianami geometrii molekuł chromofora. Pasma C_{60} w 266 nm jest wyraźnie przesunięte w kierunku krótszych długości fal. Podobnie w obu diadach pasmo 343 nm czystego C_{60} przesuwa się do 335 nm dla EDOT- C_{60} i 334 nm dla HXT- C_{60} .

Dla pełniejszego zrozumienia różnic przeprowadzono obliczenia TD-DFT energii przejść dla diad EDOT- C_{60} i HXT- C_{60} . W zbadanych orbitalach molekularnych gęstość elektronowa jest zlokalizowana na jednej cząstce, na fulerenu (Rys. 47). Wszystkie stany HOMO i LUMO są zlokalizowane na cząstce fulerenu. Przerwa energetyczna HOMO-LUMO jest jednakowa dla obu badanych materiałów. Dla HXT- C_{60} ma ona wartość 2,56 eV natomiast dla EDOT- C_{60} ma wartość 2,5 eV. W diadach HXT- C_{60} , EDOT- C_{60} najsilniejsze przejścia są związane ze wzbudzeniami międzymolekularnymi części fulerenowej diad.



Rysunek 48: Orbitale molekularne HOMO (lewa strona) i LUMO (prawa strona) diad EDOT-F (górna część), HXT-F (dolna część). Kolorem czerwonym i zielonym różnicowano funkcje falowe o przeciwnych znakach [75].



Rysunek 49: Poziomy energetyczne dla izolowanych diad HXT-C₆₀, EDOT-C₆₀. Przedstawione zostały tylko cytowane poziomy energetyczne. Niebieskie strzałki odpowiadają przejściom: LE(F) [75].

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylatora	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₆₅	315.15	0.0983	0.3736 (H-14→L+2)	LE(F)
S ₆₇	311.11	0.0673	0.51927 (H-5→L+5)	ICT
S ₆₈	307.58	0.0604	0.31751 (H-15→L+2) 0.31348 (H-4→L+4)	LE(F) LE(F)
S ₇₀	302.63	0.0526	0.57675 (H-6→L+5)	ICT
S ₇₂	298.59	0.0879	0.42935 (H-4→L+6)	LE(F)
S ₇₃	298.29	0.0525	0.4587 (H-4→L+6)	LE(F)
S ₁₁₇	261.21	0.0552	0.35701 (H-4→L+7)	LE(F)

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylatora	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₆₅	315.15	0.0983	0.3736 (H-14→L+2)	LE(F)
S ₆₇	311.11	0.0673	0.51927 (H-5→L+5)	ICT
S ₁₂₀	259.58	0.079	0.30749 (H-10→L+4)	LE(F)
S ₁₂₄	257.04	0.057	0.28977 (H-11→L+5)	LE(F)
S ₁₂₈	256.08	0.0792	0.31404 (H-14→L+5)	LE(F)
S ₁₃₇	250.03	0.0492	0.36391 (H-10→L+5)	LE(F)
S ₁₄₇	244.4	0.1238	0.29081 (H-13→L+6)	LE(F)
S ₁₅₀	242.18	0.4854	0.33078 (H-4→L+10)	LE(F)
S ₁₅₆	239.03	0.118	0.39109 (H-14→L+6)	LE(F)
S ₁₅₇	238.6	0.0531	0.35657 (H-5→L+9)	ICT
S ₁₆₆	234.48	0.2629	0.32408 (H-3→L+14)	LE(F)
S ₁₉₉	223.23	0.0541	-0.377 (H-5→L+13)	LE(T)

Tabela 6: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady HXT-C₆₀. Wyniki otrzymano z obliczeń teoretycznych TD-B3LYP/6-31G(d,p) [75].

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylatora	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₇₀	316.64	0.0577	0.30383 (H-11→L+2)	LE(F)
S ₇₁	314.73	0.073	0.43696 (H-14→L+2)	LE(F)
S ₇₂	306.41	0.0503	0.40094 (H-4→L+6)	ICT
S ₇₇	298.14	0.1336	0.46659 (H-6→L+5)	LE(F)
S ₁₁₈	261.66	0.0751	0.31918 (H-2→L+10)	LE(F)
S ₁₂₀	259.98	0.0846	0.30127 (H-10→L+4)	LE(F)
S ₁₅₉	243.44	0.0797	0.34316 (H-13→L+6)	LE(F)
S ₁₆₀	241.61	0.0854	0.47562 (H-6→L+12)	LE(F)
S ₁₆₁	240.9	0.3661	0.30126 (H-6→L+10)	LE(F)
S ₁₆₆	238.78	0.0633	0.41826 (H-11→L+6)	LE(F)
S ₁₆₇	238.78	0.1405	0.36348 (H-13→L+6)	LE(F)

Stan	Długość fali (nm)	Siła oscylatora	Charakter	Rodzaj przejścia
S ₁₇₁	234.9	0.0621	0.36013 (H-7→L+7)	ICT
S ₁₇₃	234.61	0.2663	0.26152 (H-3→L+14)	LE(F)
S ₁₇₄	234.16	0.0964	0.41522 (H-4→L+13)	LE(T)
S ₁₇₅	233.97	0.0534	0.34021 (H-21→L)	LE(F)
S ₁₉₃	227.38	0.051	0.56996 (H-6→L+13)	ICT

Tabela 7: Przerwa energetyczna, siła oscylacyjna i charakter przejścia w stanie wzbudzonym diady EDOT-C₆₀. Wyniki otrzymano z obliczeń teoretycznych TD-B3LYP/6-31G(d,p) [75].

6.1.4. (Fe-TPP)₂O-C₆₀, (Fe-TPP)₂O-C₇₀. (Mn-TNP)₂O-C₆₀, (Mn-TNP)₂O-C₇₀.

Ostatnio wiele prac było poświęconych donorom i akceptorom syntetycznym z dobrze zdefiniowanymi architekturami. Celem tych badań było poszukiwanie nowych materiałów zarówno by rozwinać sztuczne fotosyntetyczne systemy jak również dla nanotechnologii i elektroniki molekularnej. Nie tylko najpopularniejszy C₆₀ ale i C₇₀ ma właściwości pozwalające użyć je do budowy supermolekularnych układów. Z kolei porfiryny o właściwościach silnej absorpcji światła są powszechnie stosowane jako donory elektronów w fotoaktywnych diadach. Obecność metali w pierścieniach porfiryńowych daje im ciekawe właściwości przydatne też w różnych procesach katalitycznych.

Zbadano złożone związki porfiryńowe oraz ich połączenia z C₆₀ i C₇₀ metodami obliczeniowymi i eksperymentalnymi. Jako chromofory użyte zostały dimery tetrafenylo- (TPP) i tetra-naftylo-porfiryn (TNP) związane mostkiem tlenowym. Badane dimery μ-oksyTPP i μ-oksyTNP mają podobną strukturę molekularną (Rys. 50).

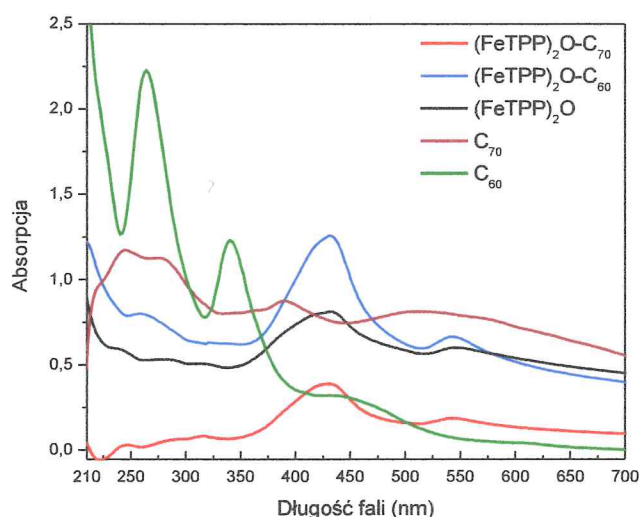
Badano widma elektronowe i oscylacyjne oksy-dimerów i ich diad z

fulerenami w temperaturze pokojowej, rozproszone w pastylce KBr. Zakresy widmowe to 200-850 nm (UV-Vis) i 400-7500 cm^{-1} (IR). Oprócz tych widm absorpcyjnych zbadano rozpraszanie ramanowskie dla długości fal światła wzbudzającego $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ i 488 nm; w obu przypadkach moc lasera była poniżej 1mW. Wstępna optymalizacja geometrii molekuł oraz obliczenia drgań normalnych dla MnTNP^+ wykonano metodą *ab initio* Hatree-Focka. Z uwagi na rozmiar molekuł metody obliczeń są złożone i czasochłonne; dodatkowo atom metalu komplikuje obliczenia. Stąd kilka prób obliczeniowych nie przyniosło pozytywnych rezultatów. Opis niektórych modów został osiągnięty po indywidualnej analizie modów za pomocą Gaussian View.

Widmo absorpcji elektronowej kompleksów $(\text{TPP-Fe})_2\text{-O}$ z C_{60} i C_{70} przedstawiono na rysunku 50. Widmo dimeru $(\text{TPP-Fe})_2\text{-O}$ jest zdominowane przez szerokie, złożone pasmo z maksimum w 432 nm i kilka słabszych pasm w 546, 285, 242 i 230 nm. To pierwsze i najsilniejsze pasmo przyporządkowujemy pasmu Soreta. Wiąże się ono z przejściem ze stanu podstawowego do drugiego stanu wzbudzonego $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$, i pojawia się pomiędzy 380 a 460 nm. Dla tego samego centralnego atomu metalu położenie pasma Soreta zależy od rodzaju podstawnika porfirynowego oraz od pozycji w jakiej jest połączony makropierścień. W dimerach porfirynowych pasmo Soreta ma słabo widoczną strukturę dubletową. Pasma to jest dominujące również w diadach TPP-C_{60} i TPP-C_{70} . Pasma fulerenowe są zaledwie wykrywalne. Widma C_{60} i C_{70} (Rys. 50 i 51), są zdominowane przez pasma odpowiednio w 264, 340 i 450 nm dla C_{60} i 245, 281, 391, 523 i 577 nm dla C_{70} . Podobne pasma obserwowano i opisano jako dozwolone dipolowe przejścia elektronowe przez grupę Leacha [125].

Widma przedstawione na rysunku 51 to widmo absorpcji elektronowej kompleksów $(\text{TNP-Mn})_2\text{O-C}_{60/70}$, fulerenów C_{60} i C_{70} , oraz molekuly odniesienia $(\text{TNP-Mn})_2\text{O}$. Widmo elektronowe $(\text{TNP-Mn})_2\text{O-C}_{60}$ zawiera pasma 261, 337, 379, 487, 591 i 631 nm. Pasma 261, 337 i 487 nm są stosunkowo silne i wyraźne. Dwa pierwsze z nich 261, 337 nm odpowiadają absorpcji fulerenu C_{60} ; w czystym C_{60}

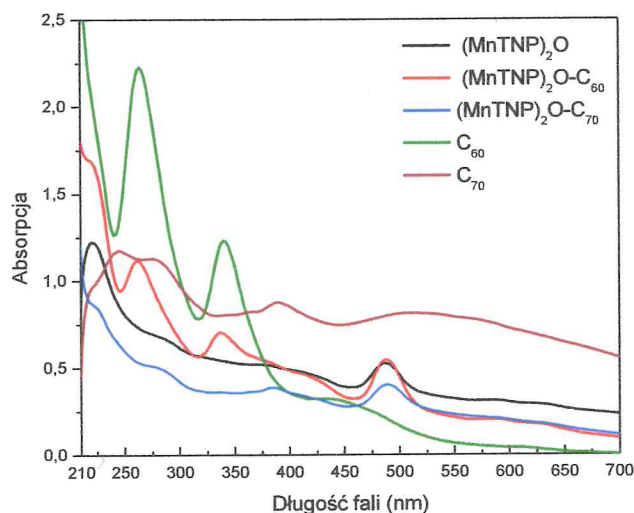
są one obserwowane przy 264 i 340 nm. Pasmo 487 nm charakteryzuje molekułę referencyjną μ -oxy-dimeru $(\text{Fe-TPP})_2\text{O}$. Przesunięcie hipsochromowe pasm fulerenowych o 3 nm i słabe przesunięcie batochromowe dla μ -oxy-dimeru, świadczy o przeniesieniu ładunku elektrycznego po uformowaniu kompleksu. Niektóre pasma w kompleksach fulerenowych są przesunięte hipsochromowo i są poszerzone.



