

Załącznik 2

Autoreferat

Kornelia Lewandowska

**Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
Zakład Kryształów Molekularnych**



Poznań 2019

Mentoring

to zainspirowanie kogoś do zrobienia pierwszego kroku, zanim zobaczy całe schody,

to droga, dialog i wspieranie jednej osoby przez drugą w dokonywaniu przełomowych postępów w obszarze zdobywania wiedzy, myślenia i doświadczenia.

Mojemu Mentorowi, śp. Profesorowi Andrzejowi Graji

1. Imię i Nazwisko: Kornelia Lewandowska
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsca i rok uzyskania)
 - 2005 Dyplom magistra inżyniera w zakresie fizyki materiałów i nanotechnologii, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej
 - 2007 Świadectwo ukończenia *studiów podyplomowych Architektura krajobrazu*, Akademia Rolnicza im A. Cieszkowskiego w Poznaniu
 - 2007 Świadectwo ukończenia *studium Pedagogiczno-Dydaktycznego*, Politechnika Poznańska, Poznań
 - 2007 Certyfikat z zakresu Ochrony Praw Własności Intelektualnej, Urząd Patentowy RP i Danish Patent and Trademark Office
 - 2009 Dyplom doktora nauk fizycznych Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej
Praca doktorska pt. Charakterystyka spektroskopowa supermolekularnych układów chromofor-fulleren w roztworach i w warstwach Langmuira-Blodgett
Promotor w przewodzie doktorskim: prof. dr hab. Danuta Wróbel
Recenzenci:
prof. dr hab. Mirosław Drozdowski, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań
dr hab. Waław Bała prof. nadzw. UMK, Instytut Fizyki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz
 - 2011 Certyfikat z zakresu „*Komercjalizacja Nauk Innowacyjnych*”, Fundacja na Rzecz Budowy Społeczeństwa Opartego na Wiedzy „Nowe Media”,
 - 2011 Świadectwo ukończenia studiów podyplomowych *Menedżer projektów badawczych*, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań,
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

10.01.2018-02.04.2019	Instytut Fizyki Molekularnej PAN, stanowisko: adiunkt; ½ etatu łączona z urlopem rodzicielskim
01.10.2014-10.01.2018	Instytut Fizyki Molekularnej PAN, stanowisko: adiunkt; pełen etat
01.10. 2012-30.09.2014	Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych; stażysta na stażu krajowym FUGA: specjalista naukowo-techniczny; pełen etat
01.01.2011-01.10.2012	Instytut Fizyki Molekularnej PAN, stanowisko: adiunkt; pełen etat
01.03-31.12. 2010	Instytut Fizyki Molekularnej PAN, stanowisko: fizyk; 3/5 etatu
01.09.2010-30.06.2011	Kolegium Edukacyjne Poznańskiego Stowarzyszenia Oświatowego „Dębinka”; nauczyciel kontraktowy

Spis treści

1. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę przewodu habilitacyjnego	4
2. Lista prac stanowiących podstawę habilitacji	5
3. Omówienie jednotematycznego cyklu prac będących podstawą przewodu habilitacyjnego	6
3.1 Motywacja i cel badań	6
3.2 Materiał badany	7
3.3 Preparatyka i metody badawcze	8
3.4 Wyniki badań i dyskusja	13
3.4.1 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów perylen-fuleren	13
3.4.2 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów porfiryna-fuleren	18
3.4.3 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów korol-fuleren	28
3.4.4 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów oligotiofen-fuleren	32
3.4.5 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów porfiryna-tlenek grafenu	41
4. Podsumowanie	50
5. Literatura	53

1. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę przewodu habilitacyjnego

(Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz.595 ze zm.) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego).

Moje osiągnięcie naukowe będące podstawą przewodu habilitacyjnego stanowi cykl 12 prac dotyczący oddziaływań między modyfikatorami i strukturami węglowymi i ich wpływu na właściwości otrzymanych układów hybrydowych pt.:

„Wpływ modyfikatorów organicznych na właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne struktur węglowych do zastosowań w optoelektronice organicznej”

Głównym celem badań było znalezienie obiecujących materiałów do budowy prostych elementów elektronicznych takich jak diody, fotodiody, tranzystory i memrystory, a także bardziej zaawansowanych elementów, takich jak demultipleksery oraz bramki i układy logiczne. Nadrzędnym celem prowadzącym do rozwiązania problemu badawczego i wyselekcjonowania nowej generacji materiałów półprzewodnikowych opartych o nanomateriały węglowe (fuleren C₆₀ i tlenek grafenu) domieszkowane związkami organicznymi o charakterze donorów bądź akceptorów elektronu, było określenie wpływu modyfikatorów, jakimi były peryleny, pochodne porfin i oligotiofeny, na charakter oddziaływań między nimi i strukturami węglowymi. Zbadanie jak rodzaj modyfikatora wpływa na podstawowe parametry takie jak wydajność kwantowa i czasy życia fluorescencji, przerwę energetyczną między poziomami HOMO i LUMO, energię poziomu Fermiego, wartość pracy wyjścia, czy w końcu orientację molekularną. Te bowiem parametry rzutują na procesy generacji i transportu nośników ładunku w nowo wytworzonych układach.

2. Lista prac stanowiących podstawę habilitacji

- H1** **K. Lewandowska**, D. Wróbel, G. Milczarek, 2010,
“*Nanolayers of donor-acceptor systems composed of fullerene and chromophore*”,
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 18, 462-467. **IF: 0.631**
- H2** **K. Lewandowska**, A. Graja, B. Barszcz, A. Biadasz, D. Wróbel, 2011,
“*Raman and infrared studies of molecular orientation in fullerene-thiophene films*”,
New. J. Chem. 35, 1291-1295. **IF: 2.605**
- H3** D. Wróbel, **K. Lewandowska**, 2011,
“*Covalent dyads of porphyrin-fullerene and perylene-fullerene for organic photovoltaics. Spectroscopic and photocurrent studies*”,
Opt. Mat. 33, 1424-1428. **IF: 2.023**
- H4** **K. Lewandowska**, W. Bednarski, G. Milczarek, S. Wapłak, A. Graja, E. Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, 2011,
“*Photoelectrochemical cells based on LB films of fullerene-thiophene derived dyads*”,
Synth. Met. 161, 1640-1645. **IF: 1.829**
- H5** **K. Lewandowska**, K. Szaciłowski, 2011,
“*Molecular photodiode and two-channel optoelectronic demultiplexer based on the [60]fullerene-porphyrin tetrad*”,
Aust. J. Chem., 64, 1409-1413. **IF: 2.342**
- H6** **K. Lewandowska**, D. Wróbel, A. Graja, 2012,
„*Spectroscopic characterization of selected fullerene-organic chromophore Langmuir-Blodgett films*”,
Opt. Mat., 34, 1729-1734. **IF: 1.918**
- H7** **K. Lewandowska**, B. Barszcz, J. Wolak, A. Graja, M. Grzybowski, D. T. Gryko, 2013, „*Vibrational properties of new corrole-fullerene dyad and its components*”,
Dyes & Pigments, 96, 249-255. **IF: 3.468**
- H8** **K. Lewandowska**, B. Barszcz, A. Graja, B. Bursa, A. Biadasz, D. Wróbel, W. Bednarski, S. Wapłak, M. Grzybowski, D. T. Gryko, 2013,
„*Absorption and emission properties of the corrole-fullerene dyad*”,
Synth. Met. 166, 70-76. **IF: 2.222**
- H9** B. Bursa, D. Wróbel, **K. Lewandowska**, A. Graja, M. Grzybowski, D.T. Gryko, 2013,
„*Spectral studies of molecular orientation in corrole-fullerene thin films*”,
Synth. Met. 176, 18-25. **IF: 2.222**
- H10** **K. Lewandowska**, A. Podborska, P. Kwolek, T.-D. Kim, K.-S. Lee, K. Szaciłowski, 2014,
“*Optical signal demultiplexing and conversion in the fullerene-oligothiophene-CdS system*”,
Applied Surface Science 319, 285-290. **IF: 2.538**
- H11** **K. Lewandowska**, K. Pilarczyk, A. Podborska, T.-D. Kim, K.-S. Lee, K. Szaciłowski, 2015,
„*Tuning of electronic properties of fullerene-oligothiophene layers*”,
Applied Physics Letters, 106 (4), 041602. **IF: 3.142**
- H12** **K. Lewandowska**, N. Rosiak, A. Bogucki, J. Cielecka-Piontek, M. Mizera, W. Bednarski, M. Suchecki, K. Szaciłowski, 2019,
“*Supramolecular complex of Graphene oxide with porphyrins: an interplay between electronic and magnetic properties*”,
Molecules 24, (4) 688. **IF: 3.098**

3. Omówienie jednotematycznego cyklu prac będących podstawą przewodu habilitacyjnego

3.1. Motywacja i cel badań

Prężny rozwój technik przetwarzania informacji, miniaturyzacja elementów elektronicznych oraz wzrost wymagań stawianych elementom oraz układom elektronicznym prowadzą do odejścia od konwencjonalnych paradygmatów projektowania obwodów oraz zmian trendów w zakresie stosowanych podejść teoretycznych. Obserwuje się przeto ciągły wzrost zainteresowania alternatywnymi – względem klasycznych rozwiązań opartych na krzemie – gałęziami elektroniki, które mogłyby znaleźć swoje miejsce przy konstruowaniu bazowych cegiełek tworzących domenę elektroniki (diody, tranzystory, binarne bramki logiczne, wzmacniacze operacyjne, etc.). Jedną z niezwykle prężnie rozwijanych dziedzin badań dotyczy wykorzystania nanostruktur węglowych oraz modyfikatorów organicznych w materiałach hybrydowych, które zdolne byłyby do oddziaływania nie tylko poprzez bodźce elektryczne, ale także na drodze wymiany sygnałów chemicznych oraz świetlnych. W tym kontekście, kontrolowana modyfikacja właściwości fotoelektrochemicznych takich układów umożliwia tworzenie podstawowych elementów konstrukcyjnych – bramek logicznych, tranzystorów, diod, etc. – ale również urządzeń, których działanie wykracza poza ramy klasycznej elektroniki – m.in. sztucznych synaps, fotomemrystorów. Tym samym badania nad układami hybrydowymi struktur fuleren / tlenek grafenu-chromofor organiczny stają się naturalnym następstwem i odpowiedzią na zapotrzebowania obecnych czasów. Unikatowe połączenie właściwości fotoaktywnych, specyficzne właściwości spektroskopowe, magnetyczne, luminescencyjne, a co najważniejsze, zdolność do fotoprzewodnictwa i fotoemisji, a przede wszystkim do transferu elektronów, jakimi odznaczają się porfiryny i ich analogi ftalocyjaniny, korole, a także peryleny z właściwościami jakie posiadają struktury węglowe tj. między innymi: zdolność do sztywnych połączeń, system 3D sprzężonych wiązań π , a także silna aktywność powierzchniowa i różnorodność dostępnych sposobów wiązania innych cząsteczek powodują, że układy hybrydowe stworzone w oparciu o te struktury mogą znaleźć zastosowanie w wielu, często odległych od siebie dziedzinach.

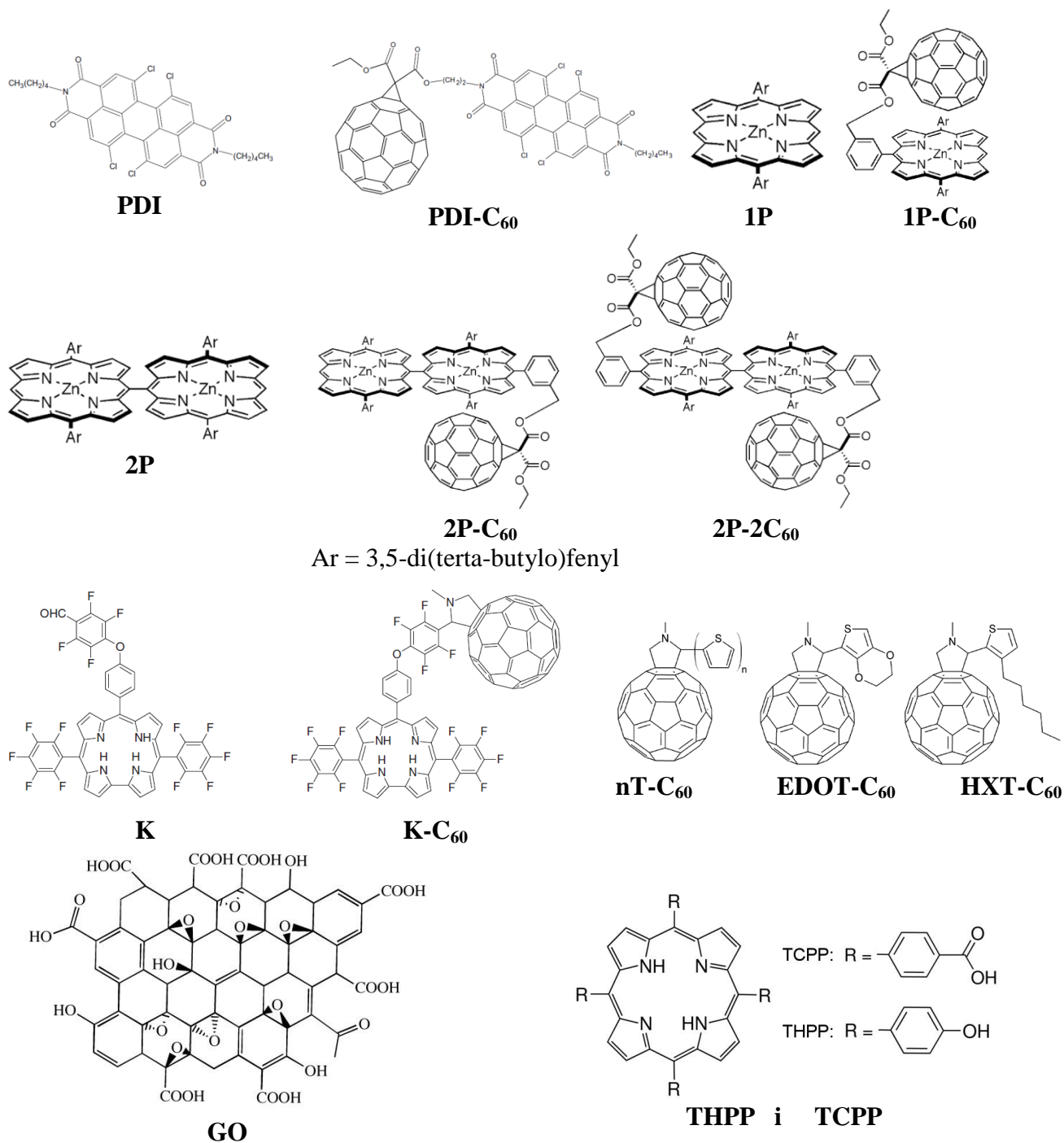
Głównym celem badań prowadzonych przeze mnie było zsyntezowanie i znalezienie nowej grupy materiałów półprzewodnikowych opartych na strukturach węglowych modyfikowanych związkami organicznymi o charakterze donorów i akceptorów elektronu, które będą stanowić obiecującą klasę materiałów do konstrukcji ww. elementów elektroniki. Aby rozwiązać postawiony sobie problem badawczy, należało odpowiedzieć na następujące pytania:

- czy układy hybrydowe tworzą niefluorescencyjne kompleksy z przeniesieniem ładunku
- jak rodzaj modyfikatora wpływa na rozkład gęstości elektronowej na orbitalach molekularnych, głównie HOMO i LUMO i szerokość przerwy energetycznej
- czy układy hybrydowe są zdolne do generowania fotoprądu, a jeżeli tak to jak rodzaj modyfikatora wpływa na jego wartości i charakter
- czy orientacja molekuł modyfikatora w cienkich warstwach molekularnych wpływa na siłę oddziaływań między strukturami kompleksu, a także na interakcję z podłożem, co ma odzwierciedlenie np. w przeniesieniu ładunku
- czy w zależności od użytego modyfikatora obserwuje się wpływ na inne np. magnetyczne właściwości struktur hybrydowych

Tym samym badania prowadzone przeze mnie w ostatnich latach ułatwiają efektywne wprowadzenie tego rodzaju układów do zastosowań praktycznych. Badane materiały, przyczynią natomiast do dalszego rozwoju technik wytwarzania obwodów na podłożach giętkich, co więcej taka elektronika będzie hydrofilowa i w wielu przypadkach biokompatybilna.

3.2. Badane materiały.

Jako materiały do badań wybrano układy: perylen-fuleren (PDI-C₆₀), porfiryna-fuleren (1P-1C₆₀), diada porfirynewa-fuleren (2P-1C₆₀), diada porfirynewa-2 fulereny (2P-2C₆₀), korol-fuleren (K-C₆₀), 1-oligotiofeno-fuleren (1T-C₆₀), 2-oligotiofeno-fuleren (2T-C₆₀), 3-oligotiofeno-fuleren (3T-C₆₀), heksylotiofenylo-fuleren (HXT-C₆₀), etylenodwutlenotiofenylo-fuleren (EDOT-C₆₀), 5,10,15,20-czterokis(4-hydroksyfenyl)-21H,23H-porfiryna-tlenek grafenu (THPP-GO), 5,10,15,20-czterokis(4-karboksyfenyl)-21H,23H-porfiryna-tlenek grafenu (TCPP-GO).



Rysunek 1. Struktury badanych materiałów.

3.3. Preparatyka i metody badawcze

Preparatyka próbek

W celu wykonania pomiarów spektroskopowych w zakresie UV-Vis badany materiał rozpuszczany był odpowiednio w chloroformie (porfiryny, peryleny, oligotiofeny, układy porfiryna-fulleren, perylen-fulleren, oligotiofen-fulleren), dimetyloformamidzie (DMF) (porfiryny), tetrahydrofuranie (THF) (porfiryny i ftalocyjaniny), mieszaninie woda/THF (porfiryna-tlenek grafenu). Stężenia sporządzonych roztworów wynosiły: 10^{-4} M, 10^{-5} M i 10^{-6} M, a pomiary były przeprowadzane w kuwetach kwarcowych o drodze optycznej 1 mm i 10 mm.

Układ hybrydowy tlenku grafenu modyfikowanego porfirydami otrzymano mieszając ze sobą roztwór GO o stężeniach 100 mg/l i 200 mg/l z poszczególnymi porfirydami o stężeniu odpowiednio 10^{-4} M, 10^{-5} M.

Do pomiarów w zakresie podczerwieni przygotowywano badany materiał rozpraszając go w bromku potasu (KBr), mieszając 0,002 g KBr z naważką sproszkowanej próbki w przedziale 0,0001 g ÷ 0,0002g, a następnie poddawano pastylkowaniu pod ciśnieniem. W celu otrzymania proszków układów hybrydowych wylewano je na szkiełka laboratoryjne i odparowywano rozpuszczalnik.

Do badań fotoelektrochemicznych były użyte wytworzone warstwy Langmuira-Blodgett, jak również zostały przygotowane struktury badanego materiału na podłożu siarczku kadmu, (CdS) i dwutlenku tytanu (TiO_2).

Synteza tlenku grafenu oparta była na zmodyfikowanej metodzie Hummersona.

Warstwy Langmuira-Blodgett

Do wytwarzania warstw Langmuira-Blodgett (LB) został użyty zestaw KSV 2000 firmy KSV Instruments Ltd. (Finlandia). Przy wytwarzaniu warstw LB jako subfazy użyto dwukrotnie oczyszczonej wody. Pierwszy stopień oczyszczania polegał na przepływie wody przez złoża jonowymienne firmy Rohm and Haas France S.A.S (Francja), a następnie poddanie jej filtracji przez system Milli-Q firmy Millipor (Austria). Oczyszczona w ten sposób woda charakteryzowała się oporem właściwym o wartości $\rho=1,82 \times 10^6 \Omega\text{m}$.

W celu wytwarzania warstw LB materiał badany o stężeniu 10^{-4} M był rozpuszczony w lotnym rozpuszczalniku - spektralnie czystym chloroformie firmy Merck. Przygotowany roztwór był nakraplany na powierzchnię wody za pomocą mikrostrzykawki firmy Hamilton (USA). Nakraplana ilość roztworu zależała od rodzaju badanego materiału. Po odczekaniu 15-20 min. potrzebnych na odparowanie lotnego rozpuszczalnika, rozpoczynano sprężanie warstwy Langmuira z prędkością posuwu barier 3 mm/min. Warstwy Langmuira były osadzane podczas wynurzania podłoża, a powstałe warstwy LB były typu Z. Prędkość wynurzania i zanurzania podłoża wynosiła 2 mm/min. Pomiędzy kolejnymi ruchami windy czasy przestoju wynosiły 60 sek. Stopień przeniesienia monowarstw (TR) przyjmował dla większości warstw wartość równą 1, co potwierdzało dobre przeniesienie warstwy [1]. Warstwy LB zostały wytworzone na trzech różnych podłożach: kwarcowym (płytki kwarcowa (firma OPTTEL-Warszawa), półprzewodzącym (płytki kwarcowa z naparowaną warstwą In_2O_3 o przerwie energetycznej równej 3,6 eV (Dolam-UNITRA, Wrocław) i metalowej (płytki szklana z naparowaną 100 Å warstwą Au z 60 Å przekładką chromową (Przemysłowy Instytut Telekomunikacji, Warszawa). Płytki były odpowiednio oczyszczone w sposób, który nadał podłożom właściwości hydrofilowe.

Metoda powlekania obrotowego (spin-coating)

Cienkie warstwy otrzymano również za pomocą powlekania obrotowego firmy Laurell (model WS-650MZ-23NPPB). Parametry wytwarzania poszczególnych warstw

zależały od danego materiału. Prędkość wirowania podłoża wynosiła od 1000 do 3000 obrotów/min. Badane próbki rozpuszczane były w THF lub mieszaninie THF i wody.

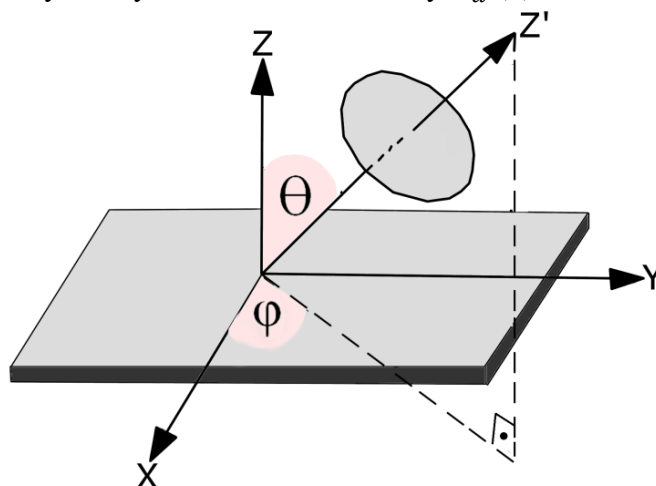
Metoda nakraplania (drop casting)

Cienkie warstwy otrzymywane były również metodą nakraplania, w której badane materiały rozpuszczane były w wodzie, tetrahydrofuranie (THF) i mieszaninie THF oraz wody. W prowadzonych badaniach podłożem stałym były płytki kwarcowe i złote.

Metody spektroskopowe

Spektroskopia UV-Vis

Rejestracja widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis była wykonana za pomocą spektrofotometru firmy Hitachi (model U-2800) w zakresie 200-1000 nm, w kuwetach kwarcowych o drodze optycznej 1 mm i 10 mm w zależności od stężenia badanego materiału. Widma absorpcji w świetle spolaryzowanym rejestrowano za pomocą tej samej aparatury przy użyciu polaryzatora firmy Harrick (USA). Dwie składowe absorpcji - równoległą A_1 i prostopadłą A_2 mierzono dla kierunku wektora elektrycznego wiązki elektromagnetycznej równoległego i prostopadłego do kierunku nanoszenia warstw LB, lub dłuższej krawędzi podłoża, co pozwoliło wyznaczyć stosunek dichroiczny D_α (1).



Rysunek 2. Schemat układu laboratoryjnego (X, Y, Z) oraz molekularnego (z' , θ , ϕ) pozwalający określić orientację molekuly na podłożu stałym; x i y – osie warstwy LB, y – kierunek osi tworzenia warstw LB, z – normalna do kierunku wytwarzania warstwy LB, θ – kąt między osią z a z' , $90^\circ - \phi$ – kąt między projekcją normalnej z a kierunkiem wynurzania warstw LB.

Badania w świetle spolaryzowanym pozwoliły wyznaczyć parametry uporządkowania F i orientację szkieletu makromolekuł w warstwach poprzez określenie kąta nachylenia makropierścienia θ w stosunku do powierzchni substratu (rysunek 2), wykorzystując zależności zaproponowane dla barwników porfiryńowych przez Yoneyamę (wzory 2-4) [2]

$$D_\alpha = \frac{A_1}{A_2}, \quad (1)$$

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

$$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle = \frac{D_0 - \langle \cos^2 \theta \rangle}{1 + D_0}, \quad (3)$$

$$F = \frac{\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle}{(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)} \quad (4)$$

gdzie: D_0 - stosunek dichroiczny dla kąta padania wiązki promieniowania elektromagnetycznego równego 0°

Spektroskopia fluorescencyjna

Rejestrację widm fluorescencji dokonano przy pomocy fluorymetru firmy Hitachi (model F-7000) wyposażonego w przystawkę do pomiaru cienkich warstw. Długość fali wzbudzenia była uwarunkowana maksimami pasm absorpcji.

Na podstawie widm fluorescencji w oparciu o wzór Sterna-Volmera:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_d + K_s)[Q] + K_d \cdot K_s [Q]^2, \quad (5)$$

gdzie: $\frac{F_0}{F}$ – stosunek intensywności fluorescencji luminofora bez obecności wygaszacza F_0 do fluorescencji kompleksu F , K_d – stała wygaszania dynamicznego, K_s – stała wygaszania statycznego, Q – koncentracja wygaszacza określono charakter i przyczynę wygaszania fluorescencji w strukturach hybrydowych

Spektroskopia w podczerwieni FT-IR

Rejestrację widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni wykonano przy pomocy spektrofotometru fourierowskiego FT-IR Equinox 55 (Bruker) wyposażonego w mikroskop Bruker Hyperion 1000. Spektrofotometr ten pracuje w zakresie od 30 do 7500 cm^{-1} z maksymalną rozdzielczością 0,5 cm^{-1} . Źródłem promieniowania jest globar, natomiast detektorami są: w zakresie średniej podczerwieni DLATGS (pochodne zdeuterowanego siarczanu trójglicyny), a w zakresie dalekiej podczerwieni używany jest DTGS (deuterowany siarczan trójglicyny). Badania zostały przeprowadzone w zakresie 400–4000 cm^{-1} dla materiałów w postaci proszków rozproszonych w pastylkach KBr jak i dla czystych próbek bez bromku potasu metodą transmisyjną. Zastosowanie przystawki firmy Bruker (Niemcy), pozwoliło na rejestrację widm odbicia-absorpcji materiałów w postaci cienkich warstw. Światło liniowo spolaryzowane wytworzono przy użyciu polaryzatora siatkowego firmy Perkin-Elmer (Wielka Brytania), w którym elementem polaryzującym jest złota siatka naparowana na płytkę z bromku srebra. Widma absorpcji materiałów w matrycy KBr i widma odbicia-absorpcji cienkich warstw zarejestrowanych dla polaryzacji typu p oraz zależność (wzór 6), zaproponowaną przez grupę Arnolda [3] wykorzystano do określenia kątów jakie tworzy dipolowy momentów przejść w badanych układach z podłożem stałym:

$$\text{tg} \theta = \frac{I_i^{\text{KBr}} I_j^{\text{LB}}}{I_j^{\text{KBr}} I_i^{\text{LB}}} \quad (6)$$

gdzie:

$I_i^{\text{KBr}}, I_j^{\text{KBr}}, I_i^{\text{LB}}, I_j^{\text{LB}}$ – odpowiednio natężenie pasm zarejestrowanych w matrycy KBr i w warstwach LB (i – referencyjne, j – danego pasma, dla którego określa się kąt θ).