Rysunek 50: Widma absorpcji elektronowej kompleksów fulerenowych μ -oxy-dimeru tetrafenyloporfiryntyżelazowej $(\text{Fe-TPP})_2\text{O-C}_{60/70}$, i molekuł referencyjnych μ -oxy-dimer $(\text{Fe-TPP})_2\text{O}$, oraz C_{60} i C_{70} [77].

Podobnie, przesunięcia pasm są widoczne w układzie z fulerenem C_{70} . Pasma dla C_{70} są zarejestrowane w 283 i 385 nm a dla μ -oxy-dimeru w 489 nm. Podobne przesunięcia pasm obserwowano dla diad TTF- C_{60} [72, 126], PDI- C_{60} [127], fuleren-porfiryna [128], diada oligoporfiryna-fuleren oraz triada fuleren-oligoporfiryna-fuleren [129]. W celu zinterpretowania obserwowanych pasm elektronowych $(\text{TNP-Mn})_2\text{O}$, wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne dla kationu TNP-Mn^+ . Symulowane wzbudzenia przyporządkowane do pasma Soreta

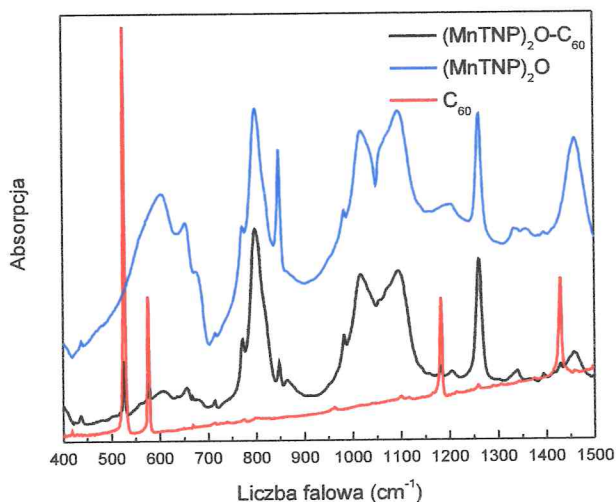
są zlokalizowane pomiędzy 400-450 nm

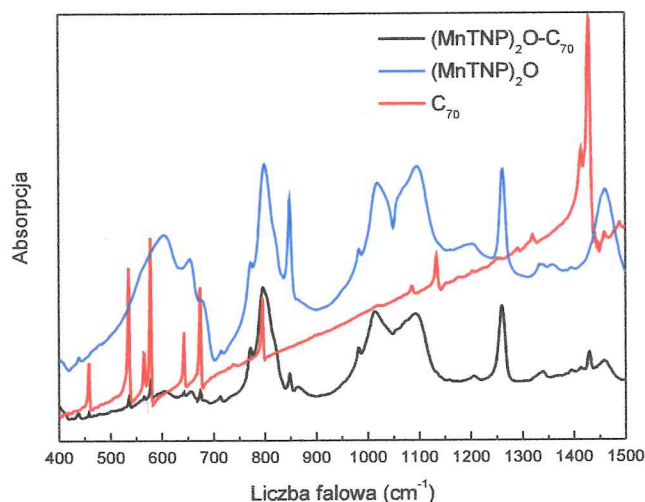


Rysunek 51: Widma absorpcji elektronicznej kompleksów fulerenowych μ -oxy-dimeru tetraaryloporfiryńmanganowej $(Mn-TNP)_2O-C_{60/70}$, i molekuł referencyjnych μ -oxy-dimeru $(Mn-TNP)_2O$, oraz C_{60} i C_{70} [77].

. Odpowiedniość danych obliczeniowych i eksperymentalnych są do zaakceptowania dla skomplikowanych molekuł jak μ -oxy-diamery. Zbadano również absorpcję IR dla kompleksów μ -oxy-dimerów i fulerenów w zakresie $400-1500\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 52). W zakresie tym występują drgania normalne istotne dla scharakteryzowania badanego kompleksu. Rysunek 52 przedstawia widmo IR: kompleksów $(TNP-Mn)_2O-C_{60}$ i $(TNP-Mn)_2O-C_{70}$ oraz widma molekuły referencyjnej μ -oxy-dimeru $(TNP-Mn)_2O$ i fulerenów C_{60} i C_{70} . Obserwuje się dominację drgań pochodzących od μ -oxy-diameru. Pasma przy 1460 cm^{-1} jest przypisane drganiom wiązania $C=C$ μ -oxy-diameru, a pasmo 1250 cm^{-1} z małymi pasmami w zakresie od 1170 do 1350 cm^{-1} są przypisane drganiom zginającym w płaszczyźnie wiązań $C-H$. Podobna interpretacja odnosi się do drgań z zakresu $1000-1150\text{ cm}^{-1}$. Niezwykły kształt pasm może trochę dziwić, ale trzeba

zauważyć, że molekula μ -oxy-dimeru zawiera dwa pierścienie. tetra-naftyloporfirynewe z dwoma jonami manganu, chemicznie połączonymi przez wiązanie metal-tlen-metal. Wiązanie to prowadzi do powstania bardzo dużej cząsteczki, stąd wynika wielkość badanego kompleksu i związana z tym liczba drgań normalnych. Skutkiem tego wiązania jest też pojawienie się kilku drgań wiązań C-H w płaszczyźnie i poza płaszczyzną, pochodzących od różnych fragmentów wchodzących w skład kompleksu np. grupy fenylovej lub grupy naftylovej. Podobny efekt był obserwowany w naszych wcześniejszych badaniach [133]. Silne i szerokie pasma poniżej 900 cm^{-1} są spowodowane deformacją poza płaszczyzną wiązań C-H.



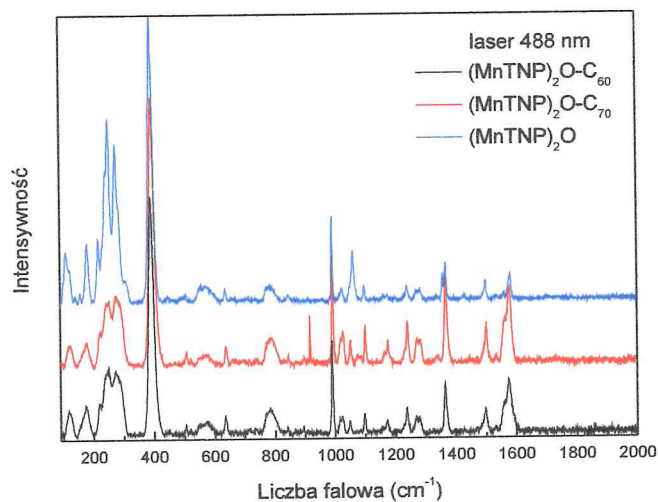


Rysunek 52: Widma absorpcji w podczerwieni kompleksów fulerenowych μ -oxy-dimeru tetraaftylporfiryny manganowej $(Mn-TNP)_2O-C_{60/70}$, i molekuł referencyjnych μ -oxy-dimeru $(Mn-TNP)_2O$, oraz C_{60} i C_{70} .

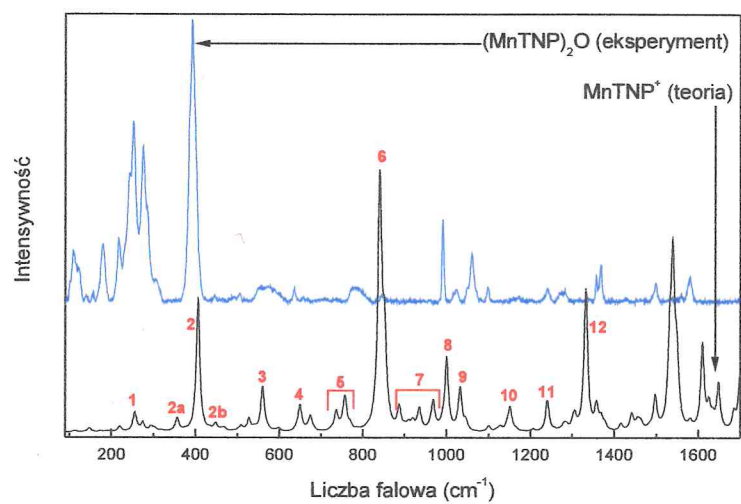
Widma wibracyjne kompleksów są z pewnym przybliżeniem superpozycją widm składników wchodzących w skład kompleksu, tzn. fulerenu i μ -oxy-dimeru. Słabe przesunięcie pasm sugeruje, że występuje przeniesienie ładunku elektrycznego ale w badanym kompleksie jest ono bardzo słabe. Przyczyną tego niewielkiego przesunięcia jest słabe oddziaływanie van der Waalsa fulerenu z molekułami μ -oxy-dimeru. Podsumowując powyższe rozważania dla tych i podobnych kompleksów molekularnych widać, że powstanie chemicznie związanych diad fuleren-porfiryna powoduje zmiany w dystrybucji ładunku w części porfirynej. Efekt ten wpływa mocno na stałą siłową wibracji a w rezultacie na częstotliwości i szerokości pasm porfiryńowych.

Widmo rozpraszania ramanowskiego, ze względu na inne reguły wyboru daje komplementarne informacje o drganiach normalnych w stosunku do obserwowanych w widmie IR. Badania rozproszenia Ramana przeprowadzono dla długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$. Widmo kompleksów (Rys. 53)

jest zdominowane przez pasma pochodzące od molekuly μ -oxy-dimeru, aczkolwiek wykrywalne są również słabe pasma pochodzące od fulerenu. Analiza widm Ramana dwóch kompleksów fulerenowych potwierdza nasze wnioski z analizy widm w podczerwieni, że są one superpozycją widm składników kompleksów. Intensywność linii ramanowskich silnie zależy od długości fali lasera wzbudzającego. Szczegółowa analiza widm kompleksu C_{70} i μ -oxy-dimeru z Mn dla wiązek wzbudzonych 488 i 633 nm potwierdza ten wniosek. W tabeli zebrano przypisanie drgań normalnych obserwowanych w widmie. Analiza widm Ramana pozwala na postawienie hipotezy, że redystrybucja ładunku odbywa się i na fulerenie i na porfirynie po uformowaniu kompleksu $C_{60/70}$ - μ -oxy-dimer. Efekt ten jest widoczny na widmie jako przesunięcie i/lub małe poszerzenie pasm wibracyjnych i elektronowych w porównaniu do tychże dla składowych molekuł.



Rysunek 53: Widma rozpraszania ramanowskiego kompleksów fulerenowych μ -oxy-dimeru z tetra-naftyloporfiryńmanganową. $(TNP-Mn)_2O-C_{60/70}$, i molekuł referencyjnych μ -oxy-dimeru $(TNP-Mn)_2O$, oraz C_{60} i C_{70} [77].



Rysunek 54: Porównanie widma eksperymentalnego rozpraszania ramanowskiego molekuly referencyjnej μ -oxy-dimeru $(\text{TNP-Mn})_2\text{O}$, z widmem otrzymanym z obliczeń teoretycznych.

Nr	Raman [cm ⁻¹]	Opis drgania
1	255	def. poza płaszczyzną
2a	357	Mn-N roz. w płaszczyźnie i def. gr. naftalenowej
2	406	Mn-N roz. w płaszczyźnie i roz. C=C
2b	449	def. poza płaszczyzną
3	560	N-Mn-N zgn. w płaszczyźnie i def. gr. naftalenowej
4	650	def. poza płaszczyzną i def. gr. naftalenowej
5	736	głównie def. gr. naftalenowej
	755	
6	758	zgn. poza płaszczyzną C-H (wszystkie wiązania C-H) i def. poza płaszczyzną
	839	
	842	
7	851	zgn. poza płaszczyzną C-H (wiązania C-H w gr. naftalenowej)
	887	
	936	
8	968	zgn. w płaszczyźnie C-C=C (centralne i zgn. C-H (gr. naftalenowej))
	1000	

Nr	Raman [cm ⁻¹]	Opis drgania
9	1033	zgn. w płaszczyźnie C-H (centralne) i zgn. C-H poza płaszczyzną (gr. naftalenowa)
10	1151	roz. Mn-N w płaszczyźnie (symetryczne) i zgn. C-H poza płaszczyzną
11	1239 1240	zgn. w płaszczyźnie C-H (centralne)
12	1332	roz. Mn-N w płaszczyźnie i zgn. C-H w płaszczyźnie (centralne)

Tabela 8: Przypisanie linii ramanowskich dla kationu MnTNP⁺. Drgania normalne (IR i R) dla fulerenu cytowane z [77]. Znaczenie zastosowanych oznaczeń: roz.-rozciąganie, zgn. - zginanie, def.- deformacja, wah.- wahanie, kol.- kołysanie, noz. – deformacje nożycowe.

6.2. Właściwości spektralne warstw Langmuira-Blodgett

W procesie konwersji energii słonecznej na elektryczną i generowania fotoprądu w układach fotoelektrochemicznych istotną rolę odgrywają molekuly będące w bezpośrednim kontakcie z elektrodą metalową lub półprzewodnikową. W celu zbadania procesów zachodzących na granicy układ molekularny-elektroda przeprowadzono badania spektroskopowe niniejszych układów perylenowych w postaci cienkich warstw molekularnych typu LB.

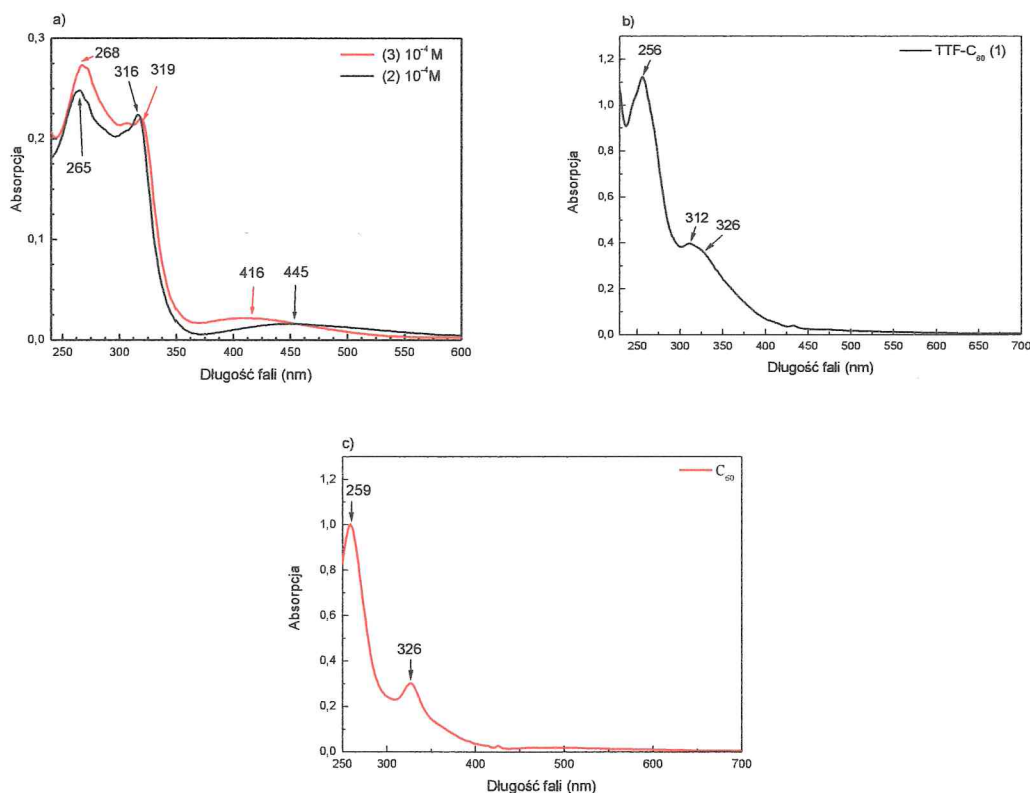
6.2.1. Absorpcja i fluorescencja diad.

6.2.1.1. TTF-C₆₀

Widmo absorpcji otrzymane dla pochodnej tetratiafulwalenu w chloroformie (rysunek 55) charakteryzuje się trzema pasmami w zakresie od 200 do 320 nm: $\lambda = 268$ i 319 nm dla molekuly bisbromometylu (3) i $\lambda = 265$ i 316 nm dla bismetoksykarbonylu (2). Te pasma absorpcyjne związane są z przejściem

elektronu między podstawowym stanem singletowym S_0 i wzbudzonym stanem S_2 . W zakresie od 400 do 450 nm obserwuje się co najmniej dwa pasma: $\lambda = 416$ nm dla (3) i $\lambda = 445$ nm dla (2), odpowiedzialne za przejścia z poziomu podstawowego (singletowego stanu elektronowego S_0) na kolejne poziomy oscylacyjne pierwszego stanu wzbudzonego S_1 . Aby wykluczyć tworzenia agregatów przeprowadzono badania stężeniowe (w zakresie od 10^{-4} do 10^{-6} M), które jednak nie wykazały różnic w kształcie widma ani w położeniach pasm i szerokościach połówkowych, co ewidentnie wskazuje na obecność struktur monomerycznych [130].

Molekuły fulerenu charakteryzują się dwoma silnymi pasmami przy około 258 i 327 nm (rysunek 55), co jest zgodne z danymi literaturowymi [129].



Rysunek 55 . Widma absorpcji: a), molekuł referencyjnych 2 i 3, b) diady TTF- C_{60} (C) oraz c) molekuły C_{60} w chloroformie (stężenie 10^{-4} M).

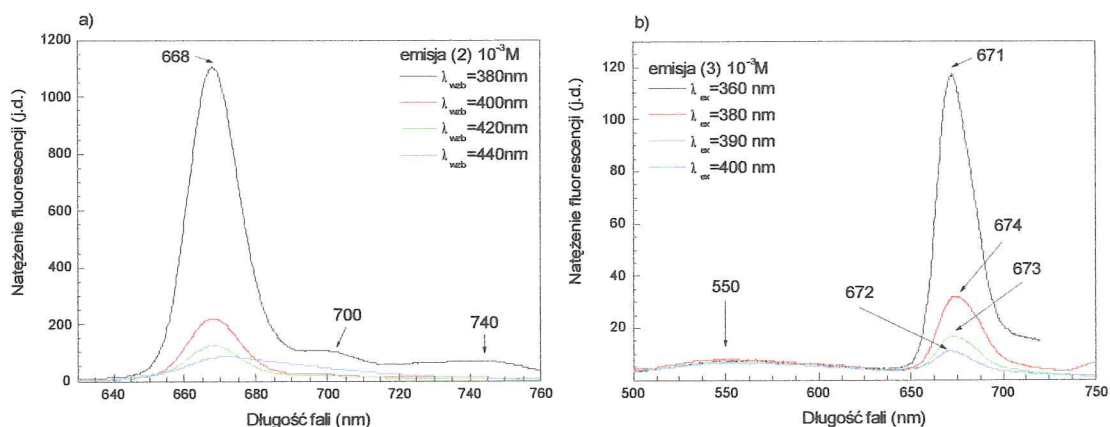
Widmo absorpcji diady TTF-C₆₀ (rysunek 55) w niewielkim stopniu różni się położeniem maksimów pasm w porównaniu z położeniem pasm widm zarejestrowanych dla molekuł referencyjnych, co mogłoby wskazywać na słabe oddziaływanie między molekułami z fulerem C₆₀. Badania spektroskopowe w podczerwieni, które prowadzą do potwierdzenia wniosku, że w badanym układzie obserwujemy zjawisko przeniesienia ładunku między pochodnymi TTF i molekułą C₆₀, zostały omówione w podrozdziale 6.1.1.

W układzie TTF-C₆₀ rozpuszczonym w chloroformie obserwowane są niewielkie przesunięcia maksimów pasm absorpcji w stosunku do położenia pasm dla molekuł referencyjnych i wynoszą one od 7 do 10 nm. Największe przesunięcie obserwuje się dla stężenia 10⁻⁴ M, dla pasma $\lambda = 267$ nm (3 i 2). Przesunięcie o około 10 nm jest wynikiem silnego oddziaływania między tymi molekułami i pokazuje istotny wpływ molekuły fulerenu na właściwości elektronowe pochodnych TTF, wynikające ze zmiany gęstości elektronowej. Zmianom ulegają również stosunki natężeń poszczególnych pasm. Dla układu TTF-C₆₀ obserwuje się zmniejszenie stosunków natężenia maksimów pasm w porównaniu z analogicznym stosunkiem dla molekuł referencyjnych. Wartości szerokości połówkowych również ulegają zmianie i w przypadku diady zwiększają się w stosunku do odpowiedniej wartości szerokości połówkowej dla molekuły referencyjnej. Wszystkie zaobserwowane zmiany spektralne są dowodem na redystrybucję ładunku w układach TTF-C₆₀ i tym samym potwierdzają oddziaływanie między molekułami tworzącymi te układy.

Badania metodami spektroskopii emisyjnej pokazały, że pochodne tetratiafulwalenu TTF wykazują słabą fluorescencję. Przeprowadzono badania fluorescencji dla różnych długości fali wzbudzającej i w szerokim zakresie stężeń barwników (od 10⁻³ do 10⁻⁶ M). Widma fluorescencji dla molekuł referencyjnych pochodnych TTF, przedstawiono na rysunku 56.

Dla wszystkich wyżej wymienionych układów nie zaobserwowano zmian w kształtach widm, położeniach maksimów pasm, szerokościach połówkowych i

stosunkach natężeń pasm w zależności od stężenia i długości fali wzbudzającej. Ta obserwacja sugeruje, że dla tych układów o różnych stężeniach mamy do czynienia z tymi samymi formami badanych układów.

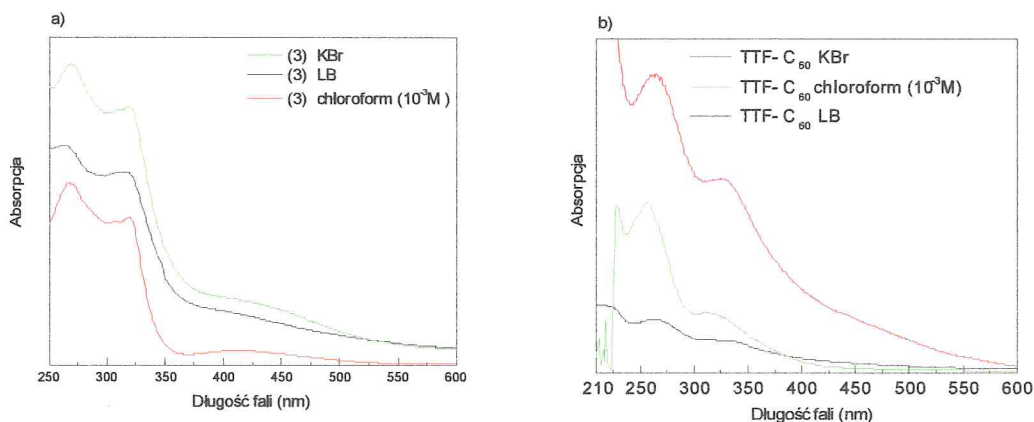


Rysunek 56: Widma fluorescencji molekuł referencyjnych 2 (a) i 3 (b) w chloroformie (stężenie 10^{-3} M), przy różnych długościach fali wzbudzającej.

W procesie konwersji energii słonecznej na elektryczną i generowania fotoprądu w układach fotoelektrochemicznych istotną rolę odgrywają molekuly będące w bezpośrednim kontakcie z elektrodą metalową lub półprzewodnikową. W celu zbadania procesów zachodzących na granicy układ molekularny-elektroda przeprowadzono badania spektroskopowe niniejszych układów w postaci cienkich warstw molekularnych typu LB.