Spektroskopia Ramana

Widma rozpraszania ramanowskiego zostały zarejestrowane przy pomocy spektrometru dyspersyjnego Labram HR 800 Horiba Jobin Yvon. wyposażonego w laser helowo-neonowy (HeNe 20 mW) o długości fali 633 nm jak i przestrajalny laser argonowy o długościach fal 458, 488 i 514 nm (Stabilite 2017 Spectra Physics) oraz laser półprzewodnikowy 785 nm. Moc wiązki lasera wynosiła około 0,28 mW.

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego dla próbek PDI-C₆₀ i ZnPc-C₆₀ przeprowadzono za pomocą spektrometru na pasmo X (Radiopan SE/X-2540) z rezonatorem RCX 660 A działającym w trybie TM110 z 8mm oknem optycznym. Próbkę oświetlano lampą halogenową o mocy 150W, a pomiary były przeprowadzane w temperaturze pokojowej. Dla pozostałych struktur pomiary dokonano za pomocą spektrometru na pasmo X Bruker ElexSys w zakresie temperatur 5-300 K. Widma EPR zostały zarejestrowane jako pierwsza pochodna sygnału absorpcji względem pola magnetycznego dP/dB. Temperatura próbki była kontrolowana i stabilizowana za pomocą kriostatu ESR900 firmy OXFORD.

Spektroskopia impedancyjna

Widma impedancji elektrochemicznej mierzono w układzie dwuelektrodowym, gdzie elektrolit stanowił KCl o stężeniu 0,1 M. Pomiarów dokonano przy użyciu potencjostatu SP-300 (Bio-Logic, Francja) w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 5 MHz i od 0,6 do -0,4 V. Poprawność pomiarów zweryfikowano za pomocą transformaty Kramersa-Kroniga. Informację na temat potencjału pasma płaskiego i położenia krawędzi pasma przewodnictwa zostały określone w oparciu o analizę Motta-Schottky'ego (wzór 7):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (7)$$

gdzie: ε – przenikalność dielektryczna próbki, ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, e – ładunek elektryczny, N_D – gęstość nośników w warstwie zubożonej, V – użyty potencjał, V_{fb} – potencjał pasma płaskiego, k – stała Boltzmanna, T – temperatura i C – pojemność warstwy oraz metodę Beránka-Pleskova. Przerwa energetyczna w tych układach została wyznaczona na podstawie pomiarów reflektancji w oparciu o wzór na wartość funkcji Kubelka-Munka f^{KM} (wzór 8):

$$f^{KM} = \frac{(1 - R(h\nu))^2}{2R(h\nu)} = \frac{\alpha(h\nu)}{S} \quad (8)$$

gdzie: $R(h\nu)$ – reflektancja, $\alpha(h\nu)$ – współczynnik absorpcji, S - współczynnik rozpraszania. Jako źródło światła wykorzystano matrycę LED 465 nm o wysokiej mocy (Light Engine Uno Plus Air, Enfis, Wielka Brytania). Różnicę potencjałów generowanych między fotoelektrodą półprzewodnikową a elektrodą referencyjną Ag/AgCl rejestrowano jako funkcję natężenia światła w zakresie 1336-5000 mW mocy wyjściowej diody.

Metody fotoelektrochemiczne

Elektrochemiczne eksperymenty struktur fulleren-perylen i fulleren-oligotiofeny przeprowadzono przy użyciu potencjostatu Autolab PGSTAT-30 z analizatorem EcoChemie (Holandia). Pomiary wykonywano w układzie dwuelektrodowym z elektrodą pracującą w postaci struktur cienkowarstwowych i przeciwelektrodą platynową. Roztwór elektrolitu stanowił mieszaninę heskacyjanianów żelazowo-sodowych ((Na₃Fe(CN)₆ i Na₄Fe(CN)₆) w stężeniu 10⁻² M w wodnym roztworze nadchloranu sodowego (NaClO₄) o stężeniu 0,1 M.

Próbki były oświetlane światłem z lampy halogenowej o mocy 50 W i lampą LED o długości fali 455 nm i mocy 7,5 mW. Rejestracja fotoprądów odbywała się w 0,2 sekundowych interwałach czasowych.

Pomiary woltamperometrii cyklicznej (CV) i impulsowej woltamperometrii różnicowej (DPV) zostały przeprowadzone w klasycznym układzie trójelektrodowym, z elektrodą platynową jako przeciwelektrodą oraz chlorosrebrową elektrodą odniesienia Ag/AgCl. Elektrode pracującą stanowiły badane układy złożone z cząsteczek organicznych zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodników takich jak na CdS lub TiO₂ osadzone na podłożu przewodzącym, który stanowiła folia ITO (Indium Tin Oxide). Jako elektrolitu użyto roztworu KNO₃ o stężeniu 0,1 M. Pomiary były wykonane przy użyciu potencjostatu SP300 firmy BioLogic.

Widma generowania fotoprądu były rejestrowane również w układzie trójelektrodowym i w elektrolicie KNO₃ o stężeniu 0,1 M. Rejestracji dokonywano w obecności tlenu jak i dla próbek przedmuchiowanych argonem. Pomiary zostały wykonane za pomocą spektrometru fotoelektrycznego (Instytut Fotonowy, Polska) wyposażonego w monochromator i lampę ksenonową o mocy 150 W i sprzężonego z potencjostatem SP-300 (Bio-Logic, Francja). Średni strumień świetlny wynosił około 5 mW/cm² przy długości fali 350-700 nm i szerokości pasma ok. 10 nm (poniżej 350 i powyżej 700 nm strumień światła był znacznie słabszy). Wartość potencjałów dobrano w zakresie od -0,6 do 1V z krokiem 0,05V.

Pomiary fotonapięć i prac wyjścia zostały przeprowadzone na sondzie Kelvina (Instytut Fotonowy, Polska). Elektrode odniesienia stanowiła złota siatka o grubości 2 mm oscylująca z częstotliwością około 180 Hz. Jako źródło światła użyto lampy ksenonowej z monochromatorem. Na podstawie tych pomiarów określono energię poziomu Fermiego przy wykorzystaniu następujących wzorów:

$$WF = -E_F - eV_s \quad (9)$$

$$E_F = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (10)$$

gdzie: WF – praca wyjścia, E_F – energia poziomu Fermiego, e – ładunek elementarny, V_s – potencjał elektrostatyczny na powierzchni próbki

Obliczenia kwantowo-mechaniczne

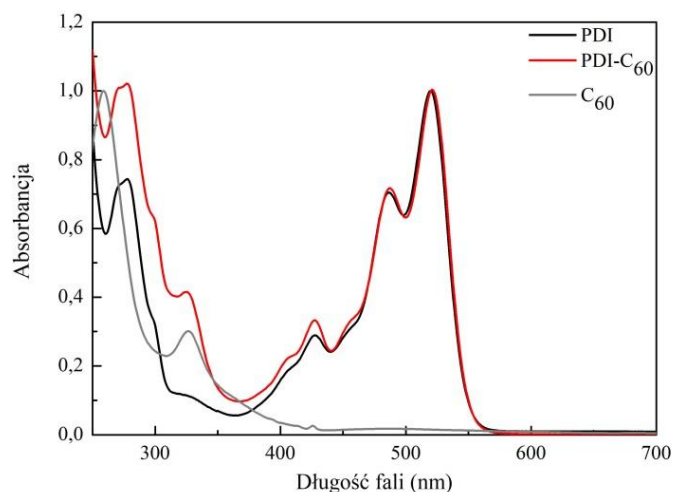
Szczegółowa analiza wyników doświadczalnych uzupełniona została przez obliczenia kwantowo-mechaniczne. Procedura obliczeniowa obejmowała optymalizację geometrii badanych obiektów (określenie długości wiązań i kątów pomiędzy nimi w celu minimalizacji energii całkowitej), a następnie określenie rozkładu gęstości elektronowej i obliczenie częstości i intensywności modów drgań normalnych. Pozwoliło to na uzyskanie widm teoretycznych: absorpcyjnego widma w podczerwieni oraz widma rozpraszania Ramana. Podczas obliczeń wykorzystywano ogólnie uznane funkcjonały wymiennie-korelacyjne dające najlepsze rezultaty pod względem zgodności z danymi eksperymentalnymi, czyli B3LYP oraz bazy obliczeniowe odpowiednie dla badanych obiektów (6-31G, 31G(d,p), 6-311+G(2d, 2p) i podobne). Wszystkie obliczenia były realizowane przy wykorzystaniu pakietu oprogramowania Gaussian 03 i 09 (Revision D.01).

3.4. Wyniki badań i dyskusja

3.4.1 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów perylen-fuleren

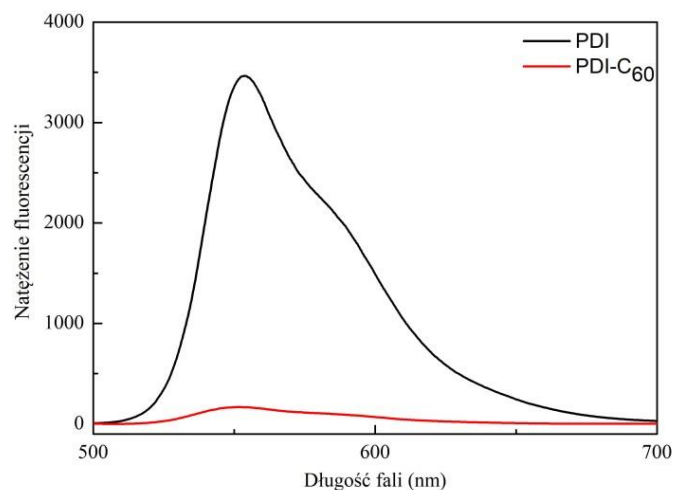
Badania spektroskopowe prowadzone nad układami perylen-fuleren (PDI-C₆₀) i porfiryna-fuleren (nP-nC₆₀) pokazały, że struktury tego typu mają ogromny potencjał i z powodzeniem mogłyby zostać wdrożone do zastosowań w optoelektronice czy fotowoltaice molekularnej. Dowodziły tego między innymi wyniki pomiarów widm absorpcyjnych zarejestrowane w zakresie widzialnym i podczerwieni, jak i widma fluorescencji, które pokazały silne oddziaływanie między strukturami perylenu / porfiryny z fulereniem.

Dla kompleksu PDI-C₆₀ dla pasm absorpcji 427, 486, i 520 nm, związanych z przejściem z najniższego podstawowego poziomu oscylacyjnego, singletowego stanu elektronowego S₀ na kolejny poziomy oscylacyjny pierwszego stanu wzbudzonego S₁, którego dipolowy moment przejścia zorientowany jest równoległe do głównej osi symetrii molekuly perylenu [4, 5] obserwowane były przesunięcia batochromowe pasm w granicach od 1 do 5 nm. Natomiast dla jednego z trzech pasm (279 nm) związanych z przejściem elektronu między podstawowym stanem singletowym S₀ i wzbudzonym stanem S₂, o dipolowym momencie przejścia leżącym w płaszczyźnie molekuly i skierowanym prostopadle do jej długiej osi obserwowano przesunięcie hipsochromowe do 258 nm (Rys. 3). Przesunięcie o około 20 nm to wynik bardzo silnych oddziaływań między molekułami PDI i C₆₀ i oznacza silny wpływ molekuly fulerenu na właściwości elektronowe perylenu, wynikające ze zmiany gęstości elektronowej. Znaczącym zmianom ulegały również stosunki natężeń poszczególnych pasm, które dla układów PDI-C₆₀ zmniejszyły swoją wartość, a także wartości szerokości połówkowych pasm [H3].



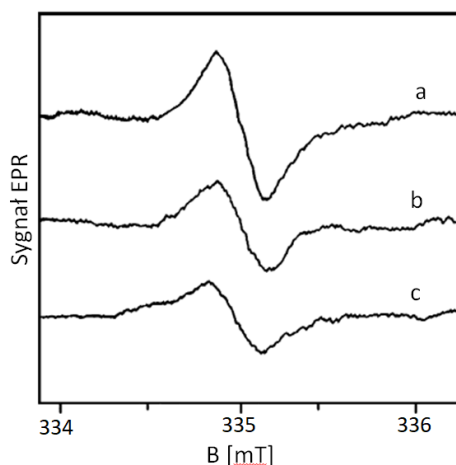
Rysunek 3. Widma absorpcji perylenu PDI (czarny), C₆₀ (szary), i układu PDI-C₆₀ (czerwony); (stężenie 10⁻⁴ M).

Badania metodą spektroskopii emisyjnej pokazały współistnienie świecącego monomeru i ekscimeru w przypadku PDI (Rys. 4). Dla układów molekularnych PDI-C₆₀ zaobserwowano zmiany w szerokościach połówkowych, które zmniejszyły swoje wartości nawet o 124 cm⁻¹. Względna wydajność kwantowa fluorescencji PDI-C₆₀ była około 40 razy mniejsza od wydajności kwantowej fluorescencji PDI, co spowodowane jest wewnątrzcząsteczkowym transferem elektronu w układzie PDI-C₆₀ [H6].



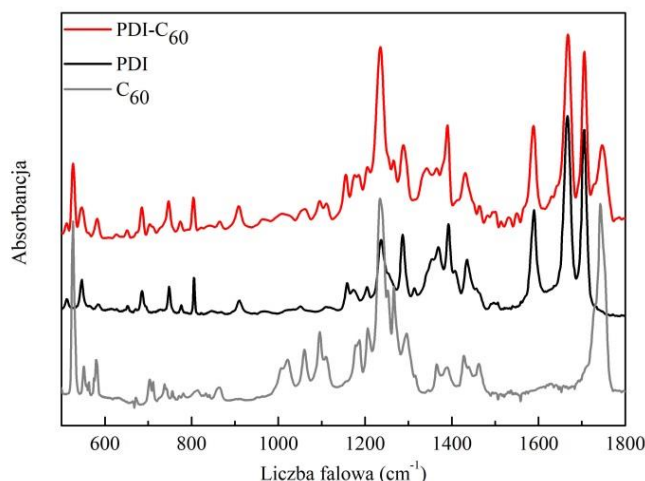
Rysunek 4. Widma fluorescencji perylenu PDI (czarny) i układu PDI-C₆₀; (stężenie 10⁻⁴ M) $\lambda_{wzb} = 487$ nm [H6].

O redystrybucji elektronu, a także istnieniu jonorodników w układzie PDI-C₆₀ świadczyły również wyniki otrzymane z pomiarów sygnału EPR. Dla pomiaru przeprowadzonego w temperaturze pokojowej wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g i szerokości linii ΔB wynosiły odpowiednio $g = 2,0026$ i $\Delta B = 0,22$ mT, natomiast dla badań podczas naświetlania lampą ksenonową w temperaturze 80K parametry g i ΔB przyjmowały wartości 2,0023 i 0,25 mT (Rys. 5) [6, 7]. Zarejestrowany pojedynczy sygnał, odpowiadający kationorodnikowi porfirynewemu można tłumaczyć nakrywaniem się obu sygnałów lub istnieniem jonorodnika fullerenu o krótkich nanosekundowych czasach życia i szybkiej jego rekombinacji [8, 9].



Rysunek 5. Sygnały EPR dla układu PDI-C₆₀ w temperaturze 80K po wyłączeniu oświetlenia (a), po ustabilizowaniu układu po 5 minutach (b) i po 50 minutach (c) [7].

Zarejestrowane widma absorpcji w zakresie IR (Rys. 6) potwierdziły istnienie struktur donorowo-akceptorowych powstałych dzięki wiązaniu kowalencyjnemu między molekułami PDI-i C₆₀. Większość pasm charakterystycznych dla PDI takich jak: pasma 1667 i 1705 cm⁻¹, odpowiadających rozciąganiu wiązań C=O, 1435, 1589 cm⁻¹ związanych z drganiami rozciągającymi wiązań C-C i C=C, oraz 546, 653, 748, 776, 806, cm⁻¹ odpowiadających drganiom zginającym i skręcającym wiązań H-C-H było również obserwowane w widmach absorpcji układu PDI-C₆₀. Podobnie jak pasma przy 269, 429, 479, 527, 563, 575, 581, 672, 804, 909, 1020, 1095, 1111, 1205, 1234 1288 i 1463 cm⁻¹, odpowiadające drganiom deformacyjnym swobodnej molekuly C₆₀ [10].



Rysunek 6. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni dla perylenu (czarny), C_{60} (szary) i układu PDI- C_{60} (czerwony) w matrycy KBr.

W kompleksie PDI- C_{60} pasma często jednak ulegały przesunięciom i zmieniały swoje szerokości połówkowe, co potwierdzało wpływ dołączonych do chromoforów molekuł fulerenu na ich właściwości spektralne. Fizyczną przyczyną tych efektów są zmiany gęstości elektronowej na atomach i wiązaniach w tych układach wynikające z silnego oddziaływania między molekułami perylenu i fulerenu i powstawania wiązań między nimi.

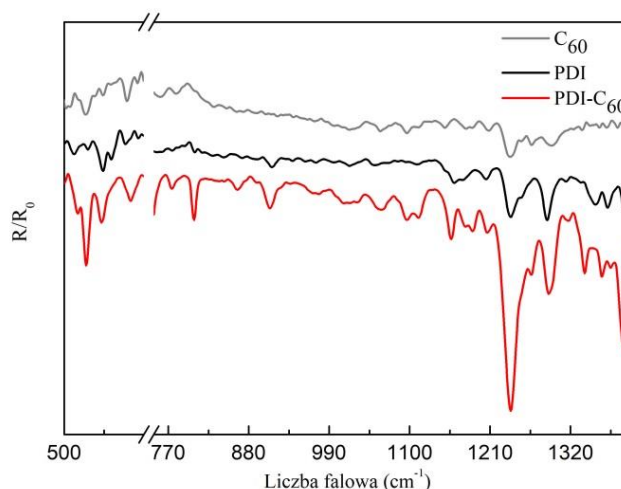
Te wstępne wyniki otrzymane dla układów PDI- C_{60} w postaci roztworów i proszków w matrycy KBr, z których ewidentnie można wnioskować, że struktury te mają charakter donorowo-akceptorowy i występuje w nich transfer elektronów, stały się podstawą do dalszych badań. W związku z potencjalnym użyciem badanych struktur w optoelektronice i fotowoltaice, niezbędne było poznanie właściwości spektralnych i fotoelektrochemicznych tych materiałów w samoorganizujących się układach cienkowarstwowych. Wydaje się bowiem, że układy tego typu mają duży potencjał w zastąpieniu komercyjnych układów krzemowych używanych w elektronice. Samoorganizacja cienkich warstw i orientacja molekuł na powierzchni elektrod jest w tym przypadku ważną własnością wpływającą na charakter oddziaływań zarówno międzymolekularny jak i między strukturami a podłożem. To z kolei determinuje możliwość przeniesienia ładunku czy energii.

I tak dla warstw LB układu PDI- C_{60} zaobserwowano dalsze przesunięcia pasm absorpcji od 1 do 16 nm. Szerokości połówkowe zwiększały się nawet o 2404 cm^{-1} [H6]. Nie pojawiało się jednak żadne dodatkowe maksimum, które mogłoby ewidentnie świadczyć o powstawaniu dimerów [11, 12], a zmiany parametrów spektralnych zarejestrowanych widm absorpcji dla warstw LB ewidentnie wskazywały na silne międzymolekularne oddziaływanie w układzie PDI- C_{60} , a także na oddziaływanie z podłożem.

Widma fluorescencji zarejestrowano natomiast tylko dla warstw LB utworzonych z molekuł PDI. Przy czym maksima pasm fluorescencji ulegały batochromowemu przesunięciu o 10 i 18 nm w stosunku do pasm zarejestrowanych dla roztworów i były obserwowane przy 560 i 598 nm. Pierwsze pasmo przypisuje się świeceniu dimeru, natomiast drugie odpowiada emisji formy ekscimerowej tworzącej się w warstwach LB przez dwie molekuły perylenu, z których jedna jest w stanie wzbudzonym [13]. O silnym oddziaływaniu molekuł PDI w warstwach LB, zarówno z inną molekułą PDI jak i z podłożem stałym świadczyły także zmiany szerokości połówkowych pasm, które w warstwach wynosiły odpowiednio 1225 cm^{-1} i 1554 cm^{-1} dla pierwszego i drugiego pasma i były o 95 i 354 cm^{-1} szersze w porównaniu z tymi w roztworze. Względna wydajność kwantowa fluorescencji dla warstw PDI była 100 razy mniejsza w porównaniu z roztworem.

Brak natomiast fluorescencji dla PDI-C₆₀ tłumaczyć należy bardzo silnym oddziaływaniem międzymolekularnym jak i oddziaływaniem molekuł z podłożem [H6].

Widma odbicia-absorpcji zarejestrowane dla warstw PDI-C₆₀ (Rys. 7) wykazywały podobny charakter do tych zarejestrowanych dla materiałów w matrycach KBr, jednak z wyraźnym przesunięciem niektórych maksimów pasm. Zmiany obserwowane dla pasm związanych z drganiem wiązań w molekułe perylenu, po przyłączeniu fulerenu sugerują, że C₆₀ usztywnia układ nie pozwalając na zmiany i swobodne oscylacje wiązań C=O. Obserwowane przesunięcia pasm dla warstw to również efekt zmiany gęstości elektronowej w układzie molekularnym, spowodowanej oddziaływaniem układu molekularnego z podłożem stałym. Związany z tym jest transfer elektronu zarówno między molekułami perylenu i C₆₀ jak i między warstwą molekularną i podłożem, między którymi tworzy się wiązanie kowalencyjne. Zmiana szerokości połówkowych pasm, a także zmiana stosunków ich natężeń to efekt silnych oddziaływań międzymolekularnych. Fakt ten jest konsekwencją redystrybucji elektronów na złączu materiału molekularnego i warstwy złota stanowiącego stałe podłoże [14].



Rysunek 7. Widma odbicia-absorpcji perylenu PDI (czarny), C₆₀ (szary) i układu PDI-C₆₀ (czerwony) w warstwach LB w zakresie podczerwieni.

Widma absorpcyjne cienkich warstw molekularnych LB PDI-C₆₀ w świetle spolaryzowanym i obliczenia przeprowadzone w oparciu o teorię liniowego dichroizmu i wzory zaproponowane przez Yoneyamę [2] pokazały, że cząsteczka perylenu wykazuje tendencję do ułożenia swojej długiej osi wzdłuż kierunku wynurzania podłoża stałego przy nakładaniu warstw LB. Świadczy o tym wzrost parametru F do wartości około 0,5. Jest to zgoła odmienny wynik w porównaniu z tym otrzymanym dla czystego perylenu, gdzie wartość parametru F wynosi 0,44 zarówno dla pasm związanych z przejściami S_0 i S_1 jak i przejściami energetycznymi między poziomami S_0 i S_2 , a molekuła tym samym preferuje uporządkowanie prostopadłe do wyróżnionego kierunku. Kąt jaki tworzy molekuła PDI z normalną do podłoża przyjmuje wartości w zakresie 55-70° [H1]. O wpływie cząsteczki fulerenu na orientację PDI świadczy również zmiana wartości parametru $\langle \cos^2 \theta \rangle$, przyjmująca wartości dużo niższe dla warstw czystego perylenu, w porównaniu z układem PDI-C₆₀ (Tab. 1).

Tabela 1. Parametry liniowego dichroizmu dla układów perylenowych obliczone dla maksimum pasm $\lambda_1 = 270$ nm, $\lambda_2 = 535$ nm. $\Delta\alpha = \pm 1^\circ$, $\Delta D_\alpha = \pm 0,01$, $\Delta F = \pm 0,02$ [H1].

Próbka	α	D_α		$\langle \cos^2 \theta \rangle$		$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$		F		
		λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	
PDI	kwarc	30	0,80	0,77	0,20	0,16	0,35	0,37	0,43	0,44
		50	0,70	0,65	0,18	0,13	0,36	0,38	0,44	0,44
	In ₂ O ₃	30		0,76		0,10		0,41		0,45
		50		0,69		0,16		0,38		0,45
PDI-C ₆₀	kwarc	30	0,93	0,89	0,24	0,18	0,37	0,40	0,48	0,49
		50	0,88	0,80	0,30	0,22	0,34	0,38	0,49	0,49
	In ₂ O ₃	30		0,92		0,25		0,36		0,48
		50		0,81		0,23		0,37		0,48

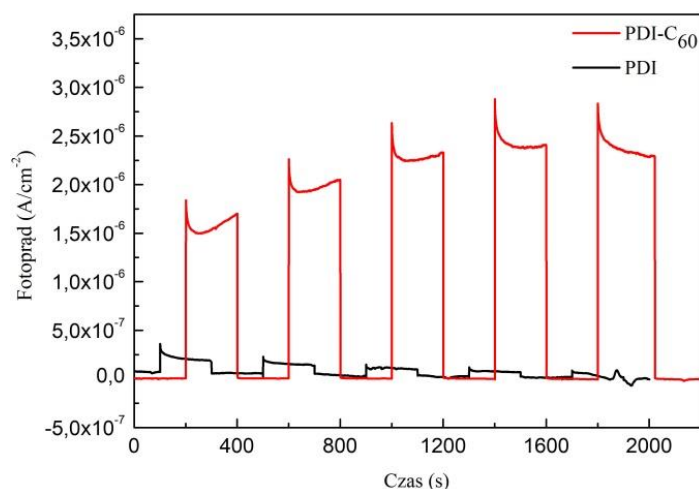
Przeprowadzone pomiary widm odbicia-absorpcji w zakresie IR w świetle spolaryzowanym i wykonane na podstawie wzoru (5) obliczenia pokazały natomiast, że dla diady PDI-C₆₀ kąt nachylenia wiązania do normalnej do podłoża θ , obliczony dla pasm poniżej 1200 cm⁻¹ odpowiadających drganiom wiązań C-C wynosi około 40°, a dla pasm związanych z drganiami wiązań C=O i C=C w zakresie 1200-1800 cm⁻¹ przyjmuje wartość około 45° (Tab. 2). Ponieważ PDI jest molekułą płaską, a wiązania C=O i C=C leżą w jej płaszczyźnie, powyższy wynik sugeruje, że cała molekuła perylenu jest zorientowana pod kątem około 45° w stosunku do normalnej do podłoża elektrodowego. W diadzie PDI-C₆₀ płaszczyzna PDI tworzy większy kąt θ , wynoszący około 60°, co jest w dobrej relacji z wynikami otrzymanymi na podstawie liniowego dichroizmu [H6]. Wyniki te pokazują jak przyłączone do perylenu fulereny wpływają na orientacje molekuł w warstwach LB. Można więc przypuszczać, że i ich właściwości fotoelektrochemiczne ulegają zmianie [14].

Tabela 2. Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w układach perylenowych na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm. b- zginające, s – rozciągające, t – skręcające, r – kołyszące, def. – deformacyjne.