Rysunek 57 przedstawia przykładowe widma absorpcji diady TTF- C_{60} i molekuł referencyjnych dla 5 warstw LB na podłożu kwarcowym. Maksima pasm dla diady TTF- C_{60} w warstwie LB obserwowane są przy $\lambda = 225, 266$ i 341 nm. W porównaniu z położeniem pasm zarejestrowanych w roztworze ww. pasma ulegają bathochromowym przesunięciom dla dwóch pierwszych długości fali i przesunięciu hipsochromowemu względem trzeciej długości fali o 15 nm. Szerokości połówkowe pasm absorpcji dla warstw LB badanej diady są większe

od szerokości połówkowych zmierzonych w chloroformie, dla stężenia 10^{-3} M. Także stosunki natężeń pasm absorpcji ulegają zmianie. W przypadku warstw LB wartości stosunków natężeń pasm zmniejszają się w porównaniu ze stosunkami pasm dla roztworu badanej diady. Nie pojawia się jednak żadne dodatkowe maksimum, które mogłoby ewidentnie świadczyć o powstawaniu dimerów. Kształt widm absorpcji dla warstw LB, dla diady TTF- C_{60} , otrzymanych przez Vitukhnovskiego i współpracowników [131], a także wyniki otrzymane przez Fergusona [132] dla dimera różnią się od danych otrzymanych w niniejszej pracy. Potwierdza to naszą hipotezę, że za obserwowane zmiany odpowiedzialna jest przede wszystkim interakcja między molekułami i podłożem elektrodowym oraz zmiana gęstości elektronowej w warstwach LB w wyniku oddziaływania z podłożem, a nie istnieniu struktur zagregowanych.



Rysunek 57: Widma absorpcji dla molekuly referencyjnej (3) i diady, dla 5 warstw na podłożu kwarcowym. Dla porównania podano widma tychże substancji w roztworze chloroformu i w pastylce KBr.

Widma fluorescencji dla warstw LB zarejestrowano tylko dla warstw utworzonych z molekuł referencyjnych, natomiast diada TTF- C_{60} nie wykazała fluorescencji. Brak fluorescencji można tłumaczyć bardzo silnym oddziaływaniem

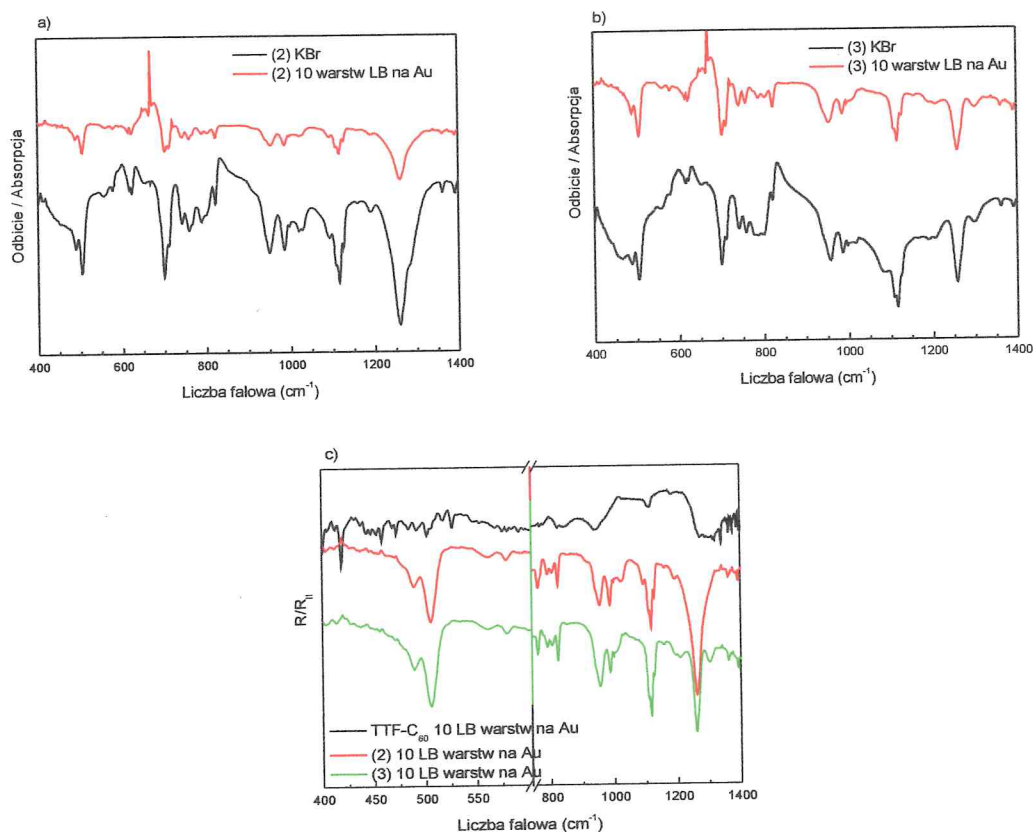
między tymi molekułami i podłożem oraz silnym oddziaływaniem pomiędzy chromoforami i TTF oraz C₆₀, które prowadzi do silnego wygaszenia fluorescencji.

6.2.2. Orientacja molekuł na podłożach stałych.

6.2.2.1. TTF-C₆₀

Widma odbicia-absorpcji warstw Langmuira-Blodgett diad TTF-C₆₀ i molekuł referencyjnych, w świetle niespolaryzowanym i spolaryzowanym przedstawiają rysunki 58 i 59.

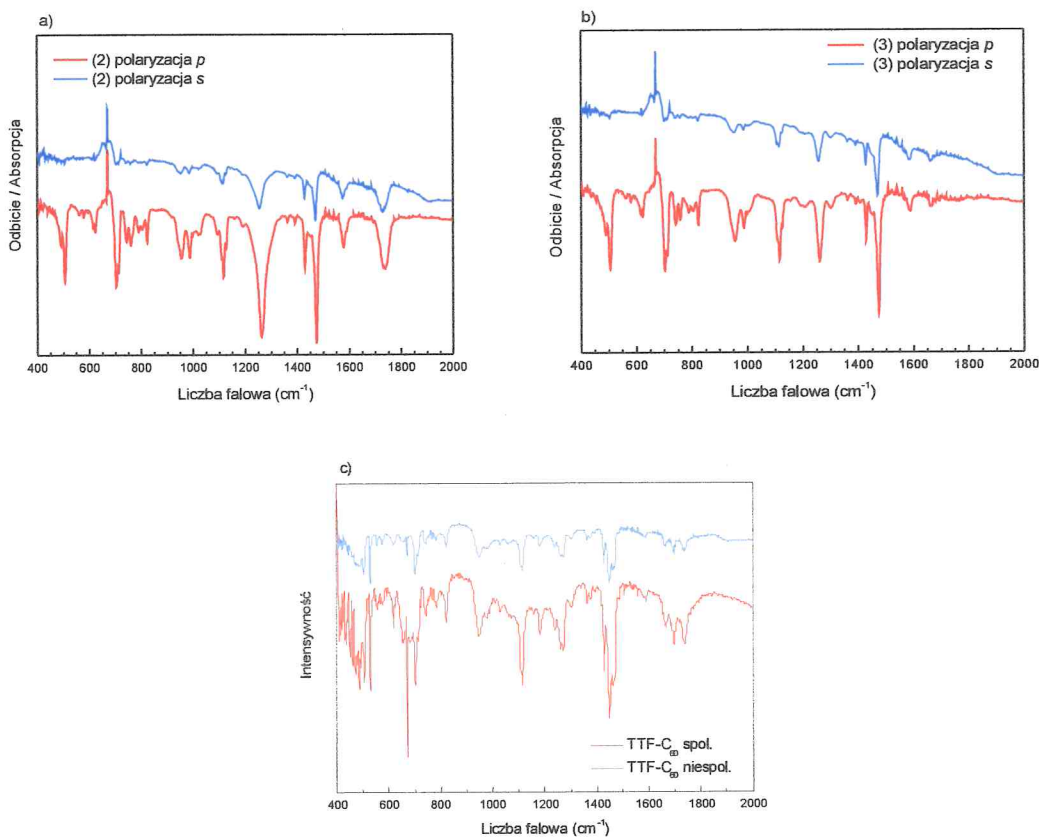
Pasma, które są obserwowane dla warstw molekuły 2 i 3 występują także w widmach diady TTF-C₆₀. W widmach tych obserwowane jest przesunięcie pasm, zarówno względem pasm zarejestrowanych w matrycy KBr jak i pasm otrzymanych dla warstw LB diady. Największe zmiany obserwowane są dla diady, co może sugerować, że przyłączone do TTF molekuły C₆₀ usztywniają układ, nie pozwalając na swobodne oscylacje wiązań C=O. Obserwowane przesunięcia pasm nie tylko dla molekuł 2 i 3 ale i dla diady z C₆₀ to również efekt zmiany gęstości elektronowej w układzie molekularnym, spowodowanej oddziaływaniem układu molekularnego z podłożem stałym. Związany z tym jest transfer elektronu między molekułami pochodnych TTF oraz C₆₀ jak i między warstwą LB i podłożem. Zmiana szerokości połówkowych pasm, a także zmiana stosunków ich natężeń wskazują na silne oddziaływania międzymolekularne. Fakt ten jest konsekwencją redystrybucji elektronów na złączu materiału molekularnego i warstwy złota stanowiącego podłoże.



Rysunek 58. Widma odbicia-absorpcji: molekuł referencyjnych: 2 (a) i 3 (b) oraz diady TTF-C₆₀ (c) w warstwach LB w zakresie podczerwieni.

Wykonano również badania odbicia-absorpcji IR w świetle spolaryzowanym w celu określenia orientacji momentów przejścia układów tworzących warstwy LB (rysunek 59). Wyraźne pasma oscylacyjne zarejestrowano tylko przy polaryzacji typu p, tzn. gdy wektor elektryczny promieniowania elektromagnetycznego leży w płaszczyźnie padania promieniowania. Dla polaryzacji typu s nie obserwowano wyraźnych pasm ze względu na wzajemną prostopadłość kierunków momentów przejść w molekułach i wektora elektrycznego padającego promieniowania. Z drugiej strony wiadomo z podstaw elektrodynamiki, że na powierzchni przewodzącego podłoża następuje zerowanie się pola elektrycznego fali stojącej na powierzchni próbki [133].

Dla wiązki promieniowania elektromagnetycznego o polaryzacji typu p obserwowane są praktycznie wszystkie pasma, które rejestrowane były dla układów w świetle niespolaryzowanym, co świadczy o zbliżonej do równoległej orientacji większości wiązań, a tym samym momentów przejść, względem wektora elektrycznego promieniowania elektromagnetycznego. Porównując widma odbicia-absorpcji w świetle spolaryzowanym z widmami w świetle niespolaryzowanym nie zauważa się większych zmian w położeniu pasm i ich szerokości połówkowych. Analogia ta sugeruje, że większość oscylacyjnych momentów przejść jest zorientowana prawie prostopadle do powierzchni podłoża.



Rysunek 59: Widma odbicia-absorpcji w świetle spolaryzowanym: molekuł referencyjnych: 2 (a) i 3 (b) oraz diady TTF-C₆₀ (c) w warstwach LB w podczerwieni.

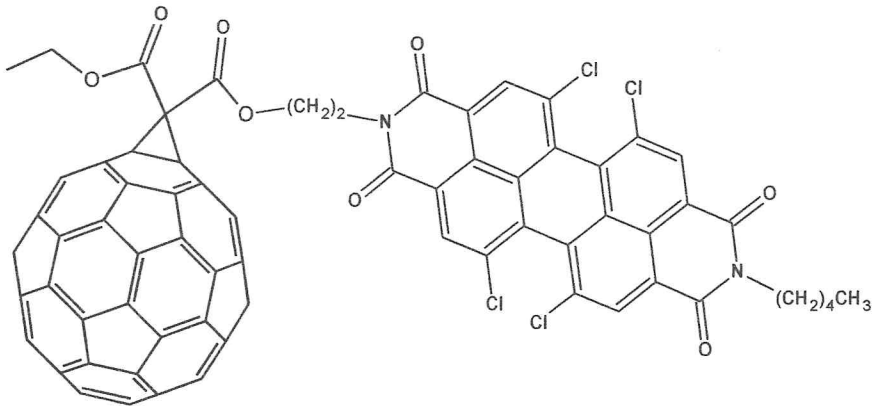
Z obliczeń przeprowadzonych na podstawie wzoru (14), przedstawionego i opisanego w rozdziale 2, możliwe było określenie orientacji molekuł na podłożu elektrodowym; dane te zebrano w tabeli 9.