Próbka	ν [cm ⁻¹]	Przyporządkowanie pasm	θ [°]
PDI	548	C-C b	47
	910	C-C def. grup pentylowych	45
	1159	C-C def. grup pentylowych	46
	1237	C-H b, C-C def., C60 def.	44
	1288	C-C s, H-C-H t grup pentylowych	44
	1391	C-H def., H-C-H r grup pentylowych	40
	1435	C-H def., C-C s H-C-H def. grup pentylowych	40
	1588	C=C s, C=O s	42
	1703	C=O s	43
PDI-C ₆₀	546	C-C b	41
	909	C-C def. grup pentylowych	41
	1156	C-C def. grup pentylowych	40
	1238	C-H b, C-C def., C60 def.	42
	1290	C-C s, H-C-H t grup pentylowych	43
	1391	C-H def., H-C-H r grup pentylowych	44

1435	C-H def., C-C s H-C-H def. grup pentylowych	47
1589	C=C s, C=O s	43
1706	C=O s	45

I tak w rzeczywistości jest. Wyniki pomiarów fotoprądów dla PDI-C₆₀ (Rys. 8) pokazały bowiem wyraźny, dziesięciokrotny wzrost wartości generowanego fotoprądu w porównaniu z fotoprądem otrzymanym dla PDI, który przyjmował wartość na granicy $0,5 \times 10^{-6}$ A/cm² i dowodził, że w molekułe perylenu nie indukuje się jonorodnik ani inna forma z niesparowanym elektronem [H1]. Prawdopodobnie więc niewielki generowany fotoprąd w tym układzie jest wynikiem ruchu elektronu z elektrody półprzewodnikowej przez układ redox do systemu molekularnego osadzonego na złotej elektrodzie. Natomiast wysoka wartość fotoprądu w układzie PDI-C₆₀ ewidentnie świadczy o bardzo silnym oddziaływaniu pomiędzy molekułami PDI i C₆₀ i wskazuje również na silne właściwości donorowo-akceptorowe tego układu molekularnego. C₆₀ jest molekułą o silnych właściwościach akceptorowych i może przyłączyć aż do 6 elektronów [15]. Po wzbudzeniu światłem molekuły PDI następuje przeniesienie elektronu z PDI do C₆₀. W wyniku procesu transferu ładunku powstają kationowe i anionowe rodniki zarówno perylenu jak i fulerenu. Wynik tej części badań jest spójny z badaniami EPR jak i obserwowanym, silnym wygaszaniem fluorescencji PDI w obecności C₆₀, co również jest obserwowane w podobnych układach perylenowo-fulerenowych [16]. Wzrost fotoprądu w układzie PDI-C₆₀ spowodowany jest występowaniem procesu separacji ładunku, a także obniżeniem stałej szybkości procesu rekombinacji jonów, jaka występuje w tym układzie.



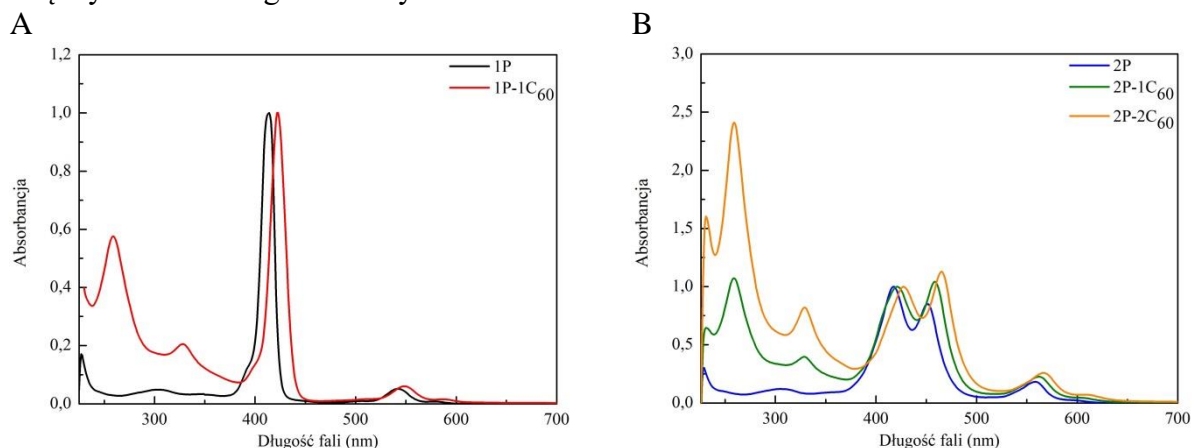
Rysunek 8. Fotoprąd generowany w komórkach elektrochemicznych dla perylenu (czarny) i układu PDI-C₆₀ (czerwony) [H3].

3.4.2 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów porfiryna-fuleren

Podobne zmiany jak dla układu PDI-C₆₀ można było zaobserwować w widmach absorpcji i fluorescencji dla układów porfiryna-fuleren.

Przyłączenie do molekuły porfiryny i do diady porfirynej fulerenu powodowało bowiem batochromowe przesunięcia pasm absorpcji, które dla czystych struktur 1P i 2P były obserwowane odpowiednio przy 414 nm oraz 418 nm i 450 nm (Rys. 9) [H3]. W tym miejscu należy podkreślić, że obserwowane dwóch pasm Soreta dla diady porfirynej 2P jest związane z rozszczepieniem pasma wzbudzenia [17] i jest konsekwencją silnego oddziaływania między molekułami barwnika w diadzie, w której momenty przejścia są do siebie prostopadłe [9]. Największe przesunięcia pasm Soreta i Q występowały dla diady

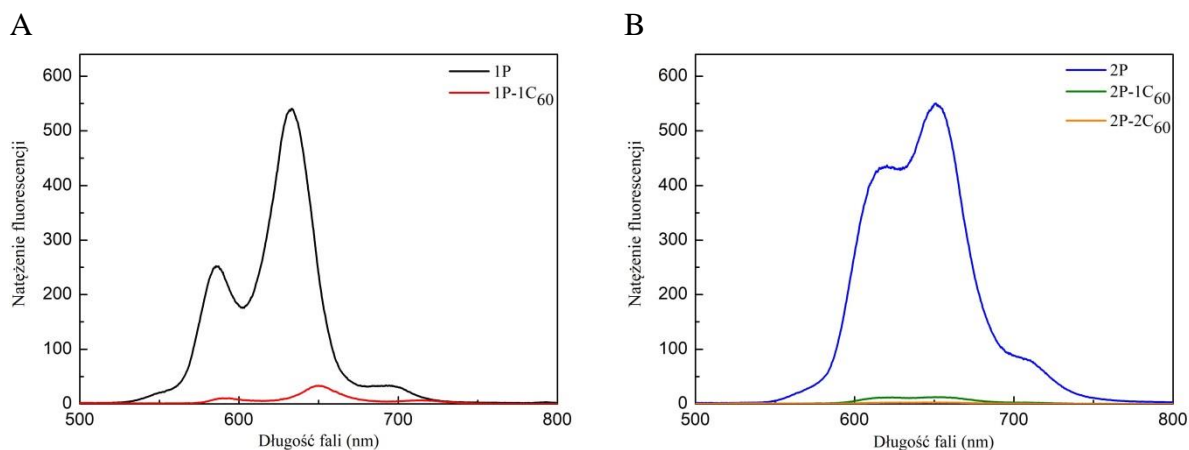
porfirynej z dwiema molekułami fulerenu ($2P-2C_{60}$), co dowodzi silnego międzymolekularnego oddziaływania w układzie.



Rysunek 9. Unormowane do jedności przy paśmie około 420 nm widma absorpcji porfirynej 1P (czarny) (A), diady porfirynej 2P (niebieski) (B) i układów porfirykowych: 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy) (A, B) w chloroformie (stężenie 10⁻⁴ M).

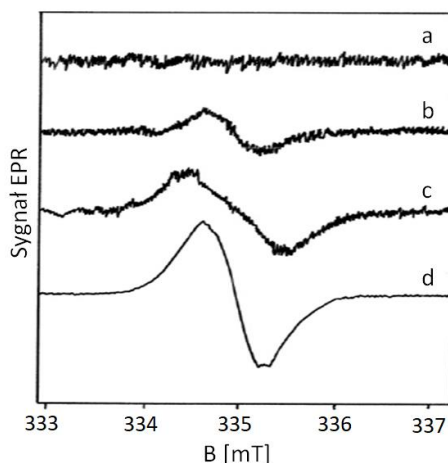
O silnym oddziaływaniu międzymolekularnym w układach 1P-1C₆₀, 2P-1C₆₀ i 2P-2C₆₀ i o zmianie rozkładu gęstości elektronowej świadczą również zmiany w położeniu pasm absorpcji, szerokości połówkowych pasm i zmiany stosunków natężeń pasm absorpcji, które dla układów porfirykowo-fulerenowych przyjmowały wartości nawet 4 krotnie mniejsze w porównaniu z 1P i 2P [H3].

W widmach fluorescencji (Rys. 10) dla układów porfirykowo-fulerenowych obserwowano również znaczące przesunięcie pasm w porównaniu z pasmami 1P i 2P lub ich zanik. Dla 2P-2C₆₀ w widmie fluorescencji pojawiło się dodatkowe pasmo po stronie krótkofalowej w zakresie 535 - 547 nm, a dla 1P-1C₆₀, i 2P-1C₆₀ także pasmo w zakresie długofalowym w granicach 690 - 716 nm związane ze stanem wzbudzonym molekuly C₆₀ będącym następstwem wzbudzenia poprzez molekułę porfirynej [18]. Efekt ten można wytłumaczyć tworzeniem się zarówno form zagregowanych utworzonych z molekuł porfiry jak i oddziaływaniem molekuł fulerenu i porfirynej w stanie wzbudzonym. W układach porfirykowo-fulerenowych, podobnie jak dla PDI-C₆₀, obserwowano silne wygaszanie fluorescencji. Dla układu 1P-1C₆₀ względna wydajność fluorescencji była około 16 razy mniejsza w porównaniu z 1P, a dla 2P-1C₆₀ i 2P-2C₆₀ odpowiednio 42 i 250 krotnie mniejsza od 2P, co wiąże się z istnieniem innego niepromienistego procesu dezaktywacji energii stanu wzbudzonego, w tym transferem elektronu od porfirynej o właściwościach donorowych do fulerenu, charakteryzującego się właściwościami akceptorowymi [19, 20]. Jak pokazali inni autorzy [19] energia stanów wzbudzonych może być bowiem wykorzystana nie tylko na transfer elektronu ale może być dezaktywowana w wyniku innych procesów z udziałem zarówno stanów singletowych jak i trypletowych takich jak np. przeniesienie energii wzbudzenia, dezaktywacja cieplna czy tworzenie ekscimeru. Badania fluorescencji układów porfirykowo-fulerenowych ewidentnie potwierdziły istnienie silnego międzymolekularnego oddziaływania pomiędzy molekułami porfirynej i fulerenu oraz transfer elektronu i energii wzbudzenia [H6].



Rysunek 10. Widma fluorescencji porfiryny 1P (czarny) (A), diady porfirynej 2P (niebieski) (B) i układów porfiryńowych: 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy) (A, B) w chloroformie (stężenie 10⁻⁴ M) przy długości fali wzbudzącej $\lambda_{wzb} = 420$ nm.

Transfer elektronu między molekułami porfiryn i fulerenu jest bardzo szybki, znacznie krótszy niż czas życia molekuly fulerenu (10⁻⁹ s), co przejawia się w braku sygnału EPR (Rys. 11) dla którego parametr g przyjmuje wartości od 1,9984 do 1,9992 i $\Delta B = 0,39-0,42$ mT, a który to sygnał związany jest z istnieniem anionorodnika fulerenowego [H3] [21, 22]. W układach tego rodzaju bowiem elektron w sąsiedztwie fulerenu jest zdelokalizowany, co powoduje jego krótki czas życia. Sygnały EPR, które zarejestrowano były pojedyncze i symetryczne oraz charakteryzowały się w większości tymi samymi wartościami parametrów g i ΔB odpowiadającymi jonorodnikowi porfiryńowemu [6, 23]. Podczas oświetlania próbki narastały one stopniowo, osiągając połowę wartości natężenia po 25 s i dalej rosły przez następne 35 s do osiągnięcia maksimum. Dla 1P-C₆₀ i 2P-C₆₀ i 2P-2C₆₀ sygnał EPR podczas napromieniowania wzrastał nawet dziesięć- i dwunastokrotnie w porównaniu do sygnału obserwowanego w ciemności. Wyłączenie oświetlenia powodowało zanik sygnałów w ciągu 60 min [7]. Brak sygnału EPR dla nieoświetlonych próbek porfiryn 1P i 2P spowodowany jest natomiast dezaktywacją wzbudzonego stanu trypletowego w molekule porfiryny [24].

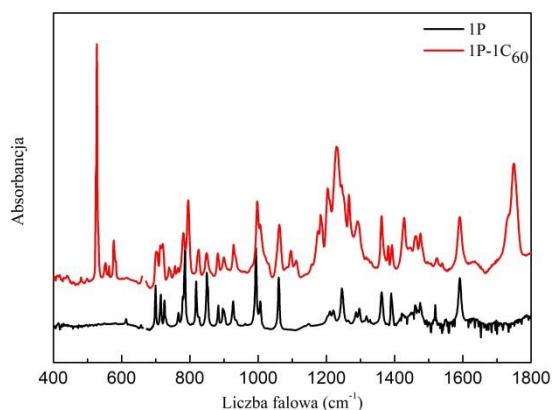


Rysunek 11. Sygnał EPR dla porfiryny 1P bez oświetlenia (a), 1P z oświetleniem (b), 1P-1C₆₀ bez oświetlenia (c) i 1P-1C₆₀ z oświetleniem (d) [25].

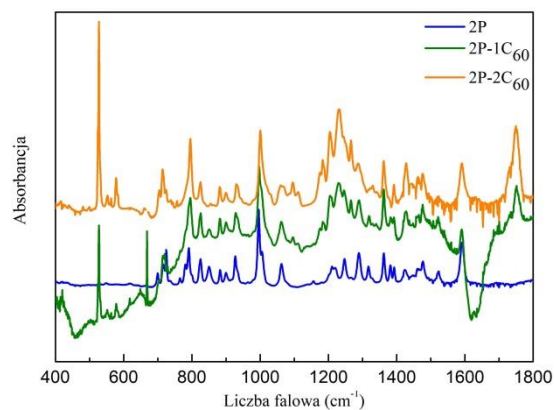
Wyniki badań w zakresie podczerwieni (Rys. 12) pokazały, że dla układów porfiryńowo-fulerenowych 1P-1C₆₀, 2P-1C₆₀ i 2P-2C₆₀ obserwowane są widma o podobnych cechach jak dla 1P i 2P. Większość pasm zarejestrowanych dla porfiryny 1P i będącymi tak

zwanym „odciskiem palca” (finger print) [26-30] jest także widoczne dla układu 1P-1C₆₀, przy tych samych długościach fal lub nieznacznie przesuniętych, ale o większej wartości szerokości połówkowych. Poza tym rejestrowane były pasma 527, 577, 1183 i 1428 cm⁻¹, które przypisane są swobodnej, niezdeformowanej molekuły C₆₀. Są to drgania o symetrii F_{1g}, jedyne aktywne w podczerwieni dla molekuł o tak wysokiej symetrii, jaką charakteryzuje się C₆₀. Pierwsze dwa odpowiedzialne są za radialną deformację molekuły C₆₀. Pozostałe dwa pasma powiązane ze stycznymi deformacjami [31], prawdopodobnie zbieżnymi z normalnymi przejściami wibracyjnymi szkieletu porfiryнового. Natężenie tych pasm ulegało zmianie i było największe dla układu 1P-1C₆₀. Oprócz tego obserwowane były nowe pasma przy 1095, 1112 cm⁻¹ odpowiedzialne za drgania rozciągające wiązań C-O, i C=O i pasmo 1428 cm⁻¹, które charakteryzuje wiązanie malonianowe.

A



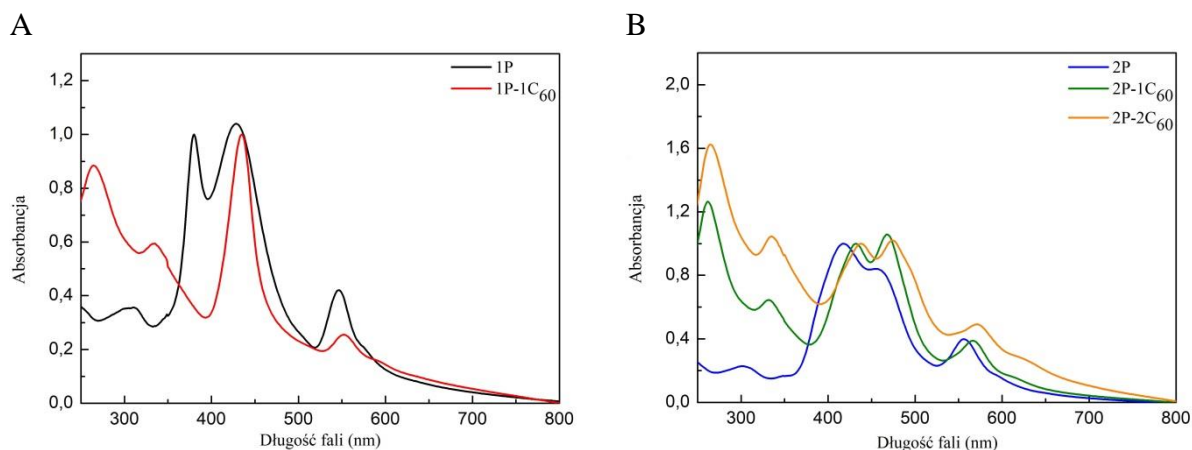
B



Rysunek 12. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni porfiryny 1P (czarny) (A), diady porfirykowej 2P (niebieski) (B) i układów porfirykowych: 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy) (A, B) w matrycy KBr.

Zmiana położenia pasm jak i ich kształtu w zakresie 1150-1350 cm⁻¹ to wynik przykrywania się pasm wibronowych pochodzących od porfiryny i wiązań malonianowych. Podobne zmiany obserwowano dla pozostałych dwóch układów 2P-1C₆₀ i 2P-2C₆₀. Badania w zakresie IR potwierdziły, że fullerene wpływa na dystrybucję elektronów w molekuły porfiryny i znacząco zmienia stałą siłę drgań, co odzwierciedla się w widmie absorpcyjnym IR jako zmiana częstotliwości oscylacji odpowiednich wiązań.

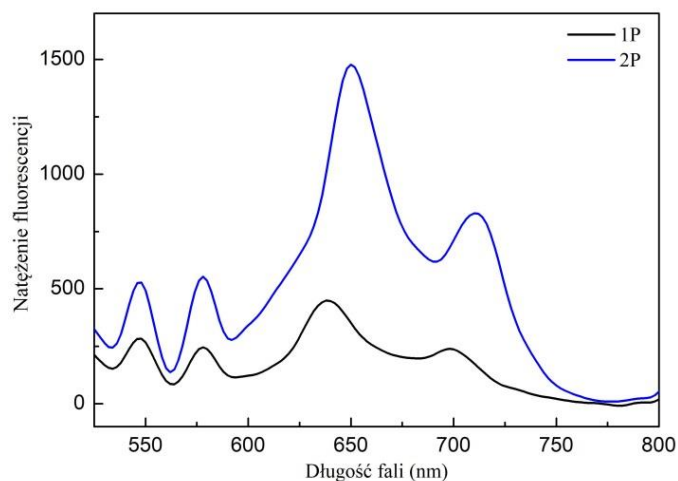
Dla cienkowarstwowych struktur układów porfirykowo-fullerenowych także obserwowano zmiany w położeniach maksimów pasm absorpcji (Rys. 13), zmiany w szerokościach połówkowych, które zwiększały swoje wartości nawet o parę tysięcy cm⁻¹ w porównaniu pasmami w roztworze. W tym miejscu również należy wspomnieć, że dla warstw samych porfiryn obserwowano znaczące zmiany. Dla warstw 1P zarejestrowane zostały bowiem dwa pasma absorpcji zamiast jednego z maksimami pasm 379 nm i 428 nm. Obserwowano także bardzo duże zmiany wartości szerokości połówkowych, większych nawet o 3127 cm⁻¹ od tych w roztworze oraz prawie 17-krotne obniżenie stosunków natężeń pasm absorpcji [H6]. Zmiany te to efekt silnego oddziaływania między molekułami porfiryn, które mogą tworzyć w warstwach diadę jak i silnego oddziaływania pomiędzy układem molekularnym i podłożem stałym [32]. Nie można natomiast wiązać tego z tworzeniem się struktur zagregowanych w stanie podstawowym. W widmach absorpcji warstw LB obserwowane byłoby bowiem dużo większe przesunięcie pasm w stronę długofalową, którego wartość wynosiłaby dziesiątki nanometrów [33].



Rysunek 13. Unormowane do jedności dla pasma 420 nm widma absorpcji porfiryny 1P (czarny) (A), diady porfirynowej 2P (niebieski) (B) i układów porfirynowych: 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy) (A, B) dla 5 warstw LB na podłożu kwarcowym.

Dla warstw LB widma fluorescencji zarejestrowano, podobnie jak dla PDI-C₆₀ tylko dla molekuł chromofora - porfiryny 1P i jej diady 2P (Rys. 14). Obserwowano przy tym bathochromowe i hipsochromowe przesunięcie pasm nawet o 37 nm, spowodowane silnym oddziaływaniem między molekułami układów a podłożem stałym i oddziaływaniem międzymolekularnym wewnątrz układów porfirynowych, a także tworzeniem się form zagregowanych w stanie wzbudzone, co potwierdza pojawienie się dodatkowego pasma w widmach fluorescencji warstw 1P i 2P odpowiednio przy 547 nm i 546 nm, odpowiadającego prawdopodobnie ekscimerowi lub eksciplexowi [H6].

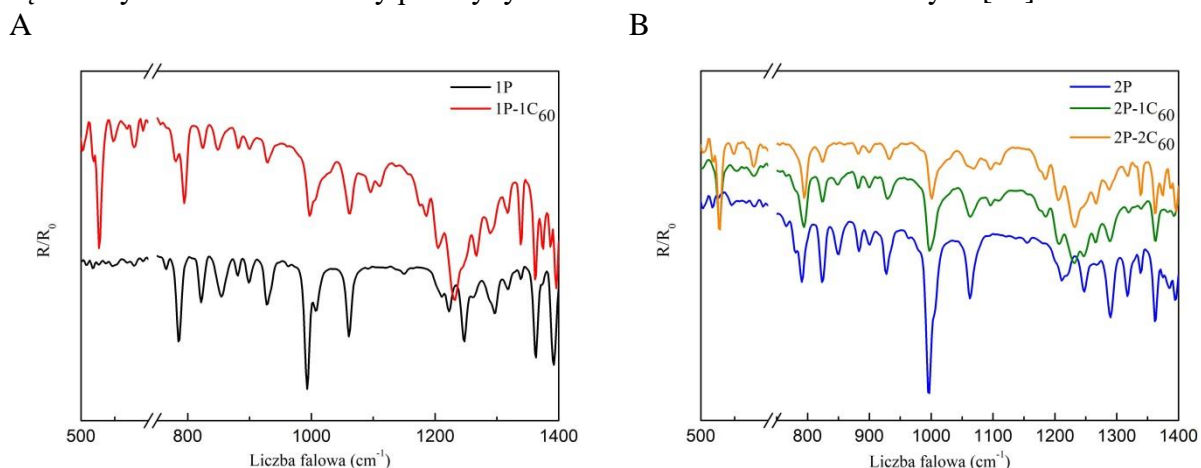
Po dołączeniu do porfiryny fulerenu obserwowano całkowity zanik fluorescencji, wiążący się z silnym oddziaływaniem międzymolekularnym i transferem elektronu / energii między strukturami porfirynowymi i C₆₀, a także z oddziaływaniem z podłożem [34].



Rysunek 14. Widma fluorescencji porfiryny 1P (czarny) i diady porfirynowej 2P (niebieski) dla warstw LB na podłożu kwarcowym.

Maksima pasm absorpcji w widmach odbicia-absorpcji dla warstw LB (Rys. 15), podobnie jak to miało miejsce dla PDI-C₆₀ ulegały bathochromowym przesunięciom o 1-10 cm⁻¹, obserwowane było także ich poszerzenie i zmiany w intensywnościach. Głównie zmiany te dotyczyły pasm związanych z drganiami wiązań C-H, co z kolei sugeruje, że właśnie te wiązania biorą udział w oddziaływaniu układów molekularnych z podłożem elektrodowym.

Również pasma odpowiadające drganiom rozciągającym C=C uległy przesunięciu, co wiąże się z usztywnieniem molekuly porfiryny w strukturach cienkowarstwowych [35].



Rysunek 15. Widma odbicia-absorpcji porfiryny 1P (czarny) (A), diady porfirynowej 2P (niebieski) (B) i układów porfirynowych 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy (A, B) w warstwach LB w zakresie podczerwieni.

Jak pokazały badania w świetle spolaryzowanym, przyłączenie do 1P molekuly fulerenu w niewielkim stopniu wpływa na zmianę orientacji pierścienia porfirynowego, dla którego parametr F przyjmuje wartości 0,47-0,50 (Tab. 3), z czego można wnioskować, że makropierścień porfirynowy ma tendencje do orientowania się prostopadle do wyróżnionego kierunku wyciągania warstwy LB, pod kątem około 45°. Natomiast dla 2P-C₆₀ i 2P-2C₆₀ obserwowano znaczne zmiany wartości parametru F . Dla pasma 418 nm przyjmował on wartość około 33°, a dla pasma 453 nm 55°. To sugeruje, że następuje pewne przeorientowanie molekuł porfiryny względem siebie w obecności fulerenu. Efekt ten powstaje na skutek różnych konfiguracji orbitali molekularnych biorących udział w przejściach elektronowych i wynika ze zmiany symetrii chromoforu w obecności dużej sferycznej molekuly jaką jest C₆₀ i oddziaływaniem z nią [H1].

Tabela 3. Parametry liniowego dichroizmu dla układów porfirynowych obliczone dla maksimum pasm $\lambda_3 = 430$ nm, $\lambda_4 = 460$ nm, $\lambda_5 = 550$ nm. $\Delta\alpha = \pm 1^\circ$, $\Delta D_\alpha = \pm 0,01$, $\Delta F = \pm 0,02$ [H1].