1		2		3	
ν [cm ⁻¹]	θ [°]	ν [cm ⁻¹]	θ [°]	ν [cm ⁻¹]	θ [°]
502	31	504	46	504	54
823	30	789	59	821	60
940	35	951	54	953	52
1107	39	1115	50	1114	48
1271	43	1259	46	1258	48

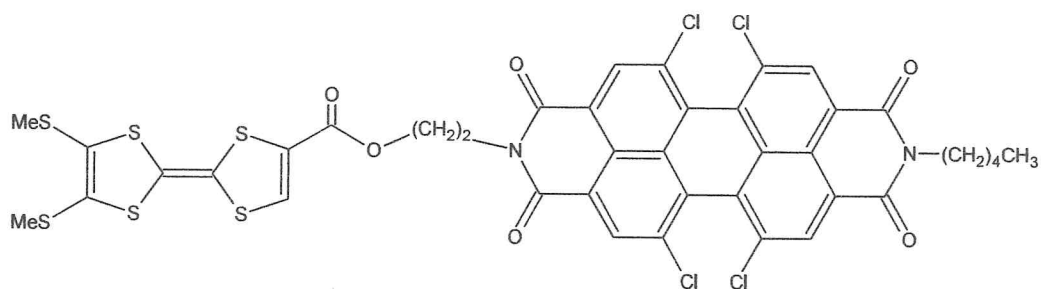
Tabela 9: Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w badanych układach na podłożu podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm.

6.2.2.2. PDI-C₆₀, PDI-TTF

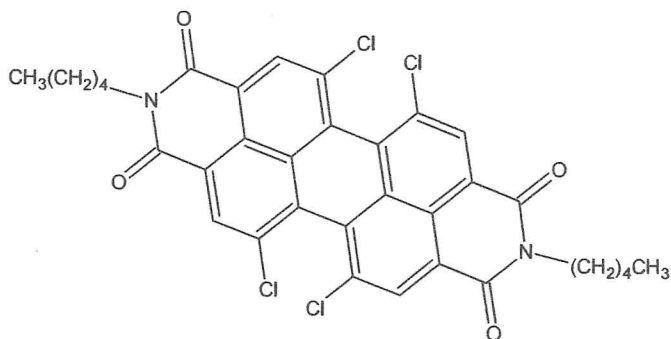
Układy wybrane do budowania warstw LB pokazane na rysunku 60 to diady PDI-C₆₀ i PDI-TTF oraz jeden ze składników diady-PDI.



PDI-C₆₀



PDI-TTF



PDI

Rysunek 60: Wzory strukturalne diad fuleren-perylen, tetratiafulwalen-perylen oraz molekuła referencyjna PDI.

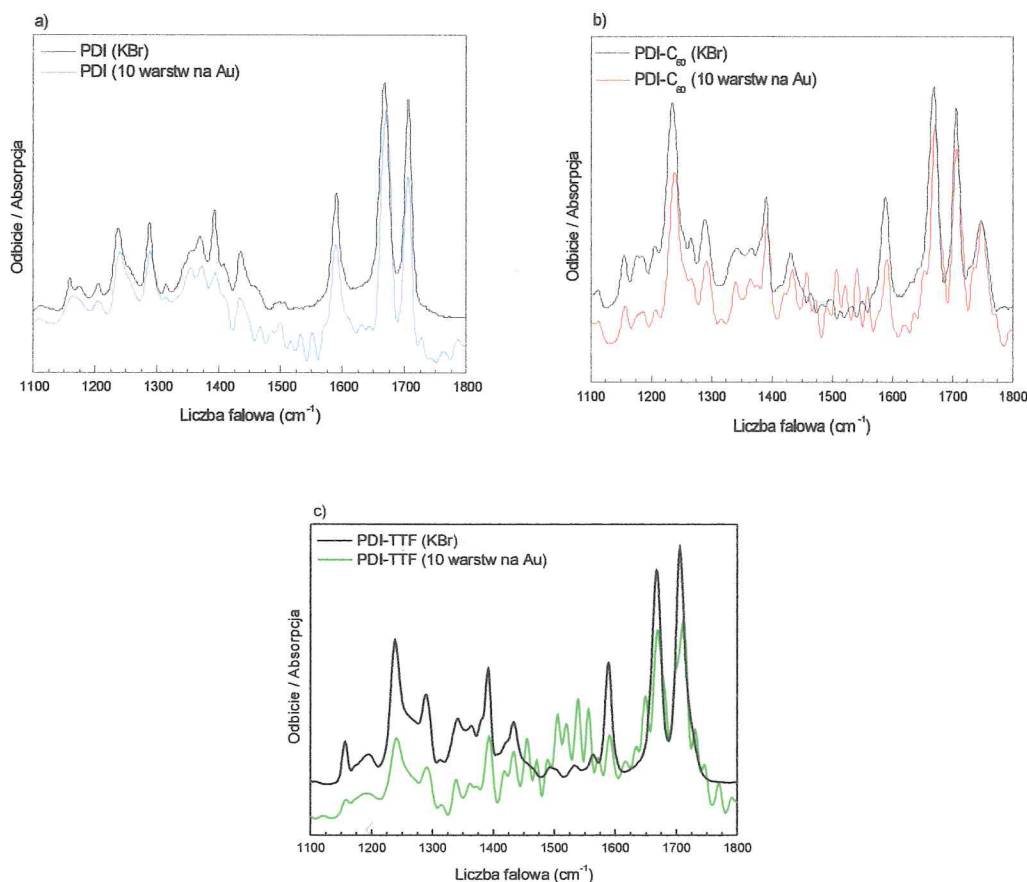
W celu uzyskania informacji o oscylacjach wiązań wewnątrz- i międzymolekularnych oraz porównania widm zarejestrowanych w KBr i w warstwach LB układów perylenowych wykonano badania absorpcji w podczerwieni próbek rozproszonych w matrycy KBr (Rys. 61) i odbicia-absorpcji warstw Langmuira-Blodgett tychże materiałów w świetle niespolaryzowanym (Rys. 61) i spolaryzowanym (Rys. 62). Zarejestrowane widmo absorpcji w zakresie IR dla PDI zdominowane jest przez dwa bardzo silne pasma 1667 i 1705 cm^{-1} , przyporządkowane rozciąganiu wiązań C=O. Widmo IR w obszarze 500-1600 cm^{-1} charakteryzuje się także kilkoma dość silnymi pasmami z maksimami obserwowanymi przy 1435 i 1589 cm^{-1} i dużo słabszymi przy 546, 653, 748, 776 i 806 cm^{-1} (nie wszystkie ujęte w tabeli 9.). Pierwsza grupa pasm związana jest z drzaniem rozciągającymi wiązań C-C i C=C, natomiast pozostałe z drzaniem

zginającymi i skręcającymi wiązań H-C-H.

Dla molekuly TTF charakterystyczne są natomiast pasma obserwowane przy 514, 618, 668 i 700 cm^{-1} , odpowiadające drganiom deformacyjnym i rozciągającym wiązań C-S, a także pasma 1360 i 1387 cm^{-1} związane z drganiem zginającym w grupach metylowych i etylowych (tabela 10) [134].

Większość pasm charakterystycznych dla PDI jest również obserwowane w widmach absorpcji układów PDI z C_{60} i TTF (rysunek 61B i 61C). W diadach (PDI- C_{60} i PDI-TTF) pasma te często jednak ulegają przesunięciom i zmienia się ich szerokość połówkowa; potwierdza to wpływ dołączonych do chromoforu grup molekularnych na ich drgania własne. Fizyczną przyczyną tych efektów są zmiany gęstości elektronowej na diadzie bądź na wiązaniu chemicznym, wynikające z silnego oddziaływania między molekułami tworzącymi diadę. Nie bez znaczenia są zmiany gęstości elektronowej na molekułach elektro-donorowych i akceptorowych. I tak pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C=C (1589 cm^{-1}) i C=O (1667 i 1705 cm^{-1}) [135] w diadach z TTF i C_{60} ulegają przesunięciom o około 1 cm^{-1} , natomiast pasma odpowiadające za drgania deformacyjne wiązań C-C w grupach metylowych obserwowane w zakresie 500-1200 cm^{-1} przesunięte są o 1-3 cm^{-1} w stronę większych częstotliwości. Również pasma odpowiadające deformacji wiązań C-H-C i C-H w zakresie 1200-1500 cm^{-1} ulegają podobnym przesunięciom.

Przeprowadzono również badania układów perylenowych w formie warstw LB na podłożu złotym. Warstwy LB z TTF wykazują podobny charakter do tych zarejestrowanych dla materiałów rozproszonych w matrycach KBr, jednak z wyraźnym przesunięciem niektórych pasm. Przykładowo, pasma odpowiedzialne za drganie wiązań C=O, rejestrowane w matrycy KBr przy 1667 i 1705 cm^{-1} , dla warstw ulegają przesunięciu od 1 do 3 cm^{-1} .



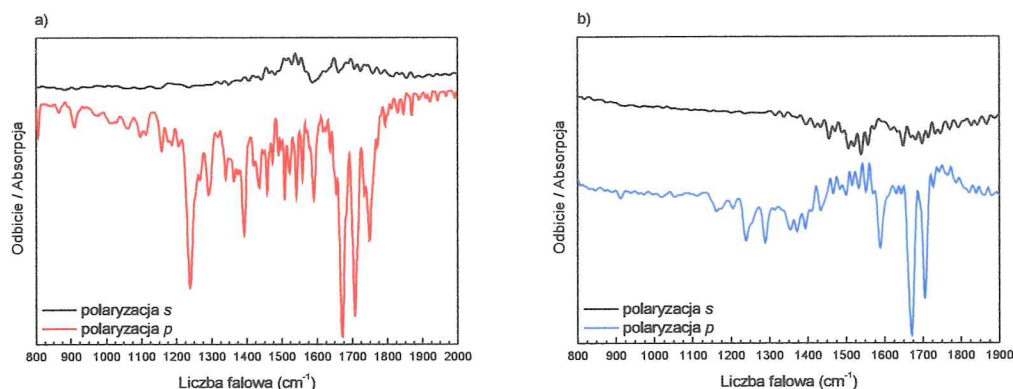
Rysunek 57. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni perylenu i układów perylenowych w matrycy KBr.

Batochromowe przesunięcie pasma 1705 cm^{-1} o 2 cm^{-1} , sugeruje przesunięcie chmury elektronowej w stronę części aromatycznej molekuly PDI; w układzie PDI-TTF chromofor PDI wykazuje właściwości elektro-akceptorowe [76, 135]. Pozostałe w/w pasma np. odpowiadające drganiom wiązań C-H-C także ulegają przesunięciom (głównie batochromowym) w porównaniu z tymi obserwowanymi w matrycy KBr. Zmiany położenia pasm są efektem oddziaływania materiału molekularnego z podłożem i zaburzeniem gęstości elektronowej w tym układzie. Tym samym można wnioskować, że między układem tworzącym warstwę LB a podłożem elektrodowym dochodzi do transferu

elektronu.

Pasma, które są obserwowane dla warstw PDI występują także w widmach warstw układów PDI-TTF i PDI-C₆₀. W widmach tych obserwowane jest przesunięcie pasm, zarówno względem pasm zarejestrowanych w matrycy KBr jak i pasm otrzymanych dla warstw LB czystego perylenu (tabela 9). Największe zmiany obserwowane są dla pasm molekuly perylenu, co może sugerować, że przyłączone do niej molekuly C₆₀ lub TTF usztywniają układ, nie pozwalając na zmiany i swobodne oscylacje wiązań C=O. Obserwowane przesunięcia pasm nie tylko dla PDI, ale i dla jego diady z C₆₀ i TTF to również efekt zmiany gęstości elektronowej w układzie molekularnym, spowodowanej oddziaływaniem układu molekularnego z podłożem stałym. Tym samym można wnioskować, że między układem tworzącym warstwę LB a podłożem elektrodowym dochodzi do transferu elektronu. Związany z tym jest transfer elektronu zarówno między molekulami perylenu i TTF oraz C₆₀ jak i między warstwą molekularną i podłożem. Zmiana szerokości połówkowych pasm, a także zmiana stosunków ich natężeń wskazują na silne oddziaływania międzymolekularne. Fakt ten jest również konsekwencją redystrybucji elektronów na złączu materiału molekularnego i warstwy złota stanowiącego stałe podłoże.