Próbka	α	D_α			$\langle \cos^2 \theta \rangle$			$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$			F			
		λ_3	λ_4	λ_5	λ_3	λ_4	λ_5	λ_3	λ_4	λ_5	λ_3	λ_4	λ_5	
1P	kwarc	30	1,05	1,10	0,93	0,45	0,18	0,17	0,27	0,47	0,42	0,49	0,58	0,51
		50	1,16	0,97	0,82	0,45	0,21	0,20	0,27	0,46	0,41	0,49	0,58	0,51
	In ₂ O ₃	30	1,03	1,01	0,91	0,40	0,36	0,18	0,29	0,31	0,41	0,49	0,49	0,50
		50	1,11	1,32	0,77	0,41	0,55	0,17	0,29	0,22	0,42	0,49	0,50	0,51
1P-1C ₆₀	kwarc	30	1,05	1,07	0,94	0,45	0,56	0,19	0,27	0,20	0,41	0,49	0,47	0,51
		50	1,16	1,14	0,89	0,58	0,58	0,18	0,20	0,20	0,37	0,49	0,46	0,51
	In ₂ O ₃	30	1,05	1,08	0,93	0,43	0,50	0,25	0,28	0,24	0,36	0,50	0,49	0,48
		50	1,14	1,21	0,81	0,55	0,62	0,23	0,22	0,18	0,37	0,50	0,47	0,48
2P	kwarc	30	1,05	1,07	0,94	0,45	0,56	0,19	0,27	0,20	0,41	0,49	0,47	0,51
		50	1,16	1,14	0,89	0,58	0,58	0,18	0,20	0,20	0,37	0,49	0,46	0,51
	In ₂ O ₃	30	1,03	1,03	0,97	0,37	0,47	0,21	0,31	0,25	0,41	0,50	0,46	0,52
		50	1,10	1,16	0,86	0,50	0,61	0,24	0,25	0,17	0,39	0,50	0,45	0,51

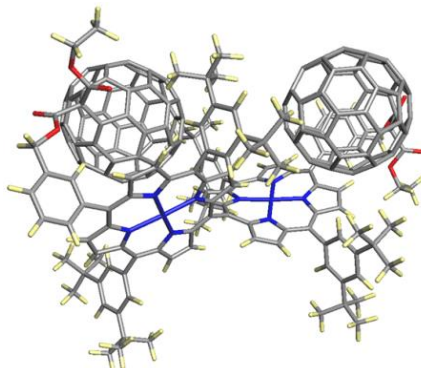
2P-1C ₆₀	kwarc	30	1,09	1,17	0,88	0,43	0,53	0,21	0,30	0,25	0,38	0,52	0,55	0,48
		50	1,21	1,33	0,75	0,58	0,66	0,18	0,22	0,19	0,39	0,53	0,57	0,47
	In ₂ O ₃	30	1,07	1,02	0,88	0,43	0,37	0,18	0,29	0,32	0,40	0,51	0,51	0,49
		50	1,17	1,10	0,74	0,69	0,51	0,16	0,16	0,24	0,41	0,52	0,49	0,49
2P-2C ₆₀	kwarc	30	1,17	1,15	0,92	0,62	0,53	0,27	0,20	0,25	0,35	0,52	0,53	0,48
		50	1,19	1,24	0,86	0,58	0,60	0,30	0,22	0,21	0,33	0,52	0,54	0,47
	In ₂ O ₃	30	1,10	1,13	0,89	0,48	0,46	0,17	0,27	0,29	0,41	0,52	0,54	0,49
		50	1,22	1,20	0,78	0,60	0,55	0,19	0,21	0,25	0,40	0,53	0,55	0,49

Kąty θ obliczone na podstawie widm odbicia-absorpcji w zakresie IR (Tab. 4) dla struktur porfiryna-fuleren okazały się być w bardzo dobrej relacji z wynikami uzyskanymi w zakresie widzialnym. I tak dla wiązań odpowiadającym drganiom deformacyjnym C-H (np. 994 cm⁻¹) kąt θ przyjmuje wartości od 37° do 48° i w zależności od materiału badanego nie ulega większym zmianom. Podobnie jak kąt θ dla wiązania C=C (1362 cm⁻¹), który zmieniał się w granicach od 2° do 7°. Natomiast pozostałe kąty θ obliczone dla drgań wiązań C-H powyżej 2000 cm⁻¹ ulegały znaczącym zmianom. I tak np. kąt θ pasma 2964 cm⁻¹ dla 1P przyjmował wartość 48° natomiast dla układu 2P-2C₆₀ wynosił on tylko 15°. Tak duża zmiana dowodzi, że wiązanie to bierze udział zarówno w oddziaływaniu porfirynowo-fulerenowym jak i może brać udział w wiązaniu materiału molekularnego z podłożem stałym. Natomiast zmiany orientacji wiązania C-N i Zn-N, któremu odpowiada pasmo 1317 cm⁻¹ jest konsekwencją silnego oddziaływania między molekułami porfiryn i molekułami porfiryn z fulerem [H1].

Tabela 4. Kąty jakie tworzą wiązania molekularne w układach porfirynowych na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm; s – rozciągające, def. – deformacyjne.

Próbka	ν [cm ⁻¹]	Przyporządkowanie pasm	θ [°]
1P	994	C-H def. w płaszczyźnie porfiryny	45
	1317	C-N s, Zn-N s	50
	1362	C=C s	38
1P-1C ₆₀	997	C-H def. w płaszczyźnie porfiryny	39
	1317	C-N s, Zn-N s	56
	1361	C=C s	42
2P	996	C-H def. w płaszczyźnie porfiryny	40
	1317	C-N s, Zn-N s	38
	1363	C=C s	40
	2960	C-H s	42
2P-1C ₆₀	998	C-H def. w płaszczyźnie porfiryny	37
	1319	C-N s, Zn-N s	29
	1361	C=C s	35
	2959	C-H s	18
2P-2C ₆₀	996	C-H def. w płaszczyźnie porfiryny	48
	1317	C-N s, Zn-N s	35
	1362	C=C s	35
	2960	C-H s	15

Badania widm absorpcyjnych w świetle spolaryzowanym pokazały również, że cząsteczka donorowo-akceptorowa przyjmuje konformację umożliwiającą połączenie z podłożem częścią donorową z jednoczesnym eksponowaniem części akceptorowej na zewnątrz, co zostało również potwierdzone przez obliczenia kwantowo-mechaniczne (Rys. 16), a co ma znaczący wpływ na właściwości fotoelektrochemiczne [H5].

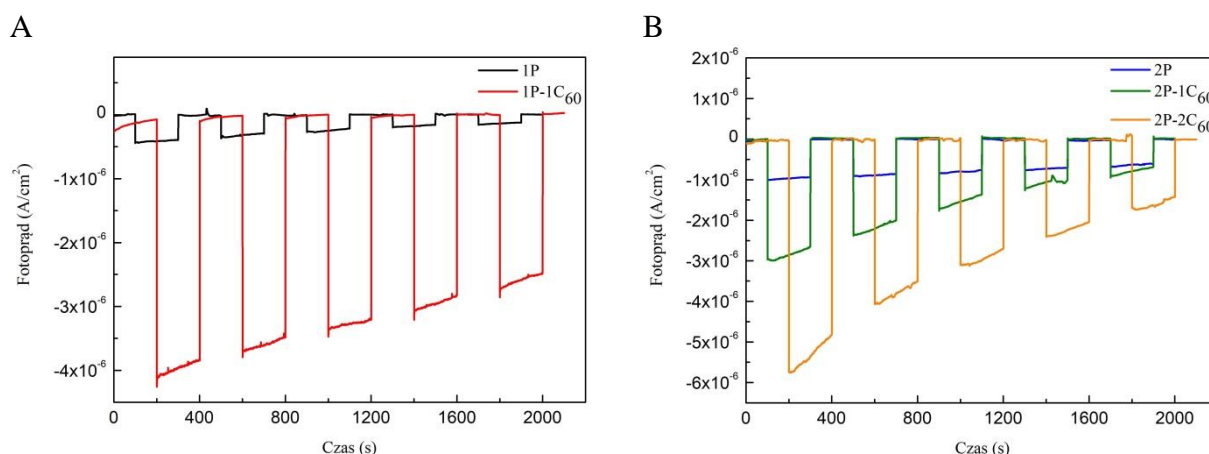


Rysunek 16. Zoptymalizowana struktura molekularna układu tetrameru porfiryńowo-fulerenowego 2P-2C₆₀ [H5]

Badania fotoelektrochemiczne przeprowadzone dla cienkowarstwowych struktur porfiryńowo-fulerenowych potwierdziły silną zależność właściwości elektrycznych od budowy i orientacji danego układu. Niemniej jednak dla wszystkich struktur pomiary generowania i zaniku fotoprądu pokazały jego katodowy charakter (Rys. 17). Pomiary te pokazały tym samym, że w strukturach tych mamy do czynienia z transferem elektronu od wzbudzonej molekuly porfiryńy do fulerenu, a następnie do układu redox i do elektrody półprzewodnikowej pokrytej warstwą In₂O₃. Następnie w wyniku redukcji mediatora z roztworu wodnego następuje odtworzenie kationu porfiryńowego. Przewaga generowania fotoprądu katodowego nad anodowym wskazuje, że symetryczna cząsteczka donorowo-akceptorowa przyjmuje konformację umożliwiającą połączenie z podłożem częścią donorową, z jednoczesnym eksponowaniem części akceptorowej na zewnątrz, co potwierdziły również badania spektroskopowe w świetle spolaryzowanym [H5].

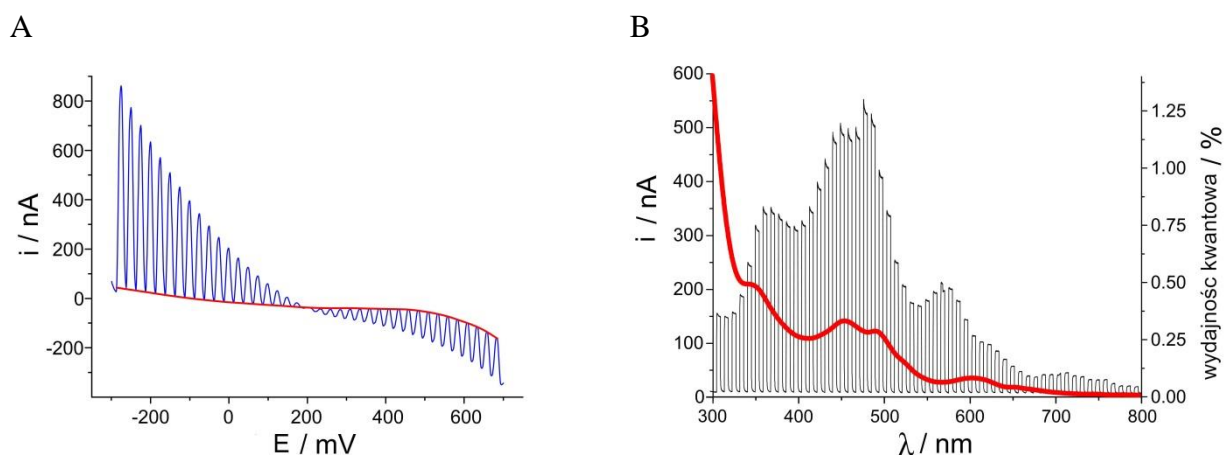
Pierwszy potencjał redukcyjny dla porfiryńy wynosił około -1,94 V [36], a dla fulerenu -1,13 V [37], natomiast energia wzbudzenia stanu podstawowego do wzbudzonego stanu trypletowego obu molekuł była w granicach 1,6 eV [38, 39]. Stąd przypuszczenie, że wzbudzony stan trypletowy jest redukowany przy wartości około -0,34 i 0,47 V, a molekuly porfiryń w układzie porfiryńowo-fulerenowym zachowują się jak półprzewodnik typu *n*, a fulerenu jak półprzewodnik typu *p* [40]. Katodowy charakter generowanego fotoprądu potwierdza wynik pomiarów sygnału EPR dla tych układów, który ewidentnie wskazywał na istnienie kationorodnika porfiryńowego, a tym samym występowanie transferu elektronu między porfiryńą i fulerenem. Potwierdzają to również badania przeprowadzone dla podobnych układów molekularnych [41-43].

W zależności od układu, wartości generowanego fotoprądu były różne. Największą wartość obserwowano dla 2P-2C₆₀ niemniej jednak prąd ten był najmniej stabilny i widoczny był jego wykładniczy zanik. Najbardziej wydajny i stabilny układ tworzyły pojedyncze molekuly porfiryńy z jedną molekułą C₆₀ (1P-1C₆₀). Wartość generowanego fotoprądu w komórce elektrochemicznej utworzonej z użyciem warstwy LB układu 1P-1C₆₀ wynosił bowiem 4x10⁻⁶ A/cm² i był 8 krotnie większy od sygnału dla czystych porfiryń. Tym samym układ ten wydał się być najbardziej wydajny w konstruowaniu urządzeń, wykorzystujących konwersję energii słonecznej na energię elektryczną [H3].



Rysunek 17. Fotoprąd generowany w komórkach elektrochemicznych dla porfiryny 1P (czarny) (A), diady porfirynej 2P (niebieski) (B) i układów porfiryńowych 1P-1C₆₀ (czerwony), 2P-1C₆₀ (zielony), 2P-2C₆₀ (pomarańczowy) (A, B) [H3].

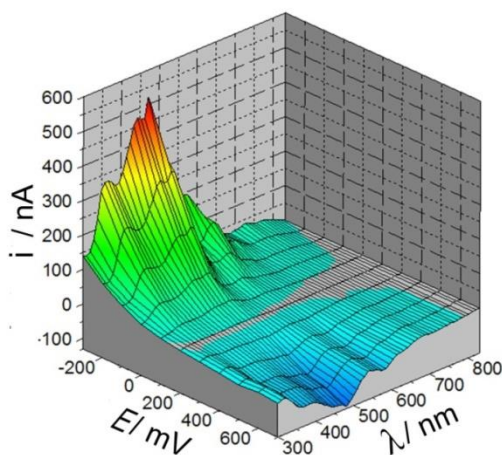
Jak pokazały badania, na fotoelektryczną aktywność układu porfiryńa-fuleren można jednak wpływać zmieniając potencjał fotoelektrody (Rys. 18A). W przypadku, gdy przyjmuje on wartości od -300 do +200 mV względem elektrody Ag/AgCl, generowany prąd ma charakter katodowy, co wskazuje na transfer ładunku do cząsteczek tlenu zawartych w elektrolicie. Wraz ze wzrostem potencjału elektrody intensywność fotoprądu maleje i wynosi zero dla +200mV. Przy wyższych potencjałach natężenie fotoprądu anodowego nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem potencjału, ale jego intensywność jest znacznie niższa niż fotoprądów katodowych. Charakterystyka prądowo-napięciowa (Rys. 18A) dla tych układów bardzo przypomina te otrzymywane dla złącza p-n (dioda prostownicza). Skuteczność prostowania nie jest jednak spektakularna, ale i tak jest dużo wyższa niż można by się spodziewać po symetrycznym układzie donorowo-akceptorowym [H5].



Rysunek 18. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla warstw 2P-2C₆₀ zarejestrowana w ciemności (czerwony) i podczas oświetlania falą długości 480 nm (niebieski) (A), oraz profil fotoprzewodnictwa wraz z widmem wydajności fotoprądu dla warstw (czerwony) 2P-2C₆₀ (B) [H5].

Co ciekawe, pomimo swojej symetrycznej struktury, warstwy LB osadzonego układu 2P-2C₆₀ na szkłe pokrytym złotem i zanurzonego w wodnym elektrolicie generowały fotoprąd w całym spektrum absorpcji (Rys. 18B). Widmo akcji fotoprądu (Rys. 19) zarejestrowane w funkcji potencjału elektrody i długości fali padającej światła odpowiadało zakresowi widma absorpcyjnego układu 2P-2C₆₀ [H5]. To wskazuje na fakt, iż separacja ładunku wynika z fotoindukowanego transferu elektronu przez obie wzbudzone molekuly porfiryny [44].

Zmiany generowanego fotoprądu przez 2P-2C₆₀ okazały się być podobne do tych obserwowanych na powierzchni modyfikowanych nieorganicznych półprzewodników i mają charakter efektu fotoelektrochemicznego przełączenia fotoprądu (efekt PEPS) [45, 46]. Dużą przewagą jednak tego układu nad strukturami opartymi na półprzewodnikach szerokopasmowych jest szybsze uzyskanie stanu równowagi na fotoelektrodach podczas impulsowego oświetlenia powierzchni (po czasie rzędu kilkunastu sekund). Jest to wynikiem braku istnienia prądu Faraday'a i mniejszą powierzchnią fotoelektrod. To z kolei umożliwia budowę optoelektronicznych urządzeń przełączających pracujących w zakresie wyższych częstotliwości niż urządzenia oparte na TiO₂ [47-52].



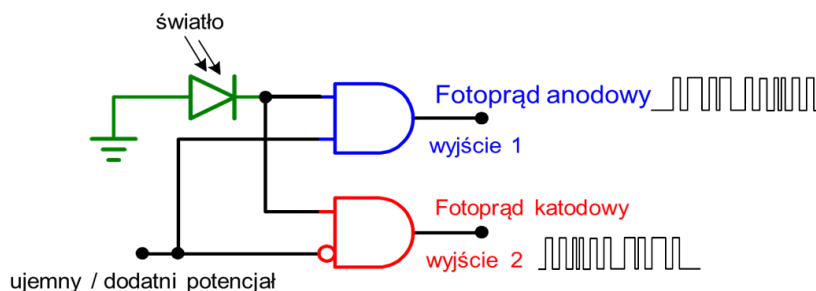
Rysunek 19. Widma akcji fotoprądu w funkcji potencjału elektrody i długości fali padającej zarejestrowana dla 2P-2C₆₀ prowadzona w azotanie (V) potasu o stężeniu 0,1 mol/dm³ w atmosferze tlenu [H5].

Układ taki jak 2P-2C₆₀, przetwarzający energię świetlną na elektryczną, dla którego charakter fotoprądu zależny jest od polaryzacji przyłożonego napięcia z wielkim powodzeniem może być wykorzystany do budowy układów logicznych takich jak np. dwukanałowy demultiplekser (Rys. 20) [H5]. W zależności od potencjału fotoelektrody, padające impulsy światła przekształcane są w katodowe bądź anodowe impulsy fotoprądu. Te z kolei mogą być kierowane do dwóch kanałów, którym można przypisać wartości logiczne 0 i 1 rejestrowane bądź przy zmianie oświetlenia bądź przy zmianie napięcia (Tab. 5). W sensie elektronicznym taki układ stanowi odpowiednik dwóch bramek logicznych AND i NOT.

Tym samym udało się wyodrębnić z dość dużej grupy układów porfirynowo-fulerenowych struktury, które z powodzeniem mogą być użyte w optoelektronice i które są konkurencyjne do obecnych układów.

Tabela 5. Tabela prawdy dla demultipleksa 1,2 wraz z przyporządkowaniem wejścia i wyjścia.

wejście		wyjście (fotoprąd)	
oświetlenie	potencjał	anodowy	katodowy
off (0)	niski (0)	0	0
on (1)	niski (0)	0	1
off (0)	wysoki (1)	0	0
on (1)	wysoki (1)	1	0



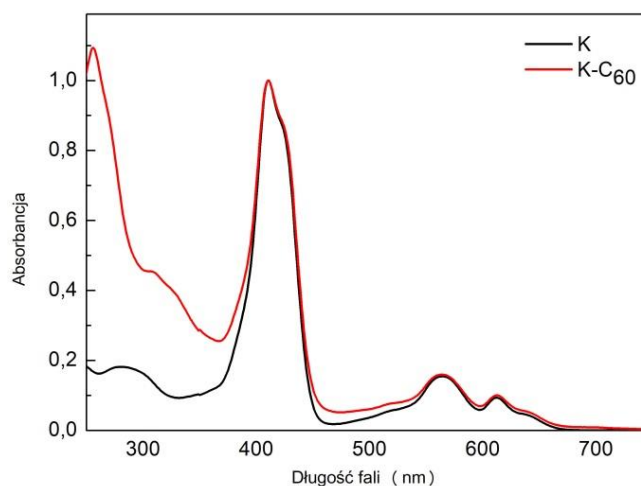
Rysunek 20. Schemat 1,2 demultiplexera opartego na układzie fuleren-chromofor organiczny [H5].

3.4.3 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów korol-fuleren

Kolejnym układem badanym pod kątem zastosowań w optoelektronice, był układ korol-fuleren (K-C₆₀). Ze względu na duże podobieństwo molekuly korolu do porfiryny, spodziewano się podobnych efektów i właściwości spektralnych jak i fotoelektrochemicznych.

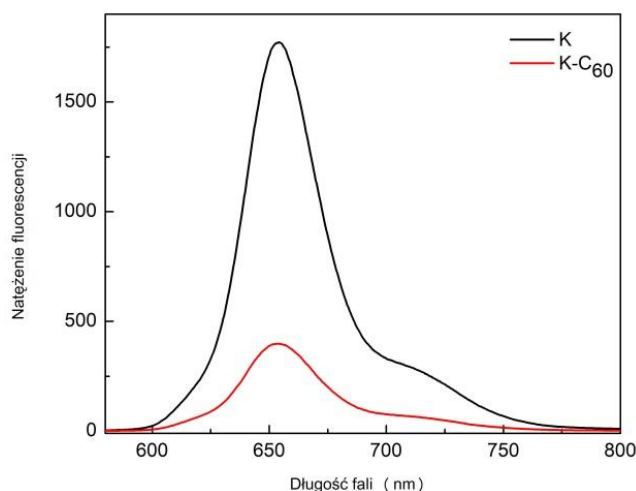
W tym układzie badania spektroskopowe pokazały, że przyłączenie molekuly fulerenu powoduje niewielkie przesunięcia maksimów pasm absorpcyjnych (Rys. 21), obserwowanych dla korolu przy 410, 429, 517, 565, 613 i 639 nm, co jest wynikiem oddziaływań między molekułami

i transferem elektronu od korolu do fulerenu. Niższa symetria koroli powoduje jednak, że należy spodziewać się rozszczepienia najniższego nieosadzonego orbitalu molekularnego, dlatego też w zarejestrowanych widmach widoczne było w porównaniu z porfirydami przesunięcie maksimów absorpcyjnych w kierunku krótszych długości fal. Widmo absorpcji K-C₆₀ odznaczało się również dodatkowymi pasmami w zakresie około 255 i 350 nm, charakterystycznymi dla molekuly fulerenu [H8].

Rysunek 21. Unormowane do jedności przy paśmie 410 nm widma absorpcji korolu K (czarny) i układu korol-fuleren K-C₆₀ (czerwony) w chloroformie (stężenie 10⁻⁴ M) [H8].

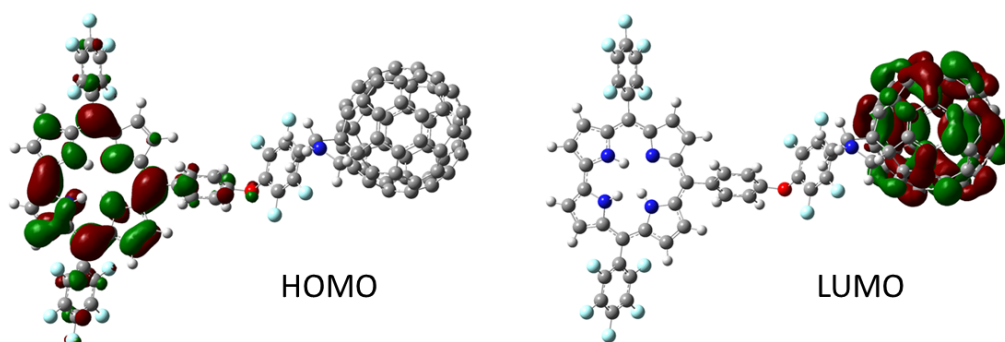
Przyłączenie fulerenu powodowało również przesunięcia maksimów pasm fluorescencji odpowiednio z 665 i 715 nm do 660 i 720 nm i silne ich wygaszanie (Rys. 22). Czasy życia fluorescencji ulegały dość silnym zmianom i o ile dla korolu został określony jeden czas życia τ_1 wynoszący 3,80 ns, to dla diady zostały wyznaczone dwa czasy życia τ_2 i τ_3 o wartościach odpowiednio 6,54 i 1,00 ns. Pierwszy z nich odpowiada molekułom korolu silnie oddziaływającym z fulerenem, drugi natomiast wiąże się molekułami korolu nie biorącymi udziału w transferze elektronu do fulerenu. τ_3 prawie czterokrotnie mniejszy od τ_1

dowodzi istnienia procesu dezaktywacji, natomiast wyższa wartość τ_2 nad τ_3 potwierdza istnienie transferu elektronu od korolu do fulerenu. Wydajność kwantowa fluorescencji dla diady również zmniejszała się dwukrotnie, co także można przypisać istnieniu transferu elektronu w diadzie [H8].



Rysunek 22. Widma fluorescencji korolu K (czarny) i układu korol-fuleren K-C₆₀ (czerwony) w chloroformie (stężenie 10^{-4} M), $\lambda_{wzb} = 487$ nm [H8].

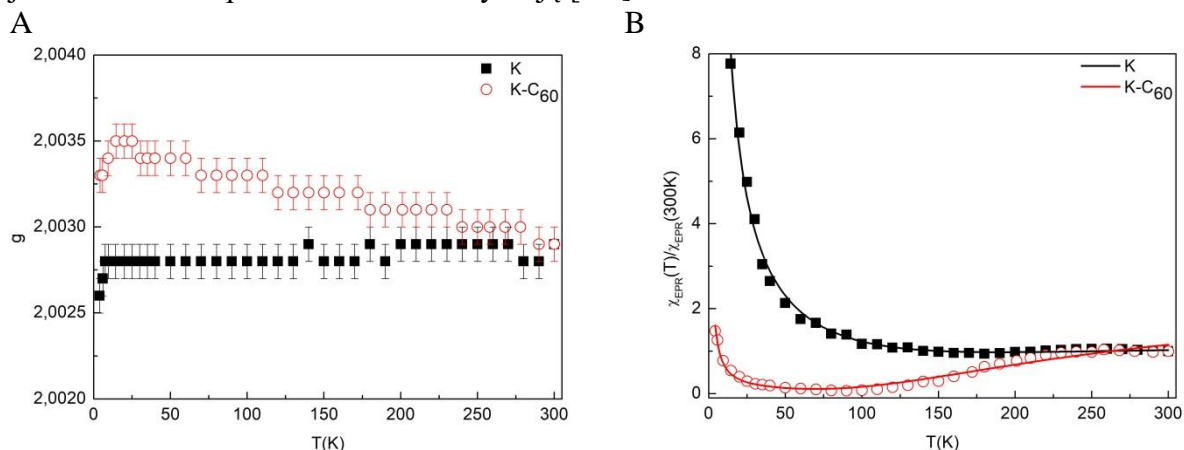
Możliwość transferu ładunku między korolem i fulerem potwierdzają również obliczenia kwantowo-mechaniczne, dzięki którym uzyskano rozkład gęstości elektronowej (Rys. 23). Pokazano w ten sposób, że orbital HOMO zdelokalizowany jest na części korolu, natomiast LUMO znajduje się na molekuule fulerenu. Należy podkreślić, że gęstość orbitala HOMO obejmuje również łącznik jakim jest pięciofluorofenyl, tym samym oddziaływanie między częścią donorową – korolem i akceptorową – fulerem jest silniejsza i sugeruje przeniesienie ładunku od korolu do fulerenu z tworzeniem się kationu korolowego K⁺ i anionu fulerenowego C₆₀⁻ [H8].



Rysunek 23. Podstawowe orbitale molekularne HOMO i LUMO dla diady korolu z fulerem C₆₀, otrzymane przy użyciu teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT) z funkcjonałem hybrydowym B3LYP i bazą obliczeniową 6-31G(d,p) [H8].

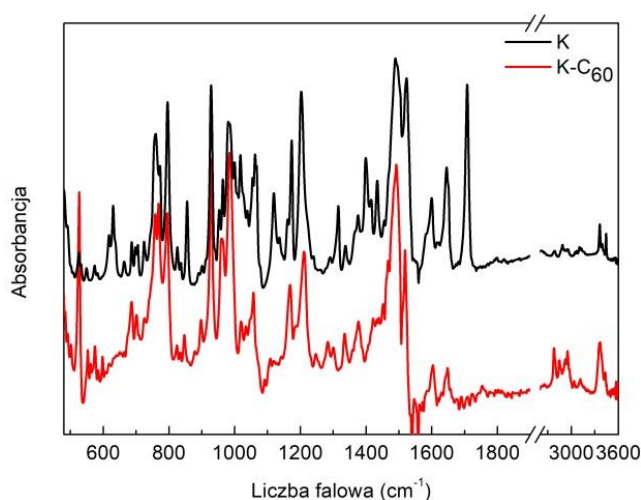
Odległość między orbitalami HOMO-LUMO mieści się między 1,72 a 1,77 eV i jest mniejsza niż dla kowalencyjnego układu porfiryna-fuleren [53]. Powyższe wyniki są spójne z wynikami otrzymanymi metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego, które pokazały istnienie sygnału dla obu struktur korolu i jego diady z fulerem. Wartość współczynnika rozszczepienia spektroskopowego $g = 2,0029$ dla obu próbek w temperaturze pokojowej (Rys. 24), wskazywała na obecność niesparowanych elektronów na części korolu. Szerokość linii potwierdzała istnienie oddziaływań pomiędzy spinami elektronowymi i spinem jądra ligandu. Zwiększenie wartości współczynnika g do 2,0035 przy temperaturze

20 K dla diady wiąże się natomiast z częściową redystrybucją gęstości spinu między korolem i fulerem. Podatność magnetyczna χ_{EPR} dla diady w niższych temperaturach przyjmowała znacznie mniejsze wartości niż oczekiwano, co wskazuje na istnienie pojedynczego wiązania kowalencyjnego pary elektronów ze sprzężeniem antyforomagnetycznym. 17-to krotnie niższa wartość stałej Curie obserwowana w niższych temperaturach dla diady może być jednak również spowodowana dimeryzacją [H8].



Rysunek 24. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g (A) i podatność EPR (B) w funkcji temperatury dla korolu (czarny) i diady K-C₆₀ (czerwony) [H8].

O silnych oddziaływaniach między korolem i fulerem, zmianie gęstości elektronowej i geometrii molekularnej wynikających z połączenia kowalencyjnego między tymi strukturami świadczą również zmiany w widmach absorpcyjnych (Rys. 25) i rozpraszania ramanowskiego zarejestrowanych w zakresie podczerwieni. Pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-F obserwowane w widmach absorpcyjnych korolu około 1016 i 1521 cm⁻¹ w diadzie były przesunięte do 1019, 1519 cm⁻¹. Natomiast pasmo 1403 cm⁻¹, odpowiadające drganiom rozciągającym C-F w pierścieniu C₆F₄, zarejestrowano w widmie rozpraszania ramanowskiego dla diady obserwowano przy 1423 cm⁻¹. Pasma związane z drganiem rozciągającym C-O obserwowano dla korolu przy 1173 i 1488 cm⁻¹ w diadzie natomiast odpowiednio przy 1167 i 1492 cm⁻¹. Oczywisty jest również zanik niektórych pasm po połączeniu korolu z fulerem. Mowa tu chociażby o pasmach związanych z drganiami związanymi z wiązaniem C=O, które w diadzie nie istnieje, gdyż molekula korolu właśnie w tej części zostaje połączona z fulerem [H7].

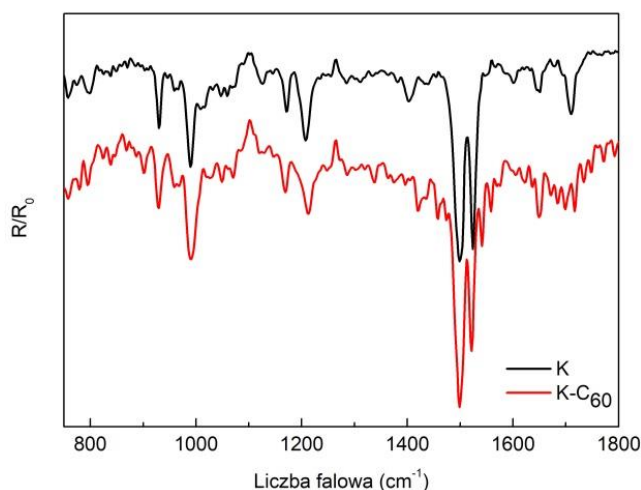


Rysunek 25. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni korolu K (czarny) i układu korol-fuleren K-C₆₀ (czerwony) w matrycy KBr [H7].

Badania spektroskopowe cienkich warstw molekularnych typu LB układów korol-fuleren pokazały jeszcze silniejsze oddziaływania między obiema molekułami, a także oddziaływania z podłożem. Interakcje były obserwowane przez zmiany w położeniach maksimum pasm, jak i szerokościach połówkowych i kształtach pasm zarówno w zakresie widzialnym jak i w podczerwieni.

W widmach absorpcji w zakresie widzialnym przesunięcie pasm w stronę dłuższych długości fal, było nawet rzędu 20 nm, a szerokości połówkowe zwiększały się o około 1000 cm^{-1} .

W widmach odbicia-absorpcji (Rys. 26) największe różnice były obserwowane dla pasm z zakresu $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, gdzie zlokalizowanych jest najwięcej pasm odpowiadających drganiom wiązań C-F, C-C i C=C w pierścieniach benzenowych i C_6F_4 i C_6F_5 .



Rysunek 26. Widma odbicia-absorpcji korolu K (czarny) i układu korol-fuleren K- C_{60} (czerwony) w warstwach LB w zakresie podczerwieni.

To z kolei sugeruje, że te części struktur najsilniej oddziałują między sobą jak i biorą udział w interakcji z podłożem. Zmiany te są związane ze zmianą geometrii molekularnej diad, a tym samym również możliwościami zmiany rozkładu gęstości elektronowej w wyniku nie tylko oddziaływania międzymolekularnego ale i interakcji z podłożem [H9].

Ze względu na duże podobieństwo między porfirydami a korolem, spodziewano się, że molekuly te będą preferować podobną orientację w cienkich warstwach. Niemniej jednak parametr F , który został określony dla molekuł korolu dla pasma Soreta i pasm Q przyjmuje odpowiednio wartość 0,48 i 0,19-0,26 (Tab. 6). Dwie tak różne wartości parametru F wynikają między innymi z faktu dużo mniejszej symetrii korolu niż porfiryn, który należy do grupy C_{2v} , co silnie wpływa na możliwość łatwego przeorientowania molekuł. Średni kąt jaki tworzą pierścienie korolu z normalną do podłoża wynosi od 34° do 39° i tym samym jest mniejszy od tego określonego dla struktur porfirydowych. Wartość $F < 0,5$ wskazuje niemniej, iż jeden z momentów przejścia preferuje orientację prostopadłą do wyróżnionego kierunku, jakim jest kierunek wytwarzania warstw LB, podobnie jak dla molekuł porfiryn [H9].

Tabela 6. Parametry liniowego dichroizmu dla korolu obliczone dla maksimum pasm $\lambda_1 = 418\text{ nm}$, $\lambda_2 = 625\text{ nm}$. $\Delta\alpha = \pm 1^\circ$, $\Delta D_\alpha = \pm 0,01$, $\Delta F = \pm 0,02$ [H9].

Próbka	α [$^\circ$]	D_α		$\langle \cos^2 \theta \rangle$		θ [$^\circ$]		$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$		F	
		λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
Korol	30	1.08	0.94	0.60	0.72	39	32	0.19	0.05	0.48	0.19
	50	1.28	1.14	0.61	0.66	39	36	0.19	0.09	0.48	0.26

Pomiary widm odbicia-absorpcji w świetle spolaryzowanym udowodniły natomiast, że przyłączenie fulerenu nie determinuje geometrii i tym samym orientacji łącznika jakim jest pierścień C_6F_4 , niemniej jednak silnie wpływa na orientację molekuly korolu. Wynika to chociażby z faktu, iż dla pasma 930 cm^{-1} odpowiadającego za drganie rozciągające wiązania C-C w pierścieniu korolu kąt θ wynosił odpowiednio 42° i 36° dla czystego korolu i diady (Tab. 7). Dla wiązań C-F z kolei w pierścieniu C_6F_4 miara kąta zmieniała się o 10° i wynosiła 42° dla korolu i 52° dla diady. Natomiast dla pasma 1490 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym C-O między pierścieniem benzenowym i C_6F_4 wartość kąta θ nie ulegała większym zmianom po przyłączeniu fulerenu i wynosi około 50° [H9].

Tabela 7. Kąty jakie tworzą wiązania molekularne w układach korol-fuleren na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm; s – rozciągające, def. – deformacyjne, oop – poza płaszczyznę, ip – w płaszczyźnie [H9].

Próbka	ν [cm^{-1}]	Przyporządkowanie pasm	θ [$^\circ$]
K	796	C-C-H b oop	32
	930	def. korol	42
	1013	C-F s w pierścieniu C_6F_4	46
	1436	C-F s w pierścieniu C_6F_4	42
	1500	C-O s	54
	1524	C-F s w pierścieniu C_6F_4	56
	1647	C=C s ip w pierścieniu benzenowym	39
K- C_{60}	796	C-C-H b oop	31
	930	def. korolu	36
	1025	C-F s w pierścieniu C_6F_4	52
	1338	C-F s w pierścieniu C_6F_4	52
	1498	C-O s	52
	1522	C-F s w pierścieniu C_6F_4	52
	1652	C=C s ip w pierścieniu benzenowym	49

3.4.4 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów oligotiofen-fuleren

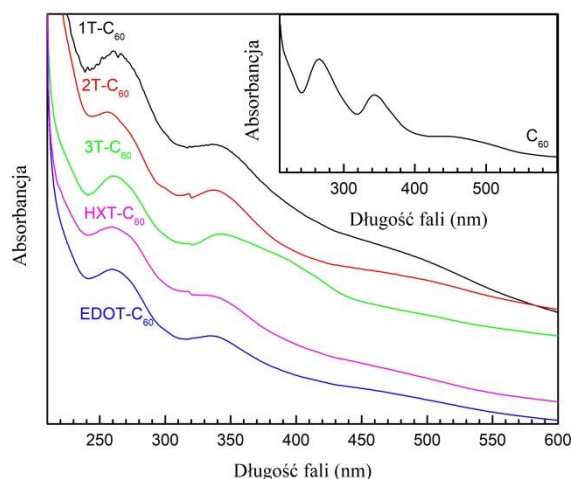
Drugą klasą układów były struktury fulerenu modyfikowane molekułami oligotiofenowymi. Pochodne tiofenów stanowią bowiem ważną grupę związków szeroko stosowanych w wielu systemach chemicznych. Badania nad oligomerami tiofenowymi pokazały ich półprzewodnikowy charakter [54-59]. Oligotiofeny są również pożądane w układach optoelektronicznych ze względu na ich niski potencjał utleniania i wysoką stabilność, wynikającą z obecności heteroatomu siarki w ich strukturach. Niesparowane elektrony zdelokalizowane na tym samym atomie siarki stają się naturalnie sparowane, co powoduje, że oligotiofeny są bardzo często używane do konstrukcji diod, a odpowiednio domieszkowane wykazują wysokie przewodnictwo elektryczne [60].

Toteż po układach oligotiofen-fuleren ($nT-C_{60}$) spodziewano się silnych oddziaływań i właściwości, które z powodzeniem pozwoliłyby użyć ich do konstrukcji diod, czy innych elementów elektrycznych.

To założenie okazało się słuszne, gdyż w $nT-C_{60}$ występuje transfer ładunku i obserwuje się efekt przełączania fotoprądu PEPS [H11]. To z kolei daje możliwości wykorzystania tych struktur do budowy prostych elementów układów optoelektronicznych takich jak diody czy

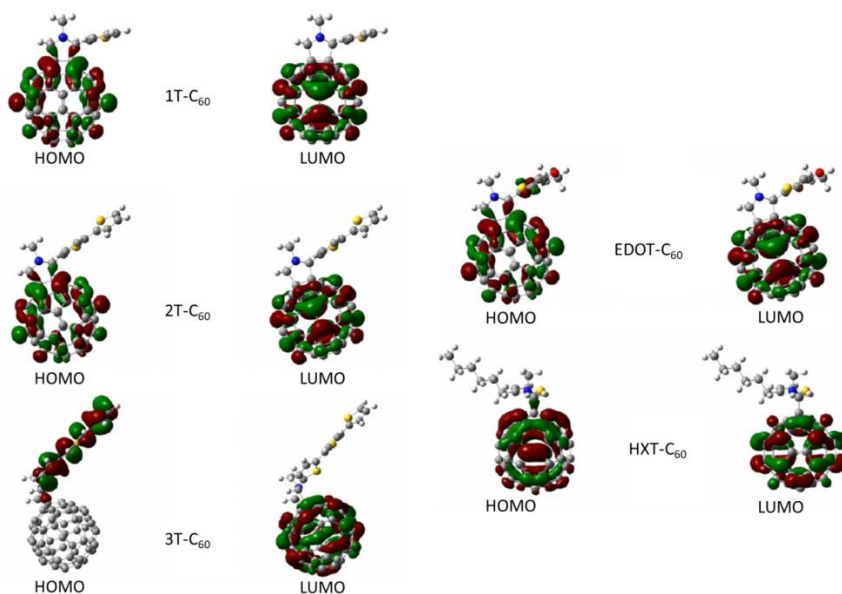
demultipleksery. Wykazano również, że właściwości fotoelektrochemiczne i optyczne silnie zależą od liczby pierścieni tiofenowych.

Zarejestrowane widma elektronowe dla wszystkich układów nT-C₆₀ oraz EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ były bardzo do siebie zbliżone. Można również stwierdzić, że dominują w nich pasma przy 266 i 343 nm pochodzące od czystego C₆₀ [H2]. Niemniej jednak dla wszystkich badanych diad widoczne były pewne różnice. Obserwowano przesunięcia maksimów pasm w stronę krótszych długości fal, co jest typowe dla kompleksów posiadających w swojej budowie struktury donorowe [10, 61-66].



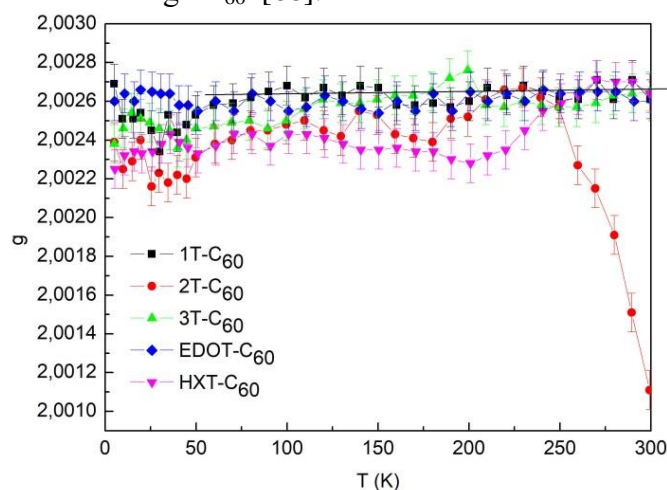
Rysunek 27. Widma absorpcji układów nT-C₆₀: 1T-C₆₀ (czarny), 2T-C₆₀ (czerwony), 3T-C₆₀ (zielony), EDOT-C₆₀ (niebieski) oraz HXT-C₆₀ (różowy) w chloroformie (stężenie 10⁻⁴ M).

Dla układu 3T-C₆₀ zauważalne było także dodatkowe pasmo w obszarze 390 nm przypisane oddziaływaniom przeniesienia ładunku. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonane dla ww. układów pokazały również, że rozkład gęstości elektronowej dla 3T-C₆₀ jest odmienny w porównaniu z pozostałymi próbkami. Dla orbitala HOMO gęstość elektronowa jest zlokalizowana na części tiofenowej, a dla orbitala LUMO na molekułę fulerenu.

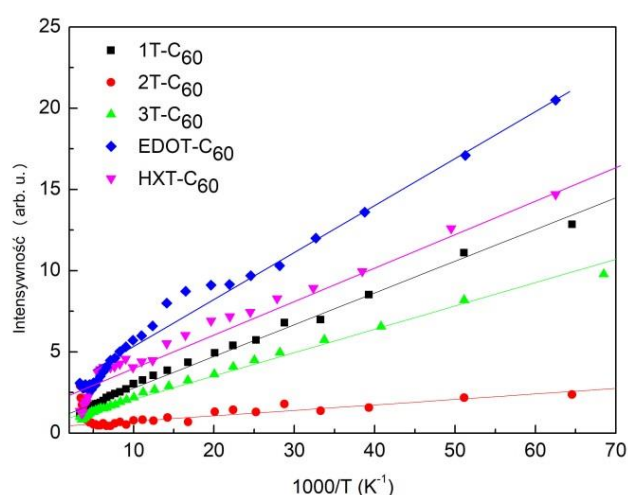


Rysunek 28. Podstawowe orbitale molekularne HOMO i LUMO dla układów nT-C₆₀ EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀, otrzymane przy użyciu teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT) z funkcjonałem hybrydowym B3LYP i bazą obliczeniową 6-31G(d,p) [H11] [67].

Tym samym przeniesienie ładunku w tym układzie następuje od wzbudzonych tiofenów do molekuly C_{60} . Oprócz tego transfer elektronu w tym układzie jest łatwiejszy ze względu na mniejszą przerwę energetyczną między orbitalem HOMO i LUMO, która wynosiła około 2,2 eV, przy czym dla pozostałych układów nT- C_{60} , EDOT- C_{60} oraz HXT- C_{60} wartość przerwy między poziomami HOMO i LUMO była około 2,5 eV [H11]. Zauważyć można, że wartość ta jest zdeterminowana przez liczbę pierścieni tiofenowych i maleje wraz z jej wzrostem [67]. Liczba pierścieni tiofenowych również wpływa na istnienie centrów paramagnetycznych i istnienie jonorodników fulerenowych, o czym świadczą wyniki uzyskane metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (Rys. 29 i 30), a które pokazały, że wszystkie układy z wyjątkiem 2T- C_{60} w temperaturze pokojowej wykazują pojedynczą, prawie symetryczną linię EPR charakterystyczną dla C_{60}^+ z współczynnikiem $g = 2.0026 (\pm 0.0001)$. Zmniejszenie wartości współczynnika g w temperaturze powyżej 250K dla 2T- C_{60} wskazuje natomiast na tworzenie się dodatkowych centrów paramagnetycznych aktywowanych termicznie jak również na tworzeniu się anionorodnika C_{60}^- [H4]. Współistnienie C_{60}^+ i C_{60}^- daje w tym przypadku uśrednioną linię EPR, której wartość współczynnika g jest nieco większa niż oczekiwana dla samego C_{60}^- [68].



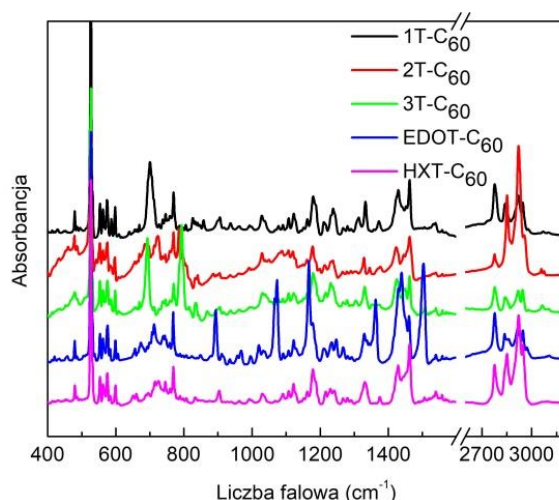
Rysunek 29. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g dla układów nT- C_{60} : 1T- C_{60} (czarny), 2T- C_{60} (czerwony), 3T- C_{60} (zielony) i EDOT- C_{60} (niebieski) oraz HXT- C_{60} (różowy) [H4].



Rysunek 30. Intensywność sygnału EPR w funkcji odwrotności temperatury dla układów nT- C_{60} : 1T- C_{60} (czarny), 2T- C_{60} (czerwony), 3T- C_{60} (zielony) i EDOT- C_{60} (niebieski) oraz HXT- C_{60} (różowy) [H4].

Wpływ liczby pierścieni tiofenowych na zmiany w strukturze oscylacyjnej kompleksów wykazały badania przeprowadzone w zakresie podczerwieni. Mimo, że

wszystkie widma absorpcyjne układów nT-C₆₀ są bardzo podobne do siebie, to można w nich wyróżnić pewne charakterystyczne zmiany (Rys. 31). Dla 1T-C₆₀ obserwowano bowiem jedno pasmo 769 cm⁻¹ związane z drganiem rozciągającym C-S, dla struktury 2T-C₆₀, widoczne były dwa pasma: pierwsze przy 724 cm⁻¹ i drugie, o bardziej złożonym charakterze z trzema maksimami przy 769, 785, 792 cm⁻¹. Dla 3T-C₆₀ zarejestrowano natomiast dwa wyraźne pasma przy 769 i 792 cm⁻¹. Z kolei dla EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ najbardziej bogaty w pasma obszar znajduje się w zakresie 1000-1600 cm⁻¹. W tym zakresie dla EDOT-C₆₀ obserwowano pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań CH₂-CH₂ (1073 cm⁻¹), drganiami zginającymi wiązań C=C-H (1167 cm⁻¹), CH₂ (1364 cm⁻¹) i C=C-O (1439 cm⁻¹) oraz drganiami rozciągającymi wiązań C=C (1503 cm⁻¹). Natomiast dla HXT-C₆₀ charakterystyczne są pasma związane z drganiami kołyszącymi (716, 725 i 769 cm⁻¹), skręcającymi (1091 cm⁻¹), wachlarzowymi (1231 i 1331 cm⁻¹), czy nożycowymi (1463 cm⁻¹) wiązań CH₂ w łańcuchu alifatycznym. Zakres powyżej 2500 cm⁻¹, gdzie rejestrowane są pasma związane z drganiami rozciągającymi C-H również był dużo bogatszy niż dla pozostałych struktur [69].



Rysunek 31. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni dla układów nT-C₆₀: 1T-C₆₀ (czarny), 2T-C₆₀ (czerwony), 3T-C₆₀ (zielony) i EDOT-C₆₀ (niebieski) oraz HXT-C₆₀ (różowy) w matrycy KBr [70].

Widma rozpraszania ramanowskiego dla układów nT-C₆₀ wykazały zmiany w zakresie 1000-1600 cm⁻¹ głównie dla układu 3T-C₆₀. Dla dwóch pozostałych struktur nT-C₆₀ pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C=C w części tiofenowej położone były przy identycznych częstościach 1424, 1459 i 1565 cm⁻¹. Natomiast dla 3T-C₆₀ pasmo zlokalizowane przy 1459 cm⁻¹ poszerzało się ze względu na bardziej złożoną strukturę, a oprócz tego pojawiał się dodatkowy dublet z maksimami przy 1507 i 1522 cm⁻¹. Powyższe zmiany wynikają ze zmian w drganiach rozciągających wiązań C=C w oligotiofenach. Dla 3T-C₆₀, tak jak spodziewano się na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych obserwowano również dwa zupełnie nowe pasma przy 1044 i 1216 cm⁻¹. Pierwsze z nich związane jest z drganiem zginającym wiązań C-C-H, drugie natomiast odpowiada drganiom rozciągającym C-S i C-C w pierścieniach tiofenowych [70]. Dla pozostałych dwóch układów EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ nie zarejestrowano większych zmian w widmach rozpraszania ramanowskiego i głównie można w nich zaobserwować pasma związane z drganiami wiązań C-C i C=C w części fullerenu [69]. Szczegółowa interpretacja widm absorpcyjnych w matrycy KBr w zakresie podczerwieni i widm rozpraszania ramanowskiego została omówiona w pracach wcześniejszych [69, 70].

Dla układów cienkowarstwowych zaobserwowano silniejsze oddziaływanie między molekułami, jak i między układem i podłożem odznaczające się dalszymi przesunięciami

maksimów pasm absorpcji w zakresie widzialnym w stronę krótszych długości fal o 10-13 nm. Podobne zmiany były również obserwowane w widmach absorpcyjnych w podczerwieni, gdzie widoczne były różnice w położeniu maksimów, względnych intensywnościach, jak również kształtach pasm [H2].

Widziane zmiany są wynikiem oddziaływań pierwszej warstwy molekularnej badanych kompleksów z powierzchnią podłoża i dużo silniejszym oddziaływaniem między samymi molekułami badanego materiału oraz wymuszoną w warstwach określoną orientacją pierścieni tiofenowych. O tym, że struktury te są w pewien sposób zorientowane na podłożu stałym świadczy również fakt pojawienia się w widmach odbicia-absorpcji dodatkowych pasm, które w matrycy KBr są niezauważalne. Bardzo dobrze widoczne są pasma związane z drganiami w molekułe fulerenu C₆₀. I tak pasma 1426, 1460 i 1566 cm⁻¹ pojawiają się w niemal identycznych pozycjach jak w widmach absorpcyjnych dla C₆₀ w matrycy KBr.

Otrzymane wyniki badań spektroskopowych w świetle spolaryzowanym dla struktur cienkowarstwowych nT-C₆₀, EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ ewidentnie wskazują na silny wpływ struktury, a konkretnie mówiąc liczby pierścieni tiofenowych na orientację układu molekularnego. Należy podkreślić, że przy obliczeniach założono, iż moment przejścia opisuje całą diadę, co pozwoliło na użycie wzorów zaproponowanych przez Yoneyamę [2]. Określone kąty θ zostały wyznaczone na podstawie intensywności pasm, które związane są z różnymi przejściami elektronowymi, co wpływa na wartości kąta jaki tworzą molekuły z normalną do podłoża (Tab. 8). Niemniej jednak można zauważyć, że dla trzech próbek nT-C₆₀ najmniejszy kąt dla pasma 256 nm otrzymujemy dla układu z jedną molekułą tiofenu i przyjmuje ona wartość około 38°, dla układu 2T-C₆₀ kąt ten wzrasta do około 40°-45°, przyłączenie natomiast kolejnej grupy tiofenowej nie wpływa już na zmiany orientacji. Natomiast dla dwóch pozostałych układów EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ kąty θ przyjmują wyższe wartości w zakresie 44°-52° [H2].

Tabela 8. Parametry liniowego dichroizmu dla układów nT-C₆₀ oraz EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ obliczone dla maksimów pasm $\lambda_1 = 256$ nm, $\lambda_2 = 330$ nm.

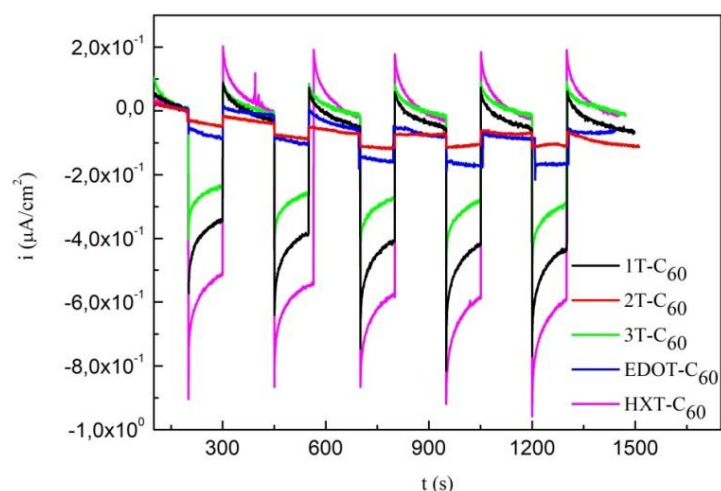
Próbka	θ [°]	
	λ_1	λ_2
1T-C ₆₀	43	39
2T-C ₆₀	44	42
3T-C ₆₀	49	45
EDOT-C ₆₀	49	49
HXT-C ₆₀	52	49

Badania w podczerwieni również potwierdziły wpływ liczby grup tiofenowych na orientację układów. Wyniki są w dobrej korelacji z tymi otrzymanymi w zakresie widzialnym, ponieważ najmniejszy kąt z normalną tworzy układ z jedną molekułą tiofenu, dla którego średni kąt nachylenia pierścienia tiofenowego wynosi około 35° (Tab. 9). Natomiast pozostałe dwie próbki 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀ charakteryzują się większym nachyleniem w obrębie 40-50°. Jeszcze większe wartości kątów nachylenia części tiofenowych do normalnej określono dla EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀. Wynoszą one dla wiązań w CH₂ nawet 60°. Tym samym można stwierdzić, że w układzie z jedną molekułą tiofenu, a więc o małych rozmiarach, przeszkody sferyczne są dość małe w porównaniu z innymi strukturami, co wpływa na orientację [H2].

Tabela 9. Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w układach nT-C₆₀ oraz EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm b- zginające, s – rozciągające, w – kiwające, sc – nożycowe, oop – poza płaszczyzną, ip – w płaszczyźnie, sym – symetryczne [H2].