Wykonano również badania odbicia-absorpcji IR w świetle spolaryzowanym w celu określenia orientacji momentów przejścia układów tworzących warstwę LB (rysunek 62). Wyraźne pasma oscylacyjne zarejestrowano tylko przy polaryzacji typu p, tzn. gdy wektor elektryczny promieniowania elektromagnetycznego leży w płaszczyźnie padania promieniowania. Dla polaryzacji typu s nie obserwowano pasm ze względu na wzajemną prostopadłość kierunków momentów przejść w molekulach i wektora elektrycznego padającego promieniowania. Z drugiej strony wiadomo, że na powierzchni przewodzącego podłoża następuje zerowanie się pola elektrycznego fali stojącej [133].



Rysunek 62: Widma odbicia-absorpcji w podczerwieni: (a) diady PDI- C_{60} i (b) PDI w warstwach LB na podłożu Au, w świetle spolaryzowanym [76].

Dla wiązki promieniowania elektromagnetycznego o polaryzacji typu p obserwowane są praktycznie wszystkie pasma, które rejestrowane były dla układów w świetle niespolaryzowanym, co świadczy o zbliżonej do równoległej orientacji większości wiązań, a tym samym momentów przejść, względem wektora elektrycznego promieniowania elektromagnetycznego. I tak dla PDI dla 1703 i 1670 cm^{-1} obserwuje się pasma związane z drganiem rozciągającym wiązań $C=C$ i $C=O$. Również rejestrowane są pasma 1288 i 1238 cm^{-1} odpowiadające drganiom skręcającym $H-C-H$ i zginającym $C-H$. Podobnie dla diady PDI- C_{60} obserwowane są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $C=O$ (1706 i 1669 cm^{-1}), rozciągającym $C=C$ i $C=O$ przy 1589 cm^{-1} i drganiom $H-C-H$ i $C-H$ (1391 cm^{-1}), rozciągającym i deformacyjnym $C-C$ (1290 i 1238 cm^{-1}). Wszystkie obserwowane pasma są przesunięte w stronę hipsochromową w porównaniu z pasmami zarejestrowanymi dla układów w matrycach KBr. Trzy pasma absorpcji 1706 , 1589 i 1290 cm^{-1} obserwowane w świetle spolaryzowanym dla PDI- C_{60} są także przesunięte w stronę hipsochromową względem pasm obserwowanych w świetle spolaryzowanym dla PDI. Porównując widma odbicia-absorpcji w świetle spolaryzowanym z widmami w świetle niespolaryzowanym nie zauważa się

większych zmian w położeniu pasm i zmian ich szerokości połówkowych. Analogia ta sugeruje, że większość oscylacyjnych momentów przejść jest zorientowana prawie prostopadle do powierzchni podłoża.

PDI		PDI-C ₆₀		PDI-TTF		Charakter [7]
ν [cm ⁻¹] in KBr pellet	ν [cm ⁻¹] in LB film	ν [cm ⁻¹] in KBr pellet	ν [cm ⁻¹] in LB film	ν [cm ⁻¹] in KBr pellet	ν [cm ⁻¹] in LB film	
546	548	547	546	546	546	CC def.
910	912	909	909	908	907	CC def. grupy pentyłowej
1159	1161	1156	1157	1156	1157	CC def. grupy pentyłowej
1237	1238	1235	1238	1238	1239	C-H zgn., CCdef.
1287	1288	1288	1290	1289	1289	CC roz., H-C-H wah.grupy pentyłowej
1392	1391	1390	1391	1391	1393	C-H zgn., H-C-H koł. grupy pentyłowej
1435	1435	1431	1435	1433	1435	C-H zgn, CC str., H-C-H zgn grupy pentyłowej
1589	1588	1588	1589	1589	1590	C=C roz., C=O roz.
1667	1670	1667	1669	1668	1668	C=O roz.
1705	1703	1706	1706	1706	1705	C=O roz.

Tabela 9: Porównanie pasm dla molekuly PDI, oraz diad PDI-C₆₀ i PDI-TTF z pomiarów w podczerwieni dla matrycy KBr i widm odbicia-absorpcji dla warstw LB. Znaczenie stosowanych oznaczeń: roz. – rozciąganie, zgn. – zginanie, def. – deformacja, wah. – wahanie, koł. – kołysanie [76].

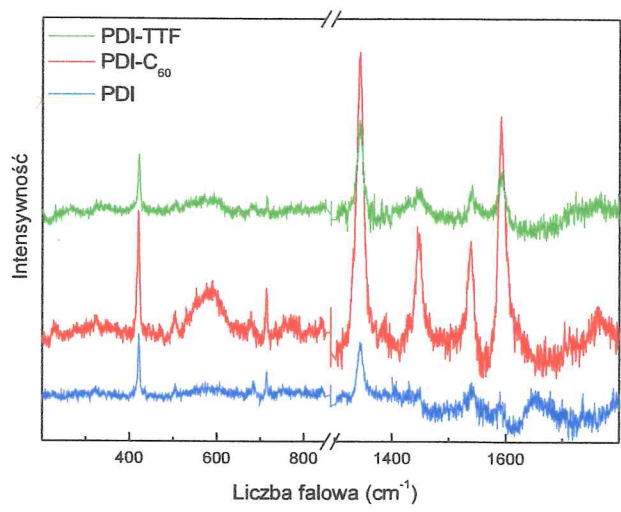
Z obliczeń przeprowadzonych na podstawie wzoru (14), przedstawionego i opisanego w rozdziale 2, możliwe było określenie orientacji molekuł na podłożu. Wyniki te pokazują jak przyłączone do perylenu grupy silnie wpływają na orientacje molekuł w warstwach LB. Można więc przypuszczać, że i ich właściwości fotoelektrochemiczne ulegają zmianie [76].

PDI		PDI-C ₆₀		PDI-TTF	
ν [cm ⁻¹]	θ [deg]	ν [cm ⁻¹]	θ [deg]	ν [cm ⁻¹]	θ [deg]
546	46.9	547	40.9	546	53.8
910	45.0	909	41.2	908	50.2
1159	45.7	1156	39.8	1156	33.4
1237	43.8	1235	42.1	1238	36.6
1287	44.1	1288	42.6	1289	36.4
1392	40.0	1390	44.0	1391	41.7
1435	39.7	1431	46.7	1433	40.5
1589	41.7	1588	42.6	1589	39.9
1705	43.0	1706	45.1	1706	43.4

Tabela 10: Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w układach perylenowych na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm [76].

Analizując wyniki przedstawione w Tabeli 10 z wynikami dotyczącymi orientacji określonej za pomocą wzorów zaproponowanych przez Yoneyame można stwierdzić ich spójność, co potwierdza, że molekuly chromoforów preferują orientację zgodną z kierunkiem wytwarzania warstw LB.

Niektóre pasma oscylacyjne dla warstw LB zaobserwowano również w widmie rozpraszania Ramana. Na rysunku 63 widać widma rozproszenia ramanowskiego diad PDI-TTF i PDI-C₆₀ oraz molekuly referencyjnej PDI na 10 warstwach na nieprzewodzącym podłożu In₂O₃. Aktywne mody Ramana zarówno dla próbek na podłożach Au jak i In₂O₃ występują w tych samych miejscach (tabela 11). Z uwagi na niską symetrię diad zasada ekskluzji nie działa. Stąd obserwujemy też znaczną część aktywnych pasm IR. Niektóre z nich, np. 1488 cm⁻¹ (zginanie H-C-H grup pentyłowych, rozciąganie i zginanie C-H) i 1540 cm⁻¹ (rozciąganie C=C) są tylko aktywne w spektroskopii ramanowskiej. Tylko pasmo przy 580 cm⁻¹ jest widoczne dla diady PDI-C₆₀ i odpowiada deformacji C₆₀. Pasma aktywne w spektroskopii ramanowskiej dla warstw LB są przesunięte w porównaniu do widm rejestrowanych dla próbek w KBr o kilka cm⁻¹; te przesunięcia zazwyczaj są trochę większe w porównaniu do przesunięć obserwowanych w widmach IR.



Rysunek 63: Widma rozpraszania ramanowskiego dla molekuly PDI, oraz dla diad PDI-*C*₆₀ i PDI-TTF, zarejestrowane dla warstw LB.

Liczba falowa, ν [cm ⁻¹]			Charakter
PDI	PDI- <i>C</i> ₆₀	PDI-TTF	
420	417	420	C-C def
503	503	505	def.łącznika, def. <i>C</i> ₆₀
	580		def. <i>C</i> ₆₀
682	679	679	C-C def.
1343	1342	1342	C-C roz.
1448	1447	1445	H-C-H zgn. grupy pentyłowej, C-H zgn. and roz.
1540	1537	1540	C=C roz.
1590	1591	1591	C=C roz., C=O roz.

Tabela 10: Aktywne mody w widmie Ramana dla molekuly PDI i zbadanych diad zmierzonych dla warstw LB. Znaczenie stosowanych oznaczeń: roz. – rozciąganie, zgn. – zginanie, def. – deformacja, wah. – wahanie, kol. – kołysanie [76].

7. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie przedstawiono i przedyskutowano wyniki badań nowych układów molekularnych typu fuleren-chromofor organiczny takich jak: TTF-C₆₀, PDI-C₆₀, PDI-TTF, 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀, EDOT-C₆₀, HXT-C₆₀, (Fe-TPP)₂O-C₆₀, (Fe-TPP)₂O-C₇₀, (Mn-TNP)₂-C₆₀ i (Mn-TNP)₂-C₇₀. W badaniach wykorzystywano następujące techniki eksperymentalne: spektroskopia absorpcyjna UV-Vis w roztworze, w ciele stałym (matryca KBr) i na podłożu stałym (warstwy L-B), spektroskopia fluorescencyjna w roztworze i na podłożu stałym (warstwy L-B), spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni i spektroskopia odbicia-absorpcji w świetle spolaryzowanym i niespolaryzowanym w ciele stałym (pastylka KBr) i na podłożu stałym (warstwa L-B), spektroskopia odbicia dyfuzyjnego, spektroskopia rozpraszania Ramana dla czystych polikryształów i dla materiałów naniesionych na podłoże stałe (warstwa L-B). W pracy zawarte są wyniki badań spektroskopowych w szerokim zakresie spektralnym od 400 do 50000 cm⁻¹. Zbadano szczegółowo drgania normalne badanych diad. W celu przeprowadzenia dokładnej analizy zaprezentowanych wyników skorzystano z obliczeń kwantowo-mechanicznych przeprowadzonych przez dra Bolesława Barszcza; pozwoliło to przypisać obserwowane w eksperymencie pasma odpowiednim drganiom normalnym badanych układów molekularnych fuleren-chromofor organiczny.

Wyniki badań, które zaprezentowano w tej pracy doktorskiej i częściowo omówione w naszych wcześniejszych publikacjach pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Interpretacja widm elektronowych i oscylacyjnych diady TTF-C₆₀ oparta została na obliczeniach *ab initio*. Zoptymalizowana geometria diady TTF-C₆₀ pokazuje, że sfera molekuly C₆₀ ulega deformacji po uformowaniu diady. Deformacja geometrii C₆₀ nie wpływa zbytnio na pozycję pasm w

widmie IR ale powoduje uaktywnienie przejść wzbronionych dla molekuł o symetrii I_h . Widmo absorpcji elektronowej diady jest sumą pasm molekuł C_{60} oraz TTF. Pasma pochodzące od molekuł referencyjnych można odnaleźć w widmie diady, zazwyczaj w tych samych, bądź lekko przesuniętych częstotliwościach. Świadczy to o relatywnie słabych oddziaływaniach C_{60} z TTF.