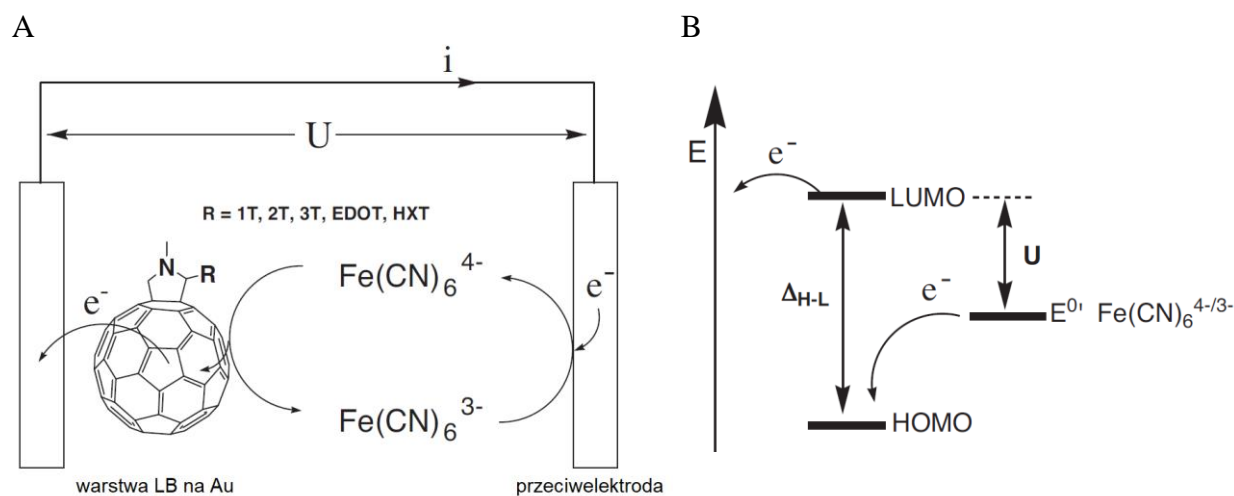
Próbka	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	Przyporządkowanie pasm	$\theta [^\circ]$
1T-C ₆₀	700	C-H b oop	35
	904	N-C s sym	36
	1028	C-H b ip, N-C s asym	37
	1333	CH ₂ w	34
	1460	CH ₂ sc	23
	724	C-H b oop	52
2T-C ₆₀	903	N-C s sym	53
	1328	CH ₂ w	48
	1424	CH ₃ sc	27
	1460	CH ₂ sc	41
	712	C-H b oop	50
	893	CH ₂ -CH ₂ s ip	44
EDOT-C ₆₀	1071	CH ₂ -CH ₂ s ip	52
	1332	CH ₂ w	55
	1362	CH ₂ w	46
	1435	C=C-O b ip	57
	1502	C=C s ip	55
	902	C-S s, N-C s, C-C s	49
HXT-C ₆₀	1181	N-CH ₃ s	44
	1238	CH ₂ w	53
	1333	CH ₂ w	60
	1460	CH ₂ sc	49

Tym samym widać, jak niewielka zmiana w strukturze tiofenowej wpływa w znaczący sposób na organizację molekularną w cienkich warstwach molekularnych, co przekłada się na właściwości fotoelektrochemiczne. Liczba pierścieni tiofenowych silnie wpływała na wartości generowanych fotoprądów w tych układach i najwyższa była dla układu 1T-C₆₀ (Rys. 32). Przebiegi generowanych fotoprądów były dość stabilne, a ich wartości zbliżone do tych zarejestrowanych dla układów z porfirynami, czy perylenami [H1] [71-73].



Rysunek 32. Fotoprąd generowany w komórkach elektrochemicznych dla układów nT-C₆₀: 1T-C₆₀ (czarny), 2T-C₆₀ (czerwony), 3T-C₆₀ (zielony) i EDOT-C₆₀ (niebieski) oraz HXT-C₆₀ (różowy) [H4].

Niemniej jednak wartość generowanego fotoprądu z upływem czasu danego cyklu malała, co można tłumaczyć zmniejszaniem się liczby nośników ładunku w tych strukturach. W ww. układach elektrony z poziomu LUMO wzbudzonej struktury są transportowane do elektrody pracującej, a następnie do przeciwelektrody. Niedobór elektronów we wzbudzonej strukturze jest uzupełniany elektronami z elektrolitu. Utleniona forma pary redoks z kolei jest ponownie redukowana na przeciwelektrodzie kończąc tym samym proces transferu elektronu (Rys. 33) [H4].



Rysunek 33. Schemat ideowy komórki fotoelektrochemicznej opartej na cienkowarstwowym układzie nT-C₆₀, EDOT-C₆₀ i HXT-C₆₀ (A) wraz z diagramem energetycznym (B) [H4].

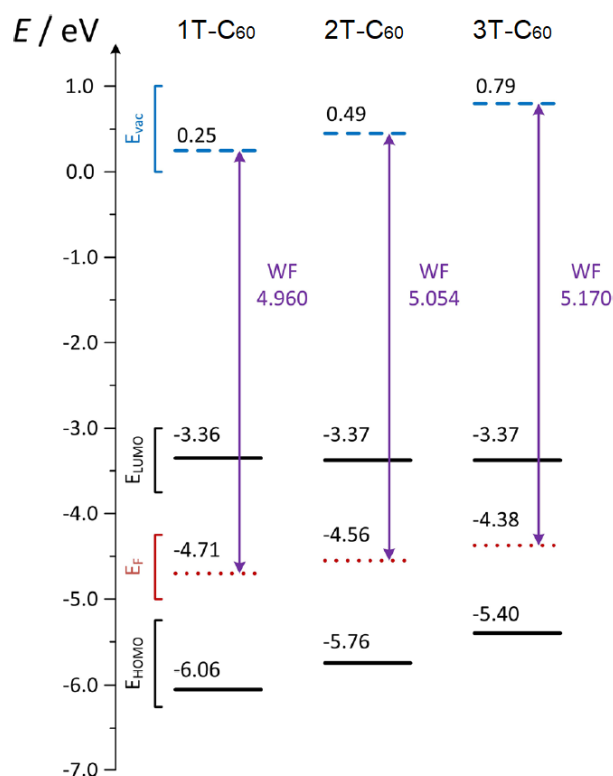
Pomiary przeprowadzone za pomocą sondy Kelvina dla warstw LB nT-C₆₀ zdeponowanych na podłożu Au wykazały, że liczba pierścieni tiofenowych ma duży wpływ na wartość pracy wyjścia. W przypadku 1T-C₆₀ wynosi ona $4,960 \pm 0,004$ eV, dla 2T-C₆₀ $5,054 \pm 0,004$ eV, a dla 3T-C₆₀ już $5,170 \pm 0,004$ eV (Tab. 10). Można więc zauważyć, że dodanie każdego kolejnego pierścienia tiofenowego zwiększa wartość pracy wyjścia o około 0,1 eV [H11]. Bardzo dobrze koreluje to z pracami innych autorów, którzy dla układu z sześcioma pierścieniami tiofenowymi pokazali, że poziom pracy wyjścia jest o około $0,60 \pm 0,05$ eV przesunięty w odniesieniu do czystego C₆₀ [74].

Tabela 10. Wartości energii na poziomach HOMO i LUMO wraz z wartościami energii poziomu Fermiego i pracy wyjścia dla układów nT-C₆₀ [H11].

Próbka	HOMO	LUMO	E _F	HOMO-LUMO	WF
1T-C ₆₀	-6.06	-3.36	-4.71	2.70	4.960±0.004
2T-C ₆₀	-5.76	-3.37	-4.56	2.39	5.054±0.004
3T-C ₆₀	-5.40	-3.37	-4.38	2.04	5.170±0.004

Wartość poziomu energii swobodnego elektronu zmniejszająca się wraz z liczbą kolejnych pierścieni tiofenowych, wynika z redystrybucji gęstości elektronowej, a co za tym idzie zmian w rozkładzie potencjału elektrostatycznego.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne DFT pokazały natomiast, że liczba pierścieni tiofenowych nie wpływa na energię poziomów LUMO, które wynoszą około 3,37 eV, determinują ona natomiast położenie poziomu HOMO, którego wartość wzrasta o około 0,3 eV wraz z dodaniem kolejnego pierścienia tiofenowego (Rys. 34). Należy zauważyć, że z rozkładu gęstości elektronowej wynika, iż orbital LUMO jest całkowicie zdelokalizowany na części fulerenowej, przy czym HOMO w zależności od liczby pierścieni zdelokalizowany jest na części fulerenowej w przypadku 1T-C₆₀, ale już dla 3T-C₆₀ w całości na pierścieniach tiofenowych. Energia poziomu Fermiego, również zwiększa się o około 0,2 eV przy kolejnym dodanym pierścieniu tiofenowym. Tym samym zagięcie pasma zmniejsza się wraz ze zwiększaniem łańcucha tiofenowego [H11].

Rysunek 34. Schemat poziomów energetycznych dla układów nT-C₆₀ [H11].

Wszystkie zauważone zmiany wiążą się z wprowadzaniem do układu silnego donora elektronów, jakim jest każdy kolejny pierścień tiofenowy. Wpływa to na zwiększenie gęstości elektronowej na części fulerenowej, która przekłada się na przesunięcie energii orbitali HOMO. Różnice w położeniach poziomów HOMO i poziomów Fermiego są również wywołane obecnością dodatkowego potencjału elektrostatycznego (0,25 eV na jednostkę tiofenową) wynikającego ze wzrostu liczby zdelokalizowanych elektronów π .

Na podstawie wykonanych badań, określeniu potencjału pasma płaskiego, którego wartość wynosi -0.59 ± 0.02 V względem SHE (Standard Hydrogen Electron) i położenia krawędzi pasma przewodnictwa równej około $-0,5$ V, a także obliczeniu przerwy energetycznej w tych układach wynoszącej około $2,288 \pm 0,080$ eV, możliwe było stworzenie diagramu energetycznego pozwalające na zobrazowanie transferu ładunku w niniejszych strukturach (Rys. 34) [H11].

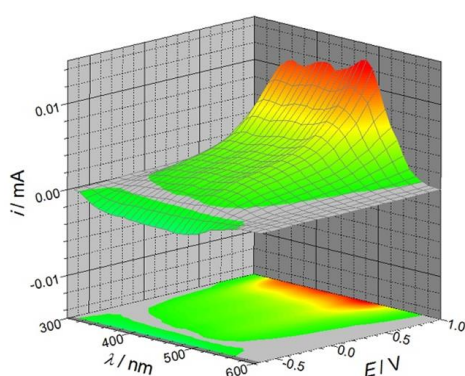
Co więcej, kinetyki generowania i zaniku fotoprądu udowodniły istnienie efektu PEPS pod wpływem przyłożonego potencjału we wszystkich układach nT-C₆₀ (Rys.35). Na charakter generowanego fotoprądu nie wpływa natomiast długość fali światła jakim działa się na układ. W przypadku, kiedy układy donorowo-akceptorowe osadzone są na podłożu CdS a pomiary prowadzone w obecności tlenu to w przypadku dodatniej polaryzacji elektrody obserwujemy fotoprądy anodowe, natomiast gdy polaryzacja jest ujemna pojawiają się fotoprądy katodowe. Potencjały, przy których następuje przełączenie fotoprądu są w korelacji z pierwszymi potencjałami redox dla danego układu molekularnego i są znacznie wyższe (od $-0,25$ do $0,1$ V) niż dla czystego CdS, który wynosi ok. $-0,6$ V i jest on bliski potencjałowi przy której CdS ulega szybko procesowi fotokorozji (Tab.11). Tym samym obecność struktury nT-C₆₀, zapobiega z jednej strony zniszczeniu elektrody, a z drugiej daje nowe możliwości wykorzystania tych układów do konstrukcji chociażby przełączników molekularnych, czy demultiplekserów sterowanych zmianą potencjału [H10].

Tabela 11. Wartości pierwszego potencjału redukcji ($E_{1/2}$) i potencjału przełączania (E_{PEPS}) względem elektrody wodorowej [H10].

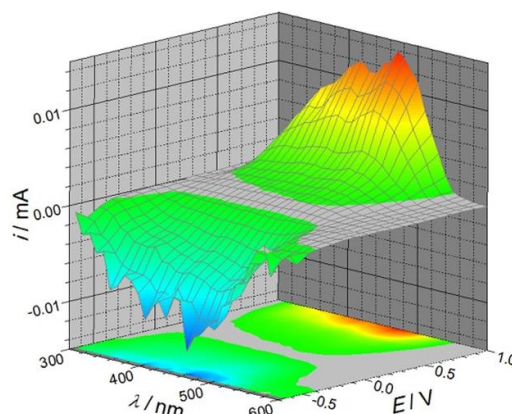
Próbka	$E_{1/2} / V^*$	E_{PEPS} / V
1T-C ₆₀	-0.219	-0.15
2T-C ₆₀	-0.265	-0.20
3T-C ₆₀	-0.318	-0.25

Mechanizm przełączania fotoprądu przebiega zgodnie ze schematem jaki został przedstawiony poniżej (Rys. 35C). W procesie przełączania fotoprądu obserwowane jest powstawanie anionów fulerenowych będących bardzo dobrymi donorami elektronów redukującymi tlen znajdujący się w elektrolicie. Na fakt istnienia efektu PEPS wpływają również wartości prac wyjścia układów fuleren-chromofor organiczny, które bardzo dobrze korelują zarówno ze strukturami układów jak i ich potencjałami redox [H11].

A

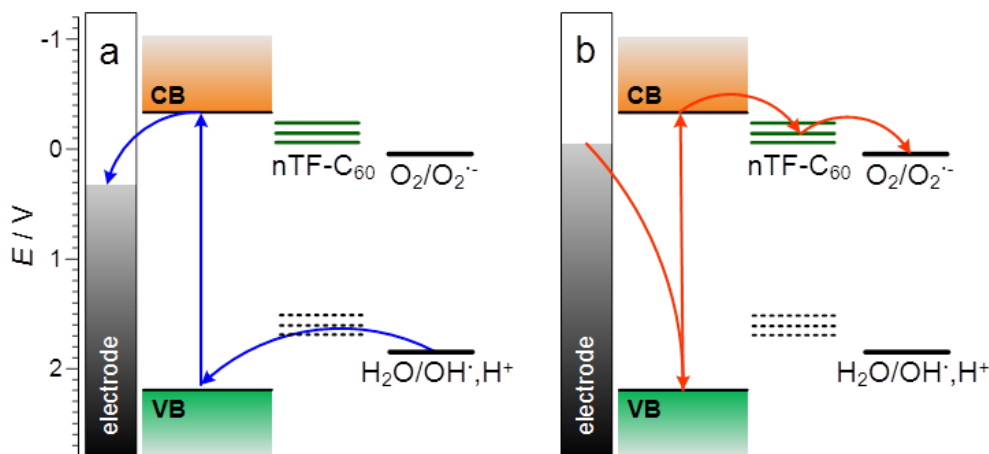


B



Rysunek 35. Widma akcji fotoprądu w funkcji potencjału elektrody i długości fali padającej dla czystego siarczku kadmu (A) i dla 1T-C₆₀ (B) w obecności tlenu rozpuszczonego w elektrolicie

C



Rysunek 35 C. Mechanizm generowania fotoprądu anodowego i katodowego w ww. układach [H10].

Tym samym układy nT-C60 stają się kolejnymi strukturami, które mają ogromny potencjał w praktycznym zastosowaniu jako proste elementy elektroniczne, a fotodiody uzyskane w oparciu o ten materiał mogą być zastosowane do stworzenia optoelektronicznego demultipleksera dwukanałowego.

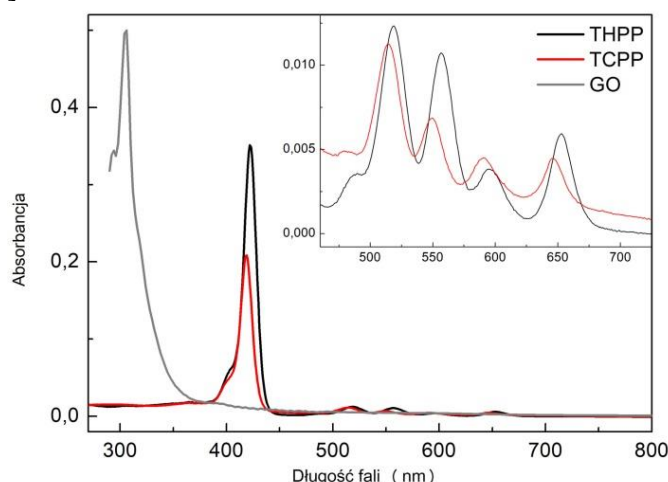
3.4.5 Właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów porfiryna-tlenek grafenu

Ze względu na niedawne doniesienia dotyczące solubilizacji nanostruktur węglowych oraz szeregu związków aromatycznych przy użyciu funkcjonalizowanych płatków grafenowych można przypuszczać, że tlenek grafenu otrzymywany na drodze zmodyfikowanej metody Hummersona pozwoli stworzyć szereg układów supramolekularnych o złożonych, interesujących z punktu widzenia optoelektroniki właściwościach emergentnych. Otrzymywanie (nawet na dużą skalę) tlenku grafenu i jego eksfoliacja do tlenku grafenu nie przedstawia większych trudności, a otrzymany materiał jest hydrofilowy, biokompatybilny oraz stabilny. Co więcej, wykazuje on silną aktywność powierzchniową i może solubilizować silnie hydrofobowe nanostruktury węglowe takie jak fulereny czy nanorurki. Do tego charakteryzuje się on znaczną różnorodnością dostępnych sposobów wiązania innych cząsteczek, a zróżnicowanie podstawników obecnych w GO pozwala na kontrolowanie hydrofilowości materiału oraz zwiększenie jego rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach, co ułatwia jego dalszą obróbkę. Przekłada się to na znaczne uproszczenie procesu osadzania kompozytu na wybranych podłożach oraz otwiera różne drogi jego realizacji. Tlenek grafenu wyróżnia się również unikatowymi właściwościami optycznymi. Cechy te sprawiają, że GO jawi się jako dogodny materiał bazowy w projektowaniu układów hybrydowych o zadanych parametrach fotoelektrochemicznych. Potwierdzeniem tej tezy są pierwsze elektrody skonstruowane w oparciu o GO i jego modyfikacje [51, 75-77].

W związku z powyższym, kolejnym badanym układem dla zastosowań w optoelektronice były struktury łączące właściwości tlenku grafenu z molekułami porfiryn, których właściwości zostały przedstawione we wcześniej omawianych strukturach z fulerem.

Badania spektroskopowe nad tymi strukturami pokazały, iż widma absorpcji w zakresie widzialnym dla układów porfiryna-tlenek grafenu (Rys. 36) charakteryzowały się silnymi pasmami Soret przy 422 i 418 nm odpowiednio dla kompleksu THPP-GO i TCPP-GO odpowiadającym przejściom między poziomami S_2-S_0 . Można również wyodrębnić cztery pasma Q związane z przejściem elektronowym między poziomami S_1-S_0 ,

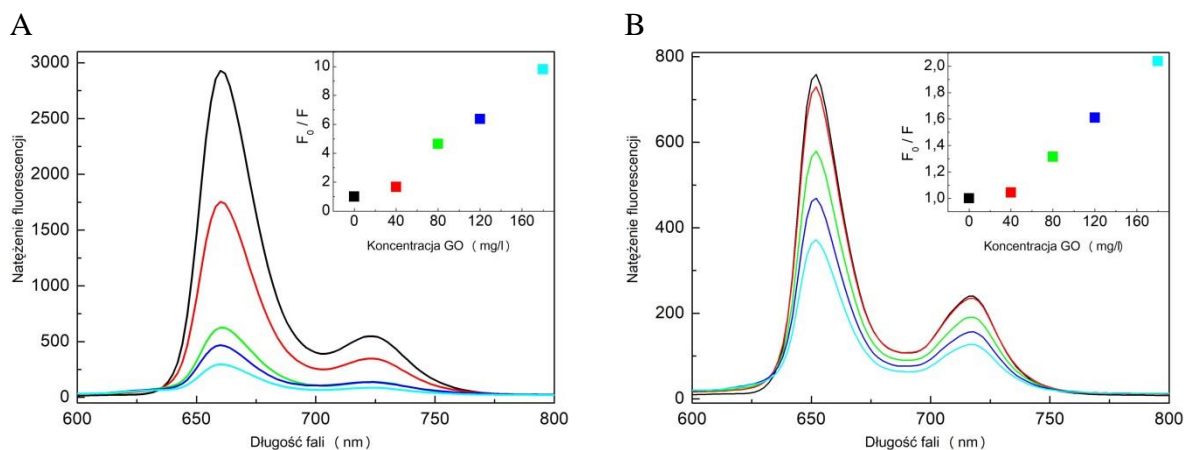
zlokalizowanymi dla THPP-GO przy 518, 556, 595, 652 nm, a dla TCPP-GO przy 514, 549, 589 i 645 nm [78, 79].



Rysunek 36. Widma absorpcji THPP, TCPP w THF (stężenie 10^{-4} M) i GO.

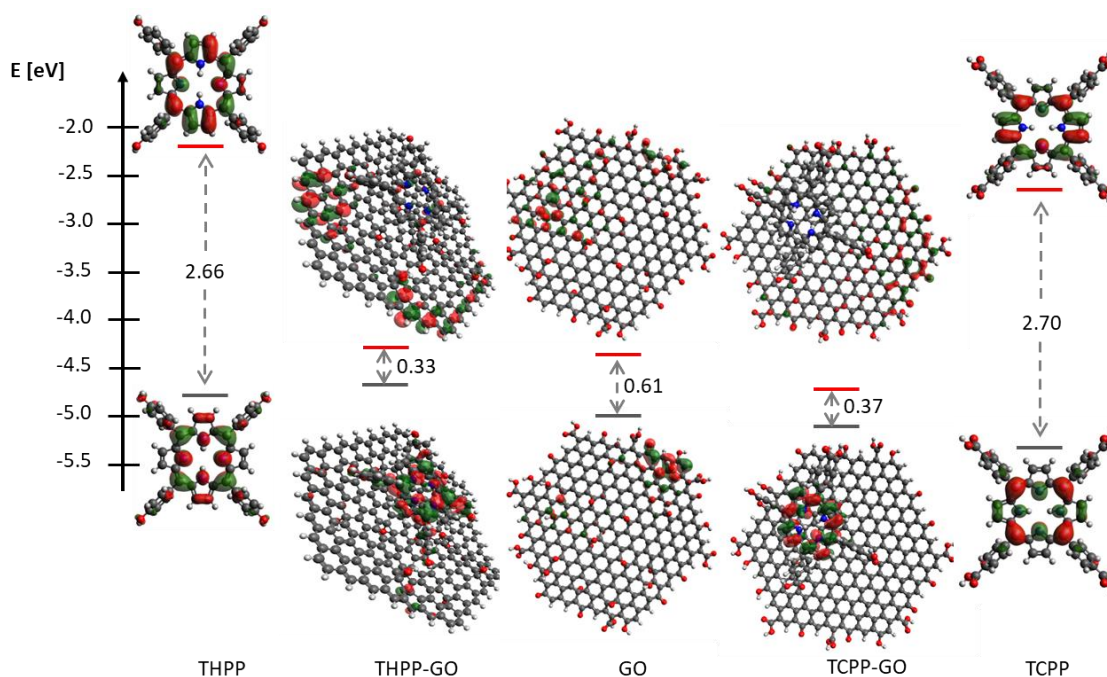
W widmach tych również widoczny był wkład GO. W porównaniu z widmami dla czystych porfiryn nie widać było większych zmian, co świadczy o braku zmian strukturalnych cząsteczek porfiryn będących w interakcji z powierzchnią GO [H12]. Połączenie z GO nie zaburzyło podstawowego stanu elektronowego porfiryny. Wyniki te potwierdzają nie tylko połączenie porfiryny z GO, ale także silne oddziaływanie między dwoma strukturami w stanie podstawowym [80].

O tworzeniu kompleksu między porfirynami i GO świadczą silne zmiany zarejestrowane w widmach fluorescencji. Obserwowane silne wygaszanie fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia GO (Rys. 37) i określone z równania Sterna-Volmera parametry K_d i K_s wskazują na tworzenie się niefluorescencyjnego kompleksu między strukturami porfiryn i GO [81]. Nie można natomiast mówić w tych strukturach o Försterowskim transferze elektronu jak również o mechanizmie Dexter, gdyż nie obserwuje się ani przekrywania pasm absorpcyjnych i emisyjnych, ani nie istnieje wiązanie kowalencyjne, które zapewniałoby podstawę do wymiany elektronów. Tym samym wyklucza się w tych strukturach transfer energii. Stwierdzić zatem można, że singletowy stan wzbudzony porfiryny oddziałuje ze stanem elektronowym GO, a wygaszanie fluorescencji silnie zależy od podstawnika, w tym przypadku grup hydro- i karboksylowych i jest rzędu 89% i 51% odpowiednio dla kompleksów THPP-GO i TCPP-GO. Ponadto wyniki eksperymentalne potwierdzone zostały przez obliczenia kwantowo-mechaniczne, które pokazują między innymi, że orbital HOMO zlokalizowany jest na mostkach metinowych i atomach azotu w porfirynie. Oznacza to, że atomy te są najbardziej skłonne do oddawania elektronów. Orbital LUMO jest zlokalizowany natomiast na mostkach metinowych i pierścieniach pirołowych [H12].



Rysunek 37. Widma fluorescencji układów porfiryny THPP (A) i TCPP (B) o stężeniu 10^{-4} M z GO dla pięciu różnych stężeń GO o wyjściowym stężeniu 100 mg/l (0 mg/l GO - czarny, 40 mg/l GO - czerwony, 80 mg/l GO - zielony, 120 mg/l GO - granatowy i 180 mg/l GO - niebieski) w mieszaninie w THF przy długości fali wzbudzającej 418 nm [H12]. Wstawki zawierają zależność Sterna-Volmera; stosunki intensywności emisji luminoforu bez obecności wygaszacza F_0 do emisji kompleksu F w funkcji stężenia GO [H12].

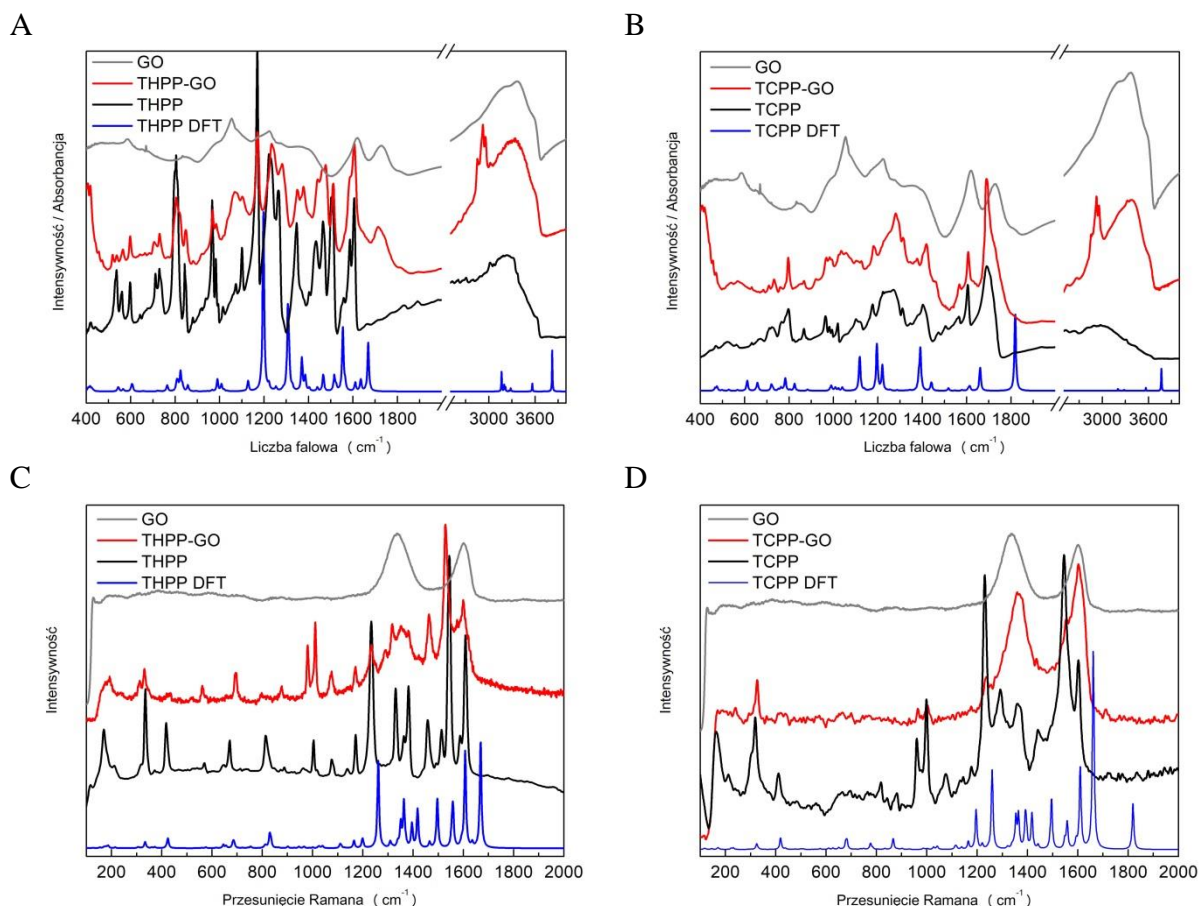
Z przeprowadzonych pomiarów i obliczeń DFT uzyskano również informacje o przerwie energetycznej między orbitalami HOMO i LUMO (Rys.38), która wynosi odpowiednio dla THPP-GO i TCPP-GO 0,33 i 0,37 eV i jest około osiem razy mniejsza od tej dla czystych porfiryn, która dla THPP wynosi 2,66 eV a dla TCPP 2,70 eV. Energie orbitali molekularnych EHOMO i ELUMO, uzyskane z obliczeń, wskazują że dla THPP energia orbitala EHOMO jest wyższa niż dla TCPP, a to z kolei przekłada się na większą reaktywność i większą zdolność do oddawania elektronów [82-84]. Fakt ten natomiast wpływa z obecności w strukturach porfiryn podstawników z grupą OH, i COOH będących donorami i akceptorami elektronów.



Rysunek 38. Podstawowe orbitale molekularne HOMO i LUMO dla THPP, TCPP oraz ich układów z GO, otrzymane przy użyciu teorii funkcjonalów gęstości elektronowej (DFT) z funkcjonałem hybrydowym B3LYP i bazą obliczeniową 3-21G [H12].

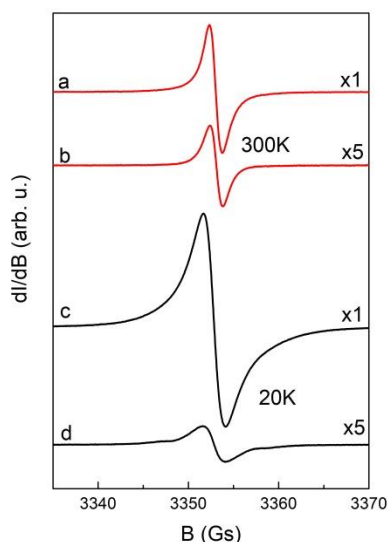
Widma absorpcji w zakresie podczerwieni dla THPP-GO i TCPP-GO (Rys. 39 A,B) wykazywały charakterystyczne pasma dla porfiryn, ale można było zauważyć, że ich maksima są przesunięte, a ich kształty i względne intensywność różnią się od tych dla czystych porfiryn. Największe zmiany obserwowane były w zakresie między $1050-1700\text{ cm}^{-1}$, gdzie zlokalizowane pasma związane są z drganiami deformacyjnymi wiązań C-H i N-H w pierścieniach porfiryn, drganiami zginającymi i rozciągającymi wiązań C-C, C-N i C=C, C=O w porfirynach i drganiami zginającymi wiązań C-O-H w grupach arylowych. Duże przesunięcia maksimów pasm obserwowano również dla pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązań C-C i C = C w pierścieniach porfiryn. Dla THPP-GO pasma te znajdują się przy $1442, 1477$ i 1511 cm^{-1} , a dla TCPP-GO przy $1418, 1470, 1567\text{ cm}^{-1}$. Przy niższych częstotliwościach, gdzie znajdują się pasma związane z deformacjami wiązań C-H i N-H, widoczne były zmiany w pozycjach pasm i intensywnościach wynikające z usztywnienia cząsteczki porfiryny znajdującej się w obecności tlenku grafenu. Najbardziej charakterystyczne zmiany były widoczne dla THPP dla pasma 1223 cm^{-1} , które przesuwa się w widmie THPP-GO do 1233 cm^{-1} , a które związane jest z drganiem zginającym wiązania C-O-H. Podobne zmiany obserwowano dla TCPP-GO, dla którego pasma związane z drganiem zginającym wiązania C-O-H znajdowały się odpowiednio przy $1181, 1225$ i 1279 cm^{-1} , przy czym dla czystego TCPP były obserwowane przy $1176, 1221$ i 1270 cm^{-1} . Dla hybrydy THPP-GO również pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania C-O w grupie arylowej były przesunięte o około 18 cm^{-1} w porównaniu z THPP i były obserwowane przy 1281 cm^{-1} . W przypadku THPP-GO obserwowano również nowe silne pasmo przy 1377 cm^{-1} , które prawdopodobnie wiąże się z drganiami deformacyjnymi wiązań C-H. W strukturach hybrydowych obserwuje się również zmiany dla charakterystycznych pasm GO. Pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-O i C-O-C położone przy $1056, 1380$ i 1616 cm^{-1} w strukturze hybrydowej prawie całkowicie zanikają. Sugeruje to tworzenie wiązania kowalencyjnego między porfiryńą a tlenkiem grafenu za pośrednictwem grup karboksylowych i hydroksylowych [85]. Z drugiej strony pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C=O obserwowane dla czystych porfiryn przy 1727 cm^{-1} przesuwały się odpowiednio do 1714 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} , dla THPP-GO i TCPP-GO. W zakresie powyżej 3000 cm^{-1} , gdzie rejestrowane są pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-H i O-H, można było zaobserwować również bardzo istotne zmiany. Pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań O-H w THPP-GO przesuwa się o około 58 cm^{-1} i obserwuje się je przy 3312 cm^{-1} [H12].

Podobne zmiany dotyczące przesunięć maksimów pasm, zmiany kształtów i intensywności obserwuje się dla struktur hybrydowych w widmach rozpraszania ramanowskiego (Rys. 39 C,D). Bardziej jednak istotny wydaje się fakt zmniejszenia się wartości stosunku intensywności pasma D do G. Dla układów THPP-GO i TCPP-GO wynosił on odpowiednio $0,96$ i $0,94$, przy czym dla czystego GO przyjmował on wartość $1,16$. Zmiana ta sugeruje obecność struktur π – elektronowych na powierzchni GO [H12]. Tym samym można stwierdzić, że pomiędzy molekułami porfiryn i GO mamy do czynienia z oddziaływaniem π - π stacking [86, 87]. Zmniejszenie stosunku ID / IG odpowiada również zwiększeniu obecności domen sp_2 a także, jak podają Lomeda jest wynikiem funkcjonalizacji GO [88].

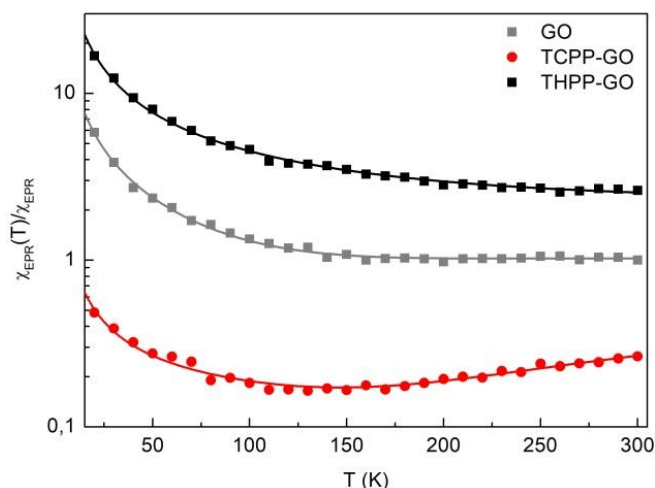


Rysunek 39. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni dla THPP, THPP-GO (A) i TCPP, TCPP-GO (B), oraz widma rozpraszania ramanowskiego podczerwieni dla THPP, THPP-GO (C) i TCPP, TCPP-GO (D) w matrycy KBr [H12].

Wzajemny wpływ GO i porfiryn na właściwości elektronowe można również stwierdzić na podstawie pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego (Rys. 40). Badania te pokazały bowiem jak silnie podstawione grupy hydro i karboksylowe wpływają na właściwości magnetyczne GO. W układach porfiryna-GO zaobserwowano zasadnicze różnice w zachowaniu temperaturowym widm EPR, które pokazały że dla struktur hybrydowych liczba kompleksów paramagnetycznych w stosunku do GO zmienia się nawet kilkukrotnie. W zależności od rodzaju porfiryny liczba kompleksów zwiększała się (z porfiryną THPP) lub zmniejszała (z TCPP). Co więcej, zmianie ulegał również charakter przebiegu temperaturowego podatności (Rys. 41), co widać najwyraźniej dla próbki TCPP-GO, gdzie człon aktywacyjny widać wyraźnie już powyżej 100 K. W przypadku TCPP-GO zauważalny był spadek podatności spinowej w porównaniu z czystym TCPP lub GO. Natomiast dla hybrydy THPP-GO można było zaobserwować znaczny wzrost podatności spinowej w całym zakresie temperatur. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w przypadku członu Pauliego, dla którego koncentracja spinów ($4,58 \pm 0,24 \cdot 10^{17}$ elektronów / g) jest o rząd wielkości większa w porównaniu z GO. Taki wzrost liczby zdelokalizowanych elektronów w THPP-GO wskazuje na interakcję π - π stacking struktur π elektronowych z GO [H12].



Rysunek 40. Widmo EPR dla THPP-GO (a, c) i TCPP-GO (b, d) zarejestrowane w temperaturze 20 i 300 K [H12].



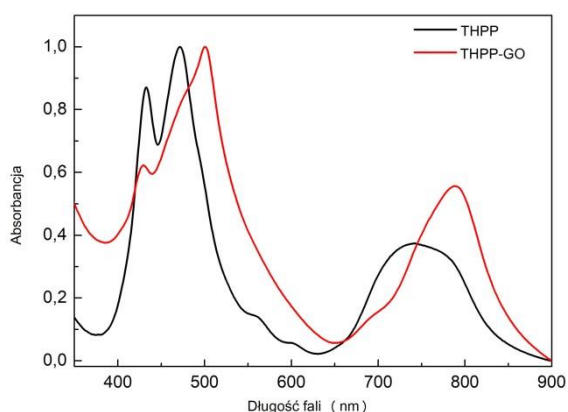
Rysunek 41. Względna podatność spinowa dla GO (szary) i układów THPP-GO (czarny), TCPP-GO (czerwony). Symbole wskazują punkty eksperymentalne, a linie krzywą teoretyczną [H12].

Obserwowane zachowanie magnetyczne, tj. zwiększona podatność spinowa w przypadku THPP i zmniejszona w przypadku TCPP są w pełni zgodne i wytłumaczalne poprzez prosty model obliczeniowy DFT w warunkach otwartej powłoki elektronowej. Jest bowiem wiadomo, że duże aromatyczne układy, takie jak np. porfiryny, wykazują znaczny charakter rodnikowy, pomimo dużej liczby elektronów walencyjnych jaki posiadają. Ze względu na działanie magnetyczne stają się one di- lub nawet polirodnikowe, ale elektrony w nich są zwykle sprzężone antyferromagnetycznie [86, 87]. Efekt ten daje m.in. potencjalne zastosowanie materiałów węglowych w spintronice [88]. W przypadku tlenku grafenu, jednak niektóre doniesienia przewidują sprzężenie ferromagnetyczne elektronów. Oczekuje się, że tlenek grafenu, zwłaszcza zawierający grupy epoksydowe, będzie magnetyczny ze znacznym sprzężeniem ferromagnetycznym [89-92].

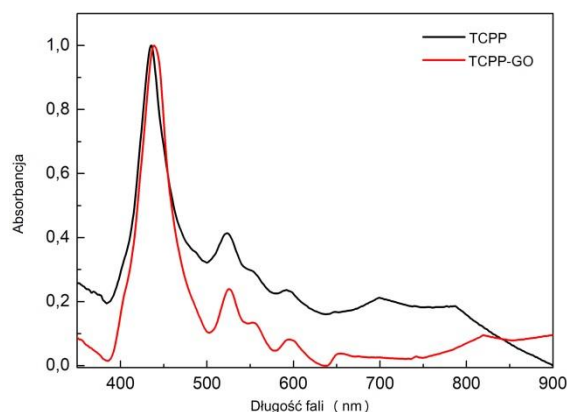
Badając cienkie warstwy molekularne samych porfiryn THPP i TCPP (Rys. 42) zauważono, że pasmo Soreta dla THPP przesunęło się w stronę długofalową i rozszczepia się na trzy składowe z maksimumami przy 433, 469 i 495 nm. Pasma Q obserwowane były natomiast przy 530, 564, 605, 659. Obserwowano także nowe dodatkowe szerokie pasmo z maksimum przy 742 nm. Przyczyną silnych przesunięć i zmian kształtów pasm może być tworzenie się agregatów typu J [93]. Pojawienie się natomiast kilku maksimum pasma Soreta,

interpretowane jest często jako rozszczepienie Dawidowa, które sugeruje silne oddziaływanie między molekułami porfiryn, a nawet być może tworzenia wiązań wodorowych. Pojawiające się nowe pasmo w zakresie długofalowym można przypisać zjawisku przeniesienia ładunku między cienkimi warstwami molekularnymi porfiryn. Jest to prawdopodobne biorąc pod uwagę fakt, iż porfiryny posiadają 18 elektronów typu π . Dla porfiryny TCPP pasmo Soreta przesuwa się w stronę dłuższych fal o około 17 nm, a pasma Q zmieniają swoje położenie o kilka nm i ich maksima obserwowane są przy 523, 554, 597 i 651 nm. W tym wypadku można stwierdzić, że grupa hydroksylowa powoduje silniejsze oddziaływania pomiędzy molekułami porfiryn, ułatwiając tym samym tworzenie agregatów molekularnych. Natomiast grupa karboksylowa nie wpływa w znaczący sposób na zmiany spektroskopowe i fizykochemiczne układów porfiryńowych.

A



B



Rysunek 42. Widma absorpcji cienkich warstw THPP (czarny), THPP-GO (czerwony) (A) i TCPP (czarny), TCPP-GO (czerwony) (B).

W zakresie podczerwieni pasma związane z drganiami pierścieni porfiryńowych charakteryzują się mniejszą intensywnością, a niektóre z nich całkiem zanikają jak to ma miejsce dla pasm 866 i 980 cm^{-1} dla TCPP (Rys. 43). Obserwuje się także przesunięcia pasm np. pasma odpowiadające drganiom wachlarzowym C-H i N-H i rozciągającym C=C w pierścieniu porfiryńowym 804 i 1465 cm^{-1} dla THPP w cienkich warstwach są obserwowane odpowiednio przy 797 i 1462 cm^{-1} . Także pasma 1403, 1473 i 1505 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym wiązań C-C, C=C i drganiom deformacyjnym/kołyszącym C-H i N-H dla TCPP są przesunięte do 1377, 1421 i 1461 cm^{-1} . To wszystko sugeruje usztywnienie pierścieni porfiryńowych w cienkich warstwach i zmniejszenie swobody drgań wiązań. Natomiast zmiany dotyczące wiązań w grupach hydro i karboksylowych świadczą o braniu przez te grupy czynnego udziału w tworzeniu struktur hybrydowych poprzez tworzenie wiązań kowalencyjnych między podłożem a molekułami porfiryn, jak i samymi porfiryńami tak jak pokazano w pracach [73-75]. I tak np. pasma 1169, 1224 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań C-O-H i C-O-C w warstwach zmieniają swoje położenie do 1175 i 1213 cm^{-1} . Dla THPP pasmo 1263 cm^{-1} związane z rozciąganiem wiązania C-O w podstawniku jest przesunięte w widmie odbicia-absorpcji cienkich warstw (Rys. 43) do pozycji 1232 cm^{-1} . Także kształt i położenie maksimów zmienia się dla pasm 1605 i 1691 cm^{-1} , odpowiadającym drganiom rozciągającym wiązań C=C i C=O w podstawnikach TCPP.

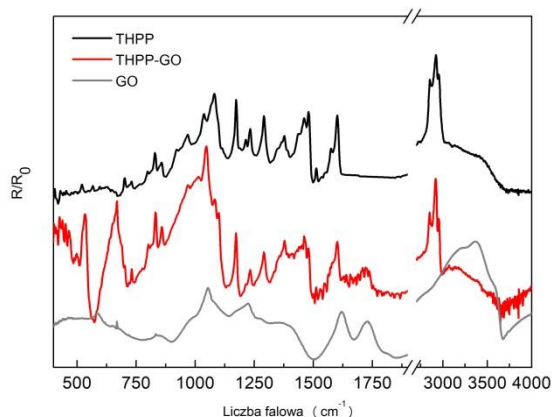
Jeszcze silniejsze zmiany obserwowane były dla układów hybrydowych z GO, szczególnie dla kompleksu z porfiryńą THPP (Rys.42, 43). Pasma Soreta ulegało dalszemu przesunięciu w stronę dłuższych fal i maksima obserwowano przy 429, 470 i 500 nm. Ponadto poszerzało się ono do tego stopnia, że pasma Q przestawały być widoczne. Również dla tego układu pojawiała się nowe pasmo z maksimum przy 790 nm, które podobnie jak

pasmo 742 nm dla struktur cienkowarstwowych porfiryn jest związane z oddziaływaniem między porfiryńą i GO. Pasma 790 nm charakteryzuje się większą intensywnością niż analogiczne pasmo dla cienkich warstw porfiryńowych. Tym samym widoczny jest silny wpływ struktur tlenku grafenu na właściwości spektralne układów porfiryn z GO, co potwierdza tworzenie się kompleksu. Ze względów energetycznych oddziaływanie porfiryny z GO w takiej hybrydzie może być bardziej wydajne. Stąd zmiany w zarejestrowanych widmach absorpcyjnych, które są szczególnie widoczne w zakresie pasm Soreta i nowego pasma w zakresie 800 nm.

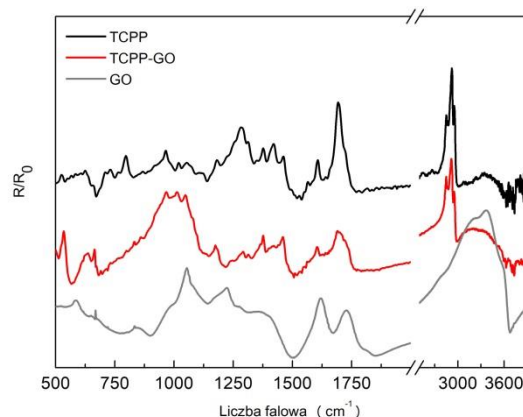
Natomiast widmo kompleksu GO z TCPP nie ulegało prawie żadnym zmianom, obserwowane były tylko minimalne przesunięcia pasm, których maksima przypadały przy 437, 525, 556, 600 i 653 nm. Tym samym można wnioskować, że między porfiryńą TCPP i GO w cienkich warstwach nie dochodzi do oddziaływań, jakie obserwuje się dla układu hybrydowego z porfiryńą THPP. Może to sugerować otrzymanie słabo związanego kompleksu.

Widma odbicia-absorpcji zarejestrowane w podczerwieni dla układów hybrydowych (Rys.43) również silnie się zmieniały. Można było zaobserwować duże zmiany w obszarze widmowym $1100-1600\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznym dla drgań związanych z wiązaniami w grupach hydro- i karboksylowych. Także w niższych częstotliwościach widoczne były zmiany dotyczące pasm związanych z drganiami wiązań w grupach aryłowych. Dla pasm związanych z drganiami pierścienia porfiryńowego obserwowano zmiany intensywności i położenia, np. dla THPP-GO dotyczyły one pasm $829, 970, \text{ czy } 1481\text{ cm}^{-1}$, które w widmach hybrydy rozmieszczone były przy $830, 967\text{ i } 1462\text{ cm}^{-1}$. Dla obu kompleksów bardzo ważne są zmiany w zakresie pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań C-H i O-H. Natomiast zmiany dla THPP-GO w zakresie około 3500 cm^{-1} wskazują na modyfikację w obrębie liczby wiązań OH i ich charakteru, a także na tworzenia struktur hybrydowych z udziałem grup hydroksylowych.

A



B



Rysunek 43. Widma odbicia-absorpcji w zakresie podczerwieni dla warstw na złocie THPP (czarny), THPP-GO (czerwony) (A) i TCPP (czarny), TCPP-GO (czerwony) (B), wraz z widmem dla GO (szary).

W odniesieniu do widm absorpcji w podczerwieni czystego GO pasmo 1724 cm^{-1} związane z drganiem rozciągającym wiązań C=O w cienkich warstwach kompozytu z THPP przesuwało do 1718 cm^{-1} . Trudno jednoznacznie jednak stwierdzić, czy obserwowane dla GO pasmo 1380 cm^{-1} , związane z drganiami wiązań C-O-C zanika, co jest interpretowane jako tworzenie się nowych wiązań kowalencyjnych z sąsiednimi strukturami, w naszym przypadku porfiryńami.

Grupy hydro i karboksylowe mają także duży wpływ na orientację molekuł porfiryn na podłożu stałym (Tab. 12). Pierścień porfiryny THPP jest zorientowany pod kątem około 50° do normalnej do podłoża, natomiast porfiryny TCPP „leży” bardziej płasko na

powierzchni. Współczynnik F obliczony dla ww. struktur przyjmujący wartości około 0,5 wskazuje na to, że molekuly nie preferują żadnego z kierunków, ani osi X ani Y . Należy też zauważyć, że w kompleksach z GO orientacja pierścieni porfirynowych, zostaje zaburzona w związku z oddziaływaniem molekuł porfirynowych z GO, a także jego niejednorodną strukturą, na której osadzone zostają porfiryny. Średni kąt nachylenia pierścienia porfirynowego do normalnej dla kompleksu GO z TCPP zmniejsza się o około 8° i wynosi 48° . Natomiast dla układu z porfiryką THPP nie obserwuje się większych odstępstw, co sugeruje, że struktury te są bardziej stabilne, być może dzięki silniejszemu oddziaływaniu między samymi porfirykami.

Tabela 12 Parametry liniowego dichroizmu dla porfiryn THPP, TCPP i układów THPP-GO i TCPP-GO obliczone dla maksima pasma $\lambda = 430$ nm, $\Delta\alpha = \pm 1^\circ$, $\Delta D_\alpha = \pm 0,01$, $\Delta F = \pm 0,02$.

Próbka	α	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$\theta [^\circ]$	$\phi [^\circ]$	$\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$	F
THPP	30	0,45	48	44	0,28	0,51
	50	0,42	50	44	0,30	0,51
THPP-GO	30	0,42	50	45	0,29	0,50
	50	0,58	41	45	0,21	0,51
TCPP	30	0,16	66	37	0,54	0,64
	50	0,31	56	33	0,48	0,70
TCPP-GO	30	0,88	21	35	0,08	0,67
	50	0,44	48	43	0,30	0,53

Badania wykonane w świetle spolaryzowanym w podczerwieni będące spójne z wynikami z zakresu widzialnego bardziej szczegółowo pokazują orientacje poszczególnych wiązań (Tab.13). Dla cienkich warstw porfiryny THPP kąt θ dla drgań wiązań C-C i C=C przyjmuje wartości od 37 - 45° . Stąd można przyjmować, że pierścień porfirynowy również będzie przyjmował takie orientacje. Natomiast dla pasm odpowiadającym drganiom rozciągającym C-N kąt θ zmniejszał się i wynosił około 30° . Nie jest to zadziwiające, gdyż wiązania C-N leżą w innej płaszczyźnie w porównaniu do wiązań C-C i C=C. Jeśli natomiast spojrzeć na wyniki dla TCPP to widać, że wartość kąta θ dla wiązań C=C jest większa i wynosi około 50° . Również dla wiązań C-N mamy wzrost wartości kąta nachylenia do normalnej o około 10° . Nachylenia wiązań C=O występujących w podstawnikach TCPP natomiast są rzędu około 40° . Mimo, że wartości te nie są jednakowe z tymi otrzymanymi z wyników w zakresie światła widzialnego, nie można bowiem jednoznacznie porównywać orientacji drgań wiązań z kierunkiem momentów przejść elektronowych, to potwierdzają one, że porfiryka TCPP zorientowana jest bardziej „płasko” na powierzchni podłoża. Można też stwierdzić, że kąt jaki tworzą pierścienie porfirynowe i podstawniki różnią się między sobą i zależą od rodzaju dołączonych grup, w tym przypadku grupy hydro- i karboksylowej. W układach hybrydowych z GO widoczne jest z kolei zwiększanie wartości kąta nachylenia do normalnej, co świadczy o wpływie GO na orientację molekuł porfirynowych, a co za tym idzie na zmianę oddziaływań w takich strukturach.

Przeprowadzone do tej pory badania spektroskopowe pokazały, że układ THPP-GO odznacza się silniejszymi oddziaływaniami między porfiryką i GO, a proces przeniesienia ładunku jest wydajniejszy. Dla struktury tej także obserwowany jest wzrost liczby zdelokalizowanych elektronów wskazujący na interakcję π - π stacking struktur π elektronowych z GO.

Tabela 13. Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w porfirynach THPP, TCPP i układach THPP-GO i TCPP-GO na podłożu złotym oszacowane dla wybranych pasm, s – rozciągające.

Próbka	ν [cm ⁻¹]	Przyporządkowanie pasm	θ [°]
THPP	1378	C-N s	29
	1461	C-C s	37
	1601	C=C s	39
THPP-GO	1378	C-N s	39
	1461	C-C s	42
	1601	C=C s	45
TCPP	1374	C-N s	38
	1605	C=C s	50
	1691	C=O s	41
TCPP-GO	1374	C-N s	37
	1605	C=C s	45
	1691	C=O s	49

4 Podsumowanie

Uzyskanie wyżej opisanych wyników składających się na osiągnięcie naukowe, dotyczących właściwości spektroskopowych i fotoelektrochemicznych struktur węglowych, modyfikowanych chromoforami organicznymi było możliwe dzięki zastosowaniu interdyscyplinarnego podejścia z użyciem komplementarnych metod badawczych. Przeprowadzone badania dostarczyły kompletu wyników na podstawie którego możliwe było dokonanie bardzo dokładnej charakterystyki właściwości fotoelektrochemicznych wybranych układów donorowo-akceptorowych. Określono podstawowe parametry spektralne takie jak: położenie maksimum pasm absorpcji i fluorescencji, molowy współczynnik absorpcji, wydajność kwantową fluorescencji, czasy życia fluorescencji. Określono również podstawowe parametry struktury pasmowej tworząc diagramy energetyczne pozwalające na zobrazowanie transferu ładunku w niniejszych strukturach. Określono właściwości fotoelektryczne (m.in. szerokość przerwy energetycznej, wydajność generowania fotoprądu) badanych układów.

Zebrane dane umożliwiły określenie czynników wpływających na procesy przeniesienia ładunku i scharakteryzowanie mechanizmów predystynujących określone materiały do zastosowań praktycznych, w tym efektu przełączania fotoprądu.