- Spektroskopia oscylacyjna może z powodzeniem być użyta do opisu skomplikowanych kompleksów molekularnych jakimi są diady pochodna tiofenu-fuleren. Pokazano, że widma absorpcji w podczerwieni, w zakresie $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, są swoistym „odciskiem palca” badanych diad. Widma Ramana zdominowane są przez charakterystyczne pasma w zakresie $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ związane z drganiem rozciągającym wiązania $C=C$ oraz $C-S$. Przerwa energetyczna w diadach oligotiofen-fuleren zależy silnie od liczby członów oligotiofenu.
- Dla układu molekularnego μ -oxy-dimer porfiryny-fuleren stwierdzono, że redystrybucja ładunku występuje zarówno w części fulerenowej jak i porfirynej diady. Efekt ten jest obserwowany głównie jako przesunięcie i małe poszerzenie pasm elektronowych i oscylacyjnych w porównaniu do widm molekuł referencyjnych.
- Po utworzeniu warstw L-B diad PDI- C_{60} oraz PDI-TTF zaobserwowano niewielką redystrybucję ładunku w obydwóch składnikach diad czego dowodem są zmiany w widmach absorpcji i odbicia w podczerwieni badanych warstw L-B. Efekt ten jest obserwowany jako przesunięcie pasm w widmach oscylacyjnych rejestrowanych dla warstw LB w porównaniu z odpowiednimi pasmami diad w matrycy KBr. Szczególnie jest to widoczne dla pasm przyporządkowanych zewnętrznej części molekuly PDI co sugeruje, że diady są przyłączone do podłoża końcem molekuly PDI. Orientacja płaszczyzny molekuly przyłączonej do podłoża metalicznego została oceniona na podstawie porównania widm odbiciowych i widm w

podczerwieni dla wszystkich próbek. Pokazano, że molekuła PDI nachylona jest pod kątem 44° do normalnej dla diady PDI-C₆₀ i 52° dla diady PDI-TTF.

- W widmach absorpcyjnych UV-VIS diady TTF-C₆₀ i molekuł referencyjnych będących pochodnymi tetratiafulwalenu, zarówno w matrycy KBr jak i warstw L-B na podłożach kwarcowym i Au zarejestrowano przesunięcie pasm w stronę dłuższych fal, oraz ich poszerzenie w porównaniu z widmami diad i molekuł referencyjnych w roztworach. Zmiany te są wynikiem silnych oddziaływań między molekułami wchodzącymi w skład badanych diad zarówno w pastylkach KBr jak i w warstwach L-B. Przesunięcia pasm mogą być też wynikiem oddziaływania składników diady z materiałem podłoży stałych.
- Zastosowana metoda badań, polegająca na połączeniu eksperymentalnych metod spektroskopowych z metodami obliczeniowymi chemii kwantowej, daje dobre wyniki. Pomimo stosowanych przybliżeń zgodność widm uzyskanych z obliczeń teoretycznych i widm eksperymentalnych jest na tyle duża, że pozwala na dokładną interpretację wyników otrzymanych w eksperymencie, jak również ułatwia przypisanie pasm obserwowanych w widmach drganiom normalnym odpowiadającym za ich pojawienie się.

Wyniki badań warstw diad na stałych podłożach, metalicznych i półprzewodnikowych, oraz poznanie procesów fizycznych zachodzących na granicy między badanym materiałem a elektrodą mogą być wykorzystane przy konstruowaniu organicznych ogniw słonecznych oraz innych urządzeń optoelektronicznych.

Materiały organiczne dla elektroniki są obecnie przedmiotem bardzo intensywnych badań nie tylko o charakterze podstawowym, ale również aplikacyjnych: możliwość wykorzystania warstw o dużej powierzchni, łatwość modyfikacji chemicznej związków organicznych pozwalająca na dostosowywanie

7. Podsumowanie

ich właściwości do konkretnych urządzeń, możliwość stosowania tanich metod wytwarzania i utylizacji.

Tak więc wybranie jako przedmiotu mojego zainteresowania układów tetratiafulwaleno-fulerenowych, porfirynewo-fulerenowych, oligotiofeno-fulerenowych i perylenowo-fulerenowych wydaje się być uzasadnione i trafne.

Wykaz prac opublikowanych przez autora

Wyniki niniejszej pracy dotyczące badań diad: TTF-C₆₀, PDI-C₆₀, PDI-TTF, 1T-C₆₀, 2T-C₆₀, 3T-C₆₀, EDOT-C₆₀, HXT-C₆₀, (FeTPP)₂O/C_{60/70}, (MnTNP)₂O/C_{60/70} zostały opublikowane w następujących czasopismach naukowych, oraz zaprezentowane na konferencjach:

Czasopisma naukowe

1. **B. Laskowska**, A. Łapiński, A. Graja and P. Hudhomme, Spectral studies of new fullerens-tetrathiafulvalene based system, *Chem. Phys.*, **332**, 289-297 (2007).
2. B. Barszcz, A. Bogucki, **B. Laskowska**, R.M. Ion, A. Graja, Spectral investigations of fullerene-porphyrin complexes, *Acta Phys. Pol. A*, **112**, S143-S152 (2007).
3. A. Graja, A. Łapiński, **B. Laskowska**, I. Olejniczak and A. Bogucki, Supramolecular structure and spectra properties of selected fullerens-organic chromophore systems, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **483**, 1-20 (2008).
4. A. Graja, K. Lewandowska, **B. Laskowska**, A. Łapiński, D. Wróbel, Vibrational properties of thin films and solid state of perylenediimide-fullerene dyads, *Chem. Phys.*, **352**, 339-344 (2008).

5. A. Radváková, D.V. Ziolkovskiy, M. Kajňáková, **B. Laskowska**, B. Barszcz, A. Graja, V.A. Starodub, A. Feher, (N-Me-2,6-di-Me-Pz)(TCNQ)₂ – genuine organic anion-radical salt: a spin ladder? *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, 175405 (2009).
6. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, D.V. Ziolkovskiy, V.A. Starodub, On the spectral properties of the family of complex TCNQ salts with substituted pyrazines, *Synth. Met.*, **159**, 2486-2490 (2009).
7. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Vibrational spectroscopy as a tool for characterization of oligothiophene-fullerene linked dyads, *Chem. Phys. Lett.*, **479**, 224-228 (2009).
8. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, and K.-S. Lee, Vibrational properties of two fullerene-thiophene-based dyads, *Synth. Met.*, **159**, 2539-2543 (2009).
9. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Electronic excitations of the fullerenes-thiophene-derived dyads, *Synth. Met.* (accepted 18.11.2010) DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.11.024. Korekta 13.12.2010
10. A. Biadasz, B. Bursa, B. Barszcz, A. Bogucki, **B. Laskowska**, A. Graja, D. Wróbel, Thermodynamics and in-situ absorption of Langmuir monolayers of selected copper phthalocyanine substituted with different peripheral groups, *Dyes and Pigments* **89**, 86-92 (2011).

11. A. Siejak, D. Wróbel, **B. Laskowska**, Y. S. Avlasewich, Triplet behaviour in weakly coupled chromofors in covalent porphyrin-polymer systems, *Spectrochim. Acta Part A*, **74**, 148-153 (2009).

Doniesienia konferencyjne

1. **B. Laskowska**, A. Graja, A. Łapiński, P. Hudhomme, Spectral studies of new fullerene-TTF-based system. *VIII Krajowa Konferencja Chemii Supramolekularnej, Krutyń, 14-18.10.2006*.
2. **B. Laskowska**, B. Barszcz, A. Bogucki, A. Graja, R.M. Ion, Spectral investigations of fullerene-porphyrin complexes and adducts. *8th Biennial International Workshop Fullerene and Atomic Clusters, St. Petersburg, Russia, July 2-6, 2007; Abstracts, p. 158*.
3. A. Graja, A. Łapiński, **B. Laskowska**, I. Olejniczak, A. Bogucki, Supramolecular structure and spectral properties of selected fullerene-organic chromophore systems. *IX International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Cracow, Poland, 8-12 July 2007; Book of abstracts, p.21*.
4. A. Graja, A. Łapiński, I. Olejniczak, **B. Laskowska**, A. Bogucki, Studies of electron transfer in fullerene-organic chromophore dyads. *Workshop Electronic Excited States in Condensed Phases, Hotel Santa Tecla, Sicily, Italy, June 18-22, 2008, Abstracts*.
5. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, D.V. Zolkovskiy, V.A. Starodub, Complex salt of TCNQ with substituted pyrazines. Their characterization and spectral properties. *11th International Conference "Electrical and Related*

Properties of Organic Solids" (ERPOS), Piechowice, Poland, July 13-17, 2008, Book of Abstract, p. 69.

6. A. Graja, **B. Laskowska**, K. Lewandowska, A. Łapiński, D. Wróbel, Badania spektralne supramolekularnych układów fuleren-PDI w cienkich warstwach Langmuira-Blodgett. *XVI Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2008”, Błazejewko, 8-12 września 2008 r., Materiały, p.67.*

7. B. Barszcz, A. Biadasz, A. Bogucki, A. Graja, **B. Laskowska**, Effect of substitution on the spectra properties of copper phthalocyanine. *The 4th Meeting of the D35 Management Committee (MC) and the 2009 Meeting of the D35 Working Group 11, June 17-19, Athens, Greece.*

8. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Vibrational structure of oligothiophene-fullerene linked dyads. *Xth International Conference on Molecular Spectroscopy, Kraków – Białka Tatrzańska, 6-10. 09. 2009, Abstracts, p. 58*

9. A. Graja, A. Łapiński, I. Olejniczak, B. Barszcz, **B. Laskowska**, and A. Bogucki, Electron and vibrational spectroscopy as a tool for characterization of novel fullerene-organic chromophore systems. *International Workshop on Emerging Materials & Active Polymer Patterning, 25-27 November, 2009, Gyeongju, South Korea*

10. A. Graja, A. Łapiński, I. Olejniczak, B. Barszcz, **B. Laskowska**, and A. Bogucki, Electron and vibrational spectroscopy of novel fullerene-organic chromophore systems. *Hannam Symposium on Advanced Materials for Bio and Information Technology, 23 – 24 November, 2009, Daejeon, South Korea.*

11. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Electronic excitations of fullerenes-thiophene-derived dyads. *VI International Krutyń Summer School 2010 "SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY IN MATERIALS SCIENCE"*, June 15-21, 2010, Krutyń, Masurian Lake District, Poland.
12. A. Graja, B. Barszcz, **B. Laskowska**, Novel fullerenes-organic chromophore systems characterized with electron and vibrational spectroscopy. *COST D35 Workshop "Controlling photophysical properties of metal complexes: Toward molecular photonics" and 5th Management Committee Meeting, Prague, 17 - 19 May 2010, Czech Republic.*
13. B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Struktura wibracyjna diad oligotiofen-fuleren. *XVII Ogólnopolska Konferencja KRYSZTAŁY MOLEKULARNE, Polanica Zdrój, 13-17 września 2010, Materiały Konferencji*, p. 66.
14. B. Barszcz, *B. Laskowska*, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Wzbudzenia elektronowe diad pochodna tiofenu-fuleren. *XVII Ogólnopolska Konferencja KRYSZTAŁY MOLEKULARNE, Polanica Zdrój, 13-17 września 2010, Materiały Konferencji*, p. 68.
15. K. Lewandowska, B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, Właściwości oscylacyjne układów fuleren-pochodne tiofenu. *XVII Ogólnopolska Konferencja KRYSZTAŁY MOLEKULARNE, Polanica Zdrój, 13-17 września 2010, Materiały Konferencji*, p. 88.