Przeprowadzone pomiary absorpcji i odbicia-absorpcji w zakresie widzialnym i podczerwieni w świetle spolaryzowanym, pozwoliły określić orientację molekuł na powierzchni stałej w cienkich warstwach molekularnych. To z kolei pozwoliło zrozumieć procesy zachodzące na granicy faz i określić charakterystykę oddziaływań między układem molekularnym a podłożem stałym, co jest istotne ze względów przeniesienia ładunku w układach cienkowarstwowych. Dzięki temu poznany również został mechanizm transferu elektronu nie tylko między układem a podłożem, ale przede wszystkim między częścią donorową i akceptorową poszczególnych supramolekularnych struktur.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne DFT pozwoliły na wyznaczenie obsadzenia elektronowego poszczególnych orbitali molekularnych w stanie podstawowym i wzbudzonym, które pokazały iż dla większości układów dla orbitala HOMO cała gęstość elektronowa zlokalizowana jest na części związanej z chromoforem, natomiast dla orbitala LUMO na strukturze węglowej.

Dzięki tym badaniom określona została przydatność badanych materiałów przy konstruowaniu elementów optoelektronicznych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej zaliczam:

- wyselekcjonowanie układów supramolekularnych o najbardziej optymalnych właściwościach spektroskopowych i fotoelektrochemicznych, (nP-nC₆₀, nT-C₆₀ i THPP-GO), do konstrukcji elementów optoelektronicznych i stworzenie w oparciu o nie elementów elektronicznych takich jak demultiplekser.
- pokazanie, że wygaszanie fluorescencji, wynoszące nawet 90% (THPP-GO), w modyfikowanych strukturach węglowych jest wynikiem tworzenia się niefluorescencyjnego kompleksu z przeniesieniem ładunku od modyfikatora do części fulerenu lub tlenku grafenu. Wyklucza się natomiast Försterowski transfer elektronu i mechanizm Dexter, gdyż nie obserwuje się ani przekrywania pasm absorpcyjnych i emisyjnych, ani nie istnieje wiązanie kowalencyjne, które zapewniałoby podstawę do wymiany elektronów. Tym samym wyklucza się w tych strukturach transfer energii
- pokazanie, że dla struktur o największym potencjale i możliwościach aplikacyjnych (nP-nC₆₀, 3T-C₆₀ i THPP-GO) rozkład gęstości elektronowej na orbitalu HOMO zlokalizowany jest na części modyfikatora a LUMO na strukturze węglowej, co wpływa na łatwość przeniesienia ładunku, a to przekłada się na wartość generowanego fotoprądu przez dany układ.
- określenie tendencji zmniejszania się przerwy energetycznej pomiędzy poziomami HOMO i LUMO w układach hybrydowych w porównaniu ze strukturami węglowymi jak i modyfikatorami. Największe różnice wykazano dla układu THPP-GO, dla którego przerwa energetyczna między orbitalami HOMO i LUMO wynosiła 0,33 eV.
- wykazanie, że wraz ze wzrostem liczby pierścieni tiofenowych zmniejsza się przerwa energetyczna między poziomami HOMO i LUMO, a wartości energii poziomu HOMO, energii Fermiego i pracy wyjścia rosną. Różnice w położeniach poziomów HOMO i poziomów Fermiego są wywołane obecnością dodatkowego potencjału elektrostatycznego wynikającego ze wzrostu liczby zdelokalizowanych elektronów π .
- pokazanie, że najbardziej wydajne układy hybrydowe pod względem generowanego fotoprądu to systemy 2P-2C₆₀, 3T-C₆₀
- pokazanie po raz pierwszy efektu przełączania fotoprądu (PEPS) dla struktur nP-nC₆₀, nT-C₆₀, co otwiera drogę do użycia tych struktur jako demultipleksery sterowanych zmianą potencjału
- pokazano również przewagę układów 2P-2C₆₀ i 3T-C₆₀ nad strukturami opartymi na półprzewodnikach szerokopasmowych wynikającą z szybszego uzyskiwania stanu równowagi na fotoelektrodach podczas impulsowego oświetlania powierzchni (po czasie rzędu kilkunastu sekund), co jest wynikiem braku istnienia prądu Faraday'a i mniejszą powierzchnią fotoelektrod. To z kolei umożliwia budowę optoelektronicznych urządzeń przełączających pracujących w zakresie wyższych częstotliwości niż urządzenia oparte na TiO₂.
- wykazanie, że obecność struktur nT-C₆₀ dla których przełączenie fotoprądu następuje w zakresie od -0,25 do 0,1 V i jest znacznie wyższe niż dla czystego CdS, który wynosi ok.

-0,6 V zapobiega z jednej strony zniszczeniu elektrody, a z drugiej daje nowe możliwości wykorzystania tych układów do konstrukcji chociażby przełączników molekularnych.

- wykazanie, że orientacja molekuł modyfikatora silnie wpływa na właściwości fotoelektrochemiczne struktur hybrydowych i najbardziej optymalna jest gdy kąt nachylenia płaszczyzny molekuly modyfikatora jest powyżej 45° . Wówczas przeniesienie ładunku jak i oddziaływanie π - π stacking wydają się być najsilniejsze. Tak jest dla struktur nP-nC₆₀, 3T-C₆₀ i THPP-GO, które charakteryzują się między innymi efektem PEPS
- pokazano wpływ modyfikatora na właściwości magnetyczne struktur węglowych, najwyraźniej widać go dla struktur tlenku grafenu, gdzie przyłączenie porfiryny THPP powoduje zwiększenie podatności spinowej i dziesięciokrotny wzrost liczby elektronów zdelokalizowanych, co również jest potwierdzeniem oddziaływań π - π stacking.
- wytworzenie po raz pierwszy struktur supramolekularnych porfiryna-tlenek grafenu na drodze prostej metody sonikacji

Reasumując, badania przeprowadzone z wykorzystaniem wielu komplementarnych metod doświadczalnych oraz obliczeń mechaniczno-kwantowych dla struktur materiałów węglowych modyfikowanych chromoforami organicznymi, pozwoliły określić wpływ modyfikatora na właściwości spektroskopowe i fotoelektrochemiczne układów hybrydowych. Odkryto w badanych materiałach efekt przełączania fotoprądu sterowany światłem i potencjałem. Dzięki prowadzonym pracom udało się wytworzyć struktury, które mogą posłużyć do budowy prostych elementów elektronicznych takich jak diody, fotodiody, tranzystory i memrystory, a także bardziej zaawansowane elementy, takie jak demultipleksery oraz bramki i układy logiczne.

Perspektywy zastosowań badanych materiałów i stworzone wstępne prototypowe, laboratoryjne układy i elementy elektroniczne w oparciu o badane struktury hybrydowe stają się siłą napędową do dalszych eksploracji tego typu materiałów. Pierwsze sukcesy w przeprowadzonych z powodzeniem syntez układów porfiryna-tlenek grafenu i ich superkondensatorowe właściwości popychają do dalszych prac mających na celu stworzenie jeszcze wydajniejszych i o szerszym spektrum zastosowań struktur opartych na materiałach węglowych, takich jak tlenek grafenu czy zredukowany tlenek grafenu. Dlatego mimo tak wielu informacji uzyskanych dzięki przeprowadzonym badaniom i tak pełnej charakterystyce spektroskopowej i fotoelektrochemicznej materiały tego typu mogą wciąż jeszcze zaskakiwać swoimi możliwościami zastosowań. Stąd nieodparta chęć stworzenia struktur, które są alternatywą dla tradycyjnych, nieorganicznych elementów optoelektronicznych popycha do dalszych syntez i badań nad tą klasą materiałów.

Podziękowania

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność za okazane wsparcie merytoryczne i życzliwość doświadczaną w trakcie mojej pracy naukowej Panu profesorowi dr hab. Romanowi Świetlikowi.

Dziękuję moim koleżankom i kolegom z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, za pomoc, koleżeństwo oraz miłą atmosferę pracy.

Dziękuję profesorowi Konradowi Szaciłowskiemu z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, za trudne wyzwania w pracy naukowej oraz wsparcie na różnych płaszczyznach okazane podczas mojego stażu naukowego.

5 Literatura

- [1] D.K. Schwartz, Langmuir-Blodgett film structure, *Surface Science Reports* 27(7-8) (1997) 245-334.
- [2] M. Yoneyama, M. Sugi, M. Saito, K. Ikegami, S.-i. Kuroda, S. Iizima, Photoelectric properties of copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett film, *Japanese journal of applied physics* 25(7R) (1986) 961.
- [3] R. Arnold, A. Terfort, C. Wöll, Determination of molecular orientation in self-assembled monolayers using IR absorption intensities: the importance of grinding effects, *Langmuir* 17(16) (2001) 4980-4989.
- [4] E.W. Thulstrup, J. Michl, J. Eggers, Polarization spectra in stretched polymer sheets. II. Separation of π - π^* absorption of symmetrical molecules into components, *The Journal of Physical Chemistry* 74(22) (1970) 3868-3878.
- [5] L.B.Å. Johansson, Order parameters of fluorophores in ground and excited states. Probe molecules in a lyotropic liquid crystal, *Chemical Physics Letters* 118(5) (1985) 516-521.
- [6] D. Wróbel, K. Lewandowska, Covalent dyads of porphyrin–fullerene and perylene–fullerene for organic photovoltaics: Spectroscopic and photocurrent studies, *Optical Materials* 33(9) (2011) 1424-1428.
- [7] H. Manikowski, D. Wróbel, K. Lewandowska, A. Graja, Charge transfer in PDI-derived systems studied with light-induced electron spin resonance, *Synthetic metals* 157(8-9) (2007) 363-367.
- [8] L.P. S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, P. Hudhomme, *C. R. Chemie*, 9 (2006) 240.
- [9] A. Łapiński, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, Spectral investigations of selected C60-organic chromophore-linked systems, *Journal of molecular structure* 792 (2006) 2-8.
- [10] A. Łapiński, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, H. Imahori, Supramolecular porphyrin/fullerene interactions studied by spectral methods, *Chemical physics* 305(1-3) (2004) 277-284.
- [11] J. Ferguson, Absorption and emission spectra of the perylene dimer, *The Journal of Chemical Physics* 44(7) (1966) 2677-2683.
- [12] A. Vitukhnovsky, M. Sluch, J. Warren, M. Petty, The fluorescence of perylene-doped langmuir–blodgett films, *Chemical Physics Letters* 173(5-6) (1990) 425-429.
- [13] A.G. Vitukhnovsky, M.I. Sluch, J.G. Warren, M.C. Petty, Observation of perylene excimers in Langmuir–Blodgett films, *Chemical Physics Letters* 184(1) (1991) 235-238.
- [14] A. Graja, K. Lewandowska, B. Laskowska, A. Łapiński, D. Wróbel, Vibrational properties of thin films and solid state of perylenediimide–fullerene dyads, *Chemical Physics* 352(1-3) (2008) 339-344.
- [15] A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster, Biological applications of fullerenes, *Bioorganic & medicinal chemistry* 4(6) (1996) 767-779.
- [16] N. Wang, Y. Li, X. He, H. Gan, Y. Li, C. Huang, X. Xu, J. Xiao, S. Wang, H. Liu, Synthesis and characterization of a novel electrical and optical-active triads containing fullerene and perylenebisimide units, *Tetrahedron* 62(6) (2006) 1216-1222.
- [17] M. Kasha, H. Rawls, M.A. El-Bayoumi, The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure and Applied Chemistry* 11(3-4) (1965) 371-392.
- [18] H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, Linkage and solvent dependence of photoinduced electron transfer in zincporphyrin-C60 dyads, *Journal of the American Chemical Society* 118(47) (1996) 11771-11782.
- [19] D. Wróbel, A. Graja, Modification of electronic structure in supramolecular fullerene–porphyrin systems studied by fluorescence, photoacoustic and photothermal spectroscopy, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 183(1-2) (2006) 79-88.

- [20] N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, H. Imahori, S. Fukuzumi, Ultrafast Photodynamics of Exciplex formation and Photoinduced electron transfer in porphyrin– fullerene dyads linked at close proximity, *The Journal of Physical Chemistry A* 107(42) (2003) 8834-8844.
- [21] P.M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, The unusual electron spin resonance of fullerene C60 anion radical, *J. Am. Chem. Soc.* 113(7) (1991) 2780-2781.
- [22] M.M. Khaled, R.T. Carlin, P.C. Trulove, G.R. Eaton, S.S. Eaton, Electrochemical generation and electron paramagnetic resonance studies of C60-, C602-, and C603, *Journal of the American Chemical Society* 116(8) (1994) 3465-3474.
- [23] J. Fajer, D. Borg, A. Forman, A. Adker, V. Varadi, Cation radicals of tetraalkylporphyrins, *Journal of the American Chemical Society* 96(4) (1974) 1238-1239.
- [24] J.H. vander Waals, W.G. van Dorp, T.J. Schaafsma, 5 - Electron Spin Resonance of Porphyrin Excited States, in: D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press 1979, pp. 257-312.
- [25] D. Wróbel, A. Graja, H. Manikowski, K. Lewandowska, Charge transfer in fullerene–porphyrin-derived dyads studied with light-induced electron spin resonance, *Chemical physics* 336(2-3) (2007) 165-170.
- [26] M. Tanatar, A. Graja, D. Zhu, Y. Li, Spectral investigation of a [60] fulleropyrrolidine, *Synthetic metals* 94(1) (1998) 83-86.
- [27] W.A. Oertling, A. Salehi, Y.C. Chung, G.E. Leroi, C.K. Chang, G.T. Babcock, Vibrational, electronic, and structural properties of cobalt, copper, and zinc octaethylporphyrin. pi. cation radicals, *Journal of Physical Chemistry* 91(23) (1987) 5887-5898.
- [28] K. Itoh, K. Nakahasi, H. Toeda, Infrared spectra of pi.-cation radicals of magnesium, zinc, and cobalt octaethylporphyrins, *The Journal of Physical Chemistry* 92(6) (1988) 1464-1468.
- [29] X.Y. Li, M.Z. Zgierski, Porphine force field: in-plane normal modes of free-base porphine; comparison with metalloporphines and structural implications, *The Journal of Physical Chemistry* 95(11) (1991) 4268-4287.
- [30] L.L. Gladkov, K.N. Solov'ev, Interpretation of the vibrational spectra of isomers of metalocomplexes of etioporphyrin, *Journal of Applied Spectroscopy* 64 (1986) 64.
- [31] R.E. Stanton, M.D. Newton, Normal vibrational modes of buckminsterfullerene, *The Journal of Physical Chemistry* 92(8) (1988) 2141-2145.
- [32] I. Yamazaki, S. Akimoto, T. Yamazaki, A. Osuka, Ultrafast Energy Relaxation and Excitation Delocalization in Excited States of Zinc Porphyrin Dimers and Trimer, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics* 95(1) (1999) 105-120.
- [33] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, D.K. Luttrull, J.M. DeGraziano, N.J. Boldt, M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, Tetraarylporphyrins in mixed Langmuir-Blodgett films: steady-state and time-resolved fluorescence studies, *Langmuir* 7(7) (1991) 1483-1490.
- [34] P.D. Boyd, M.C. Hodgson, C.E. Rickard, A.G. Oliver, L. Chaker, P.J. Brothers, R.D. Bolskar, F.S. Tham, C.A. Reed, Selective Supramolecular Porphyrin/Fullerene Interactions 1, *Journal of the American Chemical Society* 121(45) (1999) 10487-10495.
- [35] K. Lewandowska, A. Bogucki, D. Wróbel, A. Graja, IR reflection–absorption spectroscopic study of Langmuir–Blodgett films of selected porphyrins and their dyads to fullerene on gold substrates, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188(1) (2007) 12-18.
- [36] K. Takahashi, S. Hase, T. Komura, H. Imanaga, O. Ohno, The fluorescence properties of (2-nitro-5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinato) zinc, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 65(6) (1992) 1475-1481.

- [37] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, Redox Properties of Organofullerenes, *Journal of the American Chemical Society* 116(4) (1994) 1359-1363.
- [38] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, Luminescence of some metalloporphyrins including the complexes of the IIIb metal group, *The Journal of chemical physics* 82(4) (1985) 1779-1787.
- [39] J.W. Arbogast, C.S. Foote, M. Kao, Electron transfer to triplet fullerene C60, *Journal of the American Chemical Society* 114(6) (1992) 2277-2279.
- [40] F. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, Photoelectrochemical properties of metalloporphyrins, *Nature* 284(5751) (1980) 40.
- [41] H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano, Nanostructured artificial photosynthesis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4(1) (2003) 51-83.
- [42] F. D'Souza, O. Ito, Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding to zinc porphyrins and zinc phthalocyanines, *Coordination chemistry reviews* 249(13-14) (2005) 1410-1422.
- [43] K. Takahashi, K. Etoh, Y. Tsuda, T. Yamaguchi, T. Komura, S. Ito, K. Murata, Photoinduced electron transfer from porphyrin to C60 in a C60|porphyrin double-layer photoelectrochemical cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 426(1-2) (1997) 85-90.
- [44] H. Imahori, Porphyrin–fullerene linked systems as artificial photosynthetic mimics, *Organic & biomolecular chemistry* 2(10) (2004) 1425-1433.
- [45] M. Hebda, G. Stochel, K. Szaciłowski, W. Macyk, Optoelectronic switches based on wide band gap semiconductors, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(31) (2006) 15275-15283.
- [46] K. Szaciłowski, W. Macyk, M. Hebda, G. Stochel, Redox-controlled photosensitization of nanocrystalline titanium dioxide, *ChemPhysChem* 7(11) (2006) 2384-2391.
- [47] K. Szaciłowski, W. Macyk, Working prototype of an optoelectronic XOR/OR/YES reconfigurable logic device based on nanocrystalline semiconductors, *Solid-state electronics* 50(9-10) (2006) 1649-1655.
- [48] K. Szaciłowski, W. Macyk, G. Stochel, Light-driven OR and XOR programmable chemical logic gates, *Journal of the American Chemical Society* 128(14) (2006) 4550-4551.
- [49] L.F. Furtado, A.D. Alexiou, L. Gonçalves, H.E. Toma, K. Araki, TiO₂-based light-driven XOR/INH logic gates, *Angewandte Chemie* 118(19) (2006) 3215-3218.
- [50] K. Szaciłowski, W. Macyk, G. Stochel, Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of the TiO₂–Prussian blue nanocomposite, *Journal of Materials Chemistry* 16(47) (2006) 4603-4611.
- [51] W. Macyk, G. Stochel, K. Szaciłowski, Photosensitization and the photocurrent switching effect in nanocrystalline titanium dioxide functionalized with Iron (II) complexes: a comparative study, *Chemistry–A European Journal* 13(20) (2007) 5676-5687.
- [52] S. Gawęda, G. Stochel, K. Szaciłowski, Bioinspired nanodevice based on the folic acid/titanium dioxide system, *Chemistry–An Asian Journal* 2(5) (2007) 580-590.
- [53] F. D'Souza, R. Chitta, K. Ohkubo, M. Tasior, N.K. Subbaiyan, M.E. Zandler, M.K. Rogacki, D.T. Gryko, S. Fukuzumi, Corrole– fullerene dyads: formation of long-lived charge-separated states in nonpolar solvents, *Journal of the American Chemical Society* 130(43) (2008) 14263-14272.
- [54] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2, 1, 3-benzothiadiazole, *Journal of the American Chemical Society* 130(48) (2008) 16144-16145.
- [55] E. Mishina, T. Tamura, H. Sakaguchi, L. Kulyuk, S. Nakabayashi, Photoluminescence studies of oligothiophene self-assembled monolayers at low excitation energy, *The Journal of chemical physics* 120(20) (2004) 9763-9768.

- [56] A.J. Moulé, A. Tsami, T.W. Bünnagel, M. Forster, N.M. Kronenberg, M. Scharber, M. Koppe, M. Morana, C.J. Brabec, K. Meerholz, Two novel cyclopentadithiophene-based alternating copolymers as potential donor components for high-efficiency bulk-heterojunction-type solar cells, *Chemistry of Materials* 20(12) (2008) 4045-4050.
- [57] W.J. Beenken, T. Pullerits, Spectroscopic units in conjugated polymers: a quantum chemically founded concept?, *The Journal of Physical Chemistry B* 108(20) (2004) 6164-6169.
- [58] J. Casado, T. Pappenfus, K. Mann, B. Milian, E. Ortú, P. Viruela, M.R. Delgado, V. Hernandez, J.L. Navarrete, UV-Vis, IR, Raman and theoretical characterization of a novel quinoid oligothiophene molecular material, *Journal of molecular structure* 651 (2003) 665-673.
- [59] P.A. van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, S.C.J. Meskers, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, Photoinduced Energy and Electron Transfer in Fullerene-Oligothiophene-Fullerene Triads, *The Journal of Physical Chemistry A* 104(25) (2000) 5974-5988.
- [60] M.R. Philpott, Y. Kawazoe, Bonding and magnetism in nanosized graphene molecules: Singlet states of zigzag edged hexangulenes $C_{6m}H_{6m}$ ($m = 2, 3, \dots, 10$), *The Journal of chemical physics* 131(21) (2009) 214706.
- [61] I. Olejniczak, New bis-linked tetrathiafulvalenes (TTFs) to [60] fullerene: Spectral investigations, *Polish Journal of Chemistry* 76(1) (2002) 95-102.
- [62] I. Olejniczak, A. Graja, A. Bogucki, M. Golub, P. Hudhomme, A. Gorgues, D. Kreher, M. Cariou, Vibrational and electronic properties of [60] fullerene-tetrathiafulvalenes (TTFs) cyclohexene fused polyads, *Synthetic metals* 126(2-3) (2002) 263-268.
- [63] A. Łapiński, A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, M. Połomska, J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, Vibrational and electronic properties of perylenediimide linked to fullerene and tetrathiafulvalene, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 447(1) (2006) 87/[405]-103/[421].
- [64] A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, D. Bonifazi, F. Diederich, Chromophoric interactions in [60] fullerene-porphyrin dyads investigated by solid-state UV-Vis and IR spectroscopies, *Chemical physics* 300(1-3) (2004) 227-232.
- [65] B. Laskowska, A. Łapiński, A. Graja, P. Hudhomme, Spectral studies of new fullerene-tetrathiafulvalene based system, *Chemical physics* 332(2-3) (2007) 289-297.
- [66] A.B. I. Olejniczak, M. Golub, A. Graja, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, P. Hudhomme, Spectral studies of the bis-linked tetrathiafulvalenes (TTFs) to [60] fullerene, *Fullerene Nanotubes Carbon Nanostruct* 10(2) (2002) 117.
- [67] B. Barszcz, B. Laskowska, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Electronic excitations of the fullerene-thiophene-derived dyads, *Synthetic Metals* 161(3-4) (2011) 229-234.
- [68] A. Schell-Sorokin, F. Mehran, G. Eaton, S. Eaton, A. Viehbeck, T. O'Toole, C. Brown, Electron spin relaxation times of C-60 in solution, *Chemical physics letters* 195(2-3) (1992) 225-232.
- [69] B. Barszcz, B. Laskowska, A. Graja, E.Y. Park, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Vibrational properties of two fullerene-thiophene-based dyads, *Synthetic Metals* 159(23-24) (2009) 2539-2543.
- [70] 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, *Chemical Physics Letters* 479(4-6) (2009) 224-228.
- [71] K. Lewandowska, D. Wróbel, G. Milczarek, Nanolayers of Donor-Acceptor Systems Composed of Fullerene and Chromophore, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 18(4-6) (2010) 462-467.

- [72] Y. Li, Y. Liu, N. Wang, Y. Li, H. Liu, F. Lu, J. Zhuang, D. Zhu, Self-assembled monolayers of C60-perylene-tetracarboxylic diimide-C60 triad on indium tin oxide surface, *Carbon* 43(9) (2005) 1968-1975.
- [73] M.-S. Kang, S.H. Kang, H. Ma, K.-S. Kim, A.K.-Y. Jen, Efficient photocurrent generation through a self-assembled monolayer of C60-mercaptophenylanthrylacetylene, *Journal of power sources* 160(1) (2006) 711-715.
- [74] Y. Ge, Chemical and electronic properties of semiconducting oligomer and thiol monolayer interfaces, University of Massachusetts Lowell 2008.
- [75] D.M. Guldi, R.n.D. Costa, Nanocarbon hybrids: the paradigm of nanoscale self-ordering/self-assembling by means of charge transfer/doping interactions, *The journal of physical chemistry letters* 4(9) (2013) 1489-1501.
- [76] J. Malig, N. Jux, D.M. Guldi, Toward Multifunctional Wet Chemically Functionalized Graphene • Integration of Oligomeric, Molecular, and Particulate Building Blocks that Reveal Photoactivity and Redox Activity, *Accounts of chemical research* 46(1) (2012) 53-64.
- [77] G. Bottari, J.A. Suanzes, O. Trukhina, T. Torres, Phthalocyanine– carbon nanostructure materials assembled through supramolecular interactions, *The journal of physical chemistry letters* 2(8) (2011) 905-913.
- [78] L.R. Milgrom, M.J. Warren, *The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*, (1997).
- [79] S. Mandal, S. Bhattacharyya, V. Borovkov, A. Patra, Photophysical Properties, Self-Assembly Behavior, and Energy Transfer of Porphyrin-Based Functional Nanoparticles, *J. Phys Chem. C* 116(20) (2012) 11401-11407.
- [80] N. Karousis, A.S. Sandanayaka, T. Hasobe, S.P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis, characterization and photophysical properties, *Journal of Materials Chemistry* 21(1) (2011) 109-117.
- [81] J. Shu, Z. Qiu, Q. Wei, J. Zhuang, D. Tang, Cobalt-porphyrin-platinum-functionalized reduced graphene oxide hybrid nanostructures: a novel peroxidase mimetic system for improved electrochemical immunoassay, *Scientific reports* 5 (2015) 15113.
- [82] E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla, Electrochemical and quantum chemical investigation of some azine and thiazine dyes as potential corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(39) (2012) 12940-12958.
- [83] M.M. Kabanda, S.K. Shukla, A.K. Singh, L.C. Murulana, E.E. Ebenso, Electrochemical and quantum chemical studies on calmagite and fast sulphone black F dyes as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric medium, *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (2012) 8813-8831.
- [84] M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Density functional theory and quantitative structure-activity relationship studies of some quinoxaline derivatives as potential corrosion inhibitors for copper in acidic medium, *Int J Electrochem Sci* 7(9) (2012) 8713-8733.
- [85] M.B.M. Krishna, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, D.N. Rao, Synthesis and structural, spectroscopic and nonlinear optical measurements of graphene oxide and its composites with metal and metal free porphyrins, *Journal of Materials Chemistry* 22(7) (2012) 3059-3068.
- [86] Y.-G. Zhou, J.-J. Chen, F.-b. Wang, Z.-H. Sheng, X.-H. Xia, A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells, *Chem. Commun.* 46(32) (2010) 5951-5953.
- [87] W. Yuan, Y. Gu, L. Li, Green synthesis of graphene/Pt nanocomposites with vitamin C, *J. Chem. Eng. Chin. Univ* 28 (2014) 258-263.
- [88] J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D.V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J.M. Tour, Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, *Journal of the American Chemical Society* 130(48) (2008) 16201-16206.

- [89] A. Panich, A. Shames, N. Sergeev, Paramagnetic impurities in graphene oxide, *Applied Magnetic Resonance* 44(1-2) (2013) 107-116.
- [90] Ł. Majchrzycki, M. Augustyniak-Jabłokow, R. Strzelczyk, M. Maćkowiak, Magnetic Centres in Functionalized Graphene, *Acta Physica Polonica, A*. 127(2) (2015).
- [91] M. Oszejca, P. Kwolek, J. Mech, K. Szaciłowski, Substituted polyacenes as prospective modifiers of TiO₂ surface, *Current Physical Chemistry* 1(3) (2011) 242-260.
- [92] P. Kwolek, M. Oszejca, K