Bibliografia

- [1] D. Wróbel, *Podstawy fotonowych procesów molekularnych*, WPP, Poznań, (1998).
- [2] J. P. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, W-wa, (1976).
- [3] T. Förster. *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).
- [4] J.R. Lakowicz et al. *Cell Calcium*. **15**, 7 (1994).
- [5] D. L. Dexter, R. S. Knox, *Phys.Rev.Lett.*, **33**, 803 (1974).
- [6] G. Szintay, A. Horvath, *Inorg.Chim.Acta*, **324**, 278 (2001).
- [7] H. Imahori, *J. Photochem. Photobiol.C*, **4**, 51 (2003).
- [8] M. Yoneyama, M. Sugi, M. Saito, K. Ikegami, S. Kurada, S. Lizima, *J.Appl.Phys.*, **25**, 961 (1986).
- [9] G. Kortum, *Reflexionsspektroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Springer Verl. Berlin, (1969).
- [10] B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy*, VCH Publ. New York, (1995).
- [11] W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, J. Overend, *J. Phys. Chem.* **88**, 574 (1984)
- [12] I. R. Ferraro, L. J. Basile, *Fourier Transorm Infrared Spectroscopy*, Academic Press, vol. 4, (1985)
- [13] R. Arnold, A. Terfort, Ch. Woll, *Langmuir* **17**, 4980 (2001).
- [14] J. Baffreau, F. Dumur, P. Hudhomme, *Org.Lett.*, **8**, 1307 (2006).
- [15] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem.*, **100**, 852 (1996).
- [16] S. A. Benning, R. Oesterhaus, H.S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **31**, 201 (2004).
- [17] S. R. Forrest, *Chem. Rev.*, **97**, 1793 (1997).
- [18] J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.*, **84**, 4479 (1998).
- [19] I. Rosenthal, *J. Photochem. Phtobiol.*, **53**, 859 (1991).

Bibliografia

- [20] J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, New York, (1964).
- [21] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic Press, New York, (1979).
- [22] L. A. Abdurakhmanov, Yu. E. Erokhin, *Mol. Biol.*, **14**, 539 (1980).
- [23] D. Frąckowiak, D. Bauman, M. J. Stillman, *Biochim. Biophys. Acta*, **681**, 273 (1982)
- [24] D. Frąckowiak, *Acta Phys. Polon. A*, **62**, 157 (1978).
- [25] S. Bagdonas, R. Rotomskis, *Lithuania J. Phys.*, **38**, 75 (1998).
- [26] T. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.*, **59**, 895 (1993).
- [27] S. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blauchord-Desce, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1179 (1991).
- [28] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Engineering In Medicine And Biology*, **13**, 58 (1994).
- [29] D. Leupold, *Photochem. Photobiol.*, **62**, 986 (1995).
- [30] A. Huczko, *Fulereny*, PWN, W-wa, (2000).
- [31] H. Hiraw, A. K. Kondo, M. Kim, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3016 (1997).
- [32] A. B. Elicki, B. M. Smirnow, *Usp. Fiz. Nauk.*, **163**, 33 (1993).
- [33] A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, *Synth. Mat.*, **135**, 709 (2003).
- [34] D. M. Cox, K. C. Deichman, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1588 (1988).
- [35] A. Hirsch, *Chemistry of Fullerenes*, George Thiema Verlag (ed), Stuttgart, (1994).
- [36] *The Chemistry of Fullerenes*, R. Tylor (ed), *Advanced Series in Fullerenes*, World Scientific Publishing, Singapore, (1995).
- [37] A. D. Backhaus, C. Ruckhardt, C. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 63 (1992).
- [38] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science*, **252**, 1160 (1991).
- [39] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Fullerenes, Symp. Series* **481**, 179

- (1992).
- [40] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 593 (1998).
- [41] F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Rahman, J. Choi, *Inorg. Chem.* **38**, 2157, (1999).
- [42] D. M. Guldi, C. Luo, D. Koktysh, N. A. Kotov, T. Da Ros, S. Bosi, M. Prato, *Nano Lett.*, **2**, 775 (2002).
- [43] M. F. Suárez, F. Marken, R. G. Compton, A. M. Bond, W. Miao, C. L. Raston, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5637 (1999).
- [44] A. M. Bond, W. Miao, C. L. Raston, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2320 (2000).
- [45] W. Kohn, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4163 (1992).
- [46] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6871 (1993).
- [47] S. Conoci, D. M. Guldi, S. Nardis, R. Paolesse, K. Kordatos, M. Prato, G. Ricciardi, M. G. H. Vicente, I. Zilbermann, L. Valli, *Chem. Eur.*, **10**, 6523 (2004).
- [48] K. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1193 (1993).
- [49] S. Uemura, P. Samori, M. Kunitake, C. Hirayama, J. Rabe, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3366 (2002).
- [50] S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *Adv. Mater.* **13**, 1614 (2001).
- [51] S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *Adv. Mater.*, **13**, 1614 (2001).
- [52] P. V. Kamat, S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. G. Thomas, *Chem. Eur. J.*, **6**, 3914 (2000).
- [53] K. Vinodgopal, M. Haria, D. Meisel, P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **4**, 415 (2004).
- [54] Y. M. Wang, P. V. Kamat, L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8793 (1993).
- [55] A. Beeby, J. Eastoe, R. K. Heenan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **173**, (1994).

- [56] Y.-P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12705 (1995).
- [57] D. M. Guldi, H. Hungerbuchler, K. D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13487 (1995).
- [58] S. Nath, H. Pal, D. K. Palit, A. V. Sapre, J. P. Mittal, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10158 (1998).
- [59] P. V. Kamat, K. G. Thomas, *Molecular Assembly of Fullerenes as Nanoclusters and Nanostructured Films, in Nanoscale Materials*, L.M. Liz-Marzán, P.V. Kamat, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Boston, 475, (2003).
- [60] S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Toganoh, U. E. Hackler, H. Isobe, E. Nakamura, *Science*, **291**, 1944 (2001).
- [61] V. Biju, S. Barazzouk, K. G. Thomas, M. V. George, P. V. Kamat, *Langmuir*, **17**, 2930 (2001).
- [62] W. Kutner, P. Pieta, R. Nowakowski, J. W. Sobczak, Z. Kaszukur, A. L. McCarty, F. D'Souza, *Chem. Mater.*, **17**, 5635 (2005).
- [63] T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 304 (1999).
- [64] T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, 340 (2000).
- [65] N. Nakashima, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, 545 (2004).
- [66] N. Nakashima, T. Kuriyama, T. Tokunaga, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Lett.*, 633 (1998).
- [67] N. Nakashima, Y. Nonaka, T. Nakanishi, T. Sagara, H. Murakami, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7328 (2003).
- [68] N. Nakashima, T. Tokunaga, Y. Nonaka, T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, *Angev. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2671 (1998).
- [69] F. Song, L. Echegoyen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5844 (2003).

Bibliografia

- [70] D. Weeks, W. G. Harter, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4744 (1989).
- [71] T. Wagberg, P. Jacobsson, B. Sundqvist, *Phys. Rev. B*, **60**, 4335 (1999).
- [72] B. Laskowska, A. Łapiński, A. Graja, P. Hudhomme, *Chem. Phys.* **332**, 289 (2007).
- [73] B. Barszcz, B. Laskowska, A. Graja, E. Y. Park, T.-D. Kim, and K.S. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **479**, 224 (2009).
- [74] B. Barszcz, B. Laskowska, A. Graja, E. Y. Park, T.-D. Kim, K.S. Lee, *Synth. Met.*, **159**, 2539 (2009)
- [75] B. Barszcz, **B. Laskowska**, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Electronic excitations of the fullerens-thiophene-derived dyads, *Synth. Met.* (accepted 18.11.2010) DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.11.024. Korekta 13.12.2010.
- [76] A. Graja, K. Lewandowska, B. Laskowska, A. Łapiński, D. Wróbel, *Chem. Phys.* **352**, 339 (2008).
- [77] B. Barszcz, A. Bogucki, B. Laskowska, R.M. Ion, A. Graja, *Acta Phys. Pol. A*, **112**, S143 (2007).
- [78] P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan, O. N. Oliviera, *Adv. in Coll. and Interf. Sci.*, **91**, 221 (2001).
- [79] N. L. Alpert, W.E. Keiser, H. A. Szymanski, *Spektroskopia w podczerwieni*, PWN W-wa, (1974).
- [80] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN W-wa (1992).
- [81] Lambda 19 Instruction manual.
- [82] A. Smekal, *Die Naturwissenschaften*, **43**, 873 (1923).
- [83] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501, Londyn (1928).
- [84] G. D. Landsberg, L. I. Mandelstam, *Naturwissenschaften*, **16**, 557 (1928).
- [85] J. Twardowski, P. Anzenbacher, *Spektroskopia Ramana i podczerwieni w biologii*, PWN, W-wa, (1988).

- [86] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, Londyn, (1972).
- [87] *Encyklopedia fizyki współczesnej*, PWN, W-wa, (1983)
- [88] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, L. R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, G. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98; Revision A.6; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, (1998).
- [89] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J.

Bibliografia

- Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Revision B.04 ed., Pittsburgh PA, (2003).
- [90] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys.Rev.B*, **136**, 854 (1964).
- [91] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys.Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [92] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [93] E. K. U. Gross and W. Kohn, *Adv. Quant. Chem.* **21**, 255 (1990).
- [94] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka, *Top. Curr. Chem.* **181**, 81 (1996).
- [95] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [96] A. Schafer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [97] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [98] F. Furche and R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **117**, 7433 (2002).
- [99] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998).
- [100] R. Bauernschmitt, M. H'aser, O. Treutler and R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Letters* **264**, 573 (1997).
- [101] S. Grimme, F. Furche and R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Letters* **361**,321 (2002).
- [102] F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **121**, 12772 (2004) (E).
- [103] *Density functional theory for excited states: equilibrium structure and electronic spectra. F. Furche and D. Rappoport, Ch. III of "Computational Photochemistry"*, Ed. by M. Olivucci, Vol. 16 of "Computational and Theoretical Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (2005).
- [104] D. Rappoport and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **122**, 064105 (2005).
- [105] E. K. U. Gross and W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985).
- [106] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **33**, 3098 (1988).
- [107] C. Lee, Y. Yang, R. G. Paar, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).

- [108] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
- [109] J. B. Collins, P. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5142 (1976).
- [110] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
- [111] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- [112] W. J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and A.J. Pople *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, (1989).
- [113] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [114] K. Jankowski, R. Becherer, P. Scharf, H. Schiffer and R. Ahlich. *J. Chem. Phys.* **82**, 1413 (1985).
- [115] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel and P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- [116] J.B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second edition; Gaussian, Inc. Pittsburch, PA, (1996).
- [117] J.E. Del Bene, *J. Comp. Chem.* **10**,. 603 (1989).
- [118] J. Nieminen, M. Pettersen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10925 (1993).
- [119] M. Szafran, J. Koput, *J. Mol. Struct.* **439**, 565 (2001).
- [120] M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1518 (2001).
- [121] S. Kristyán, Chemical, *Phys. Lett.*, **247**, 101 (1995).
- [122] J. Gębicki, *Pure Appl.Chem.*, **67**, 55 (1995).
- [123] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden, H. Seki, C.A. Brown, M.S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181 (1991).
- [124] M.A. Fox, M. Chanon (Eds.), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [125] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W.

Bibliografia

- Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Chem. Phys.*, **160**, 451 (1992).
- [126] Olejniczak, A. Bogucki, M. Golub, A. Graja, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, P. Hudhomme, *Full., Nanotubes & Carb. Nanostructures*, **10**, 117 (2002).
- [127] A. Łapiński, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, H. Imahori, *Chem. Phys.*, **305**, 277 (2004).
- [128] M. Gouterman, in: D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, vol. III, Academic Press, New York, 1978.
- [129] A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, D. Bonifazi, F. Diederich, *Chem. Phys.*, **300**, 227 (2004).
- [130] K. Gustav, M. Leonhardt, H. Port, *Monatshefte für Chemie*, **128**, 105 (1997).
- [131] A. G. Vitukhnovsky, M. I. Sluch, J. G. Warren, M. C. Petty, *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 425 (1991).
- [132] J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2677 (1966).
- [133] W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, J. Overend, *J. Phys. Chem.*, **88**, 574 (1984).
- [134] A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, *J. Mol. Struct.*, **615**, 59 (2002).
- [135] A. Łapiński, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, M. Połomska, J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **447**, 405 (2006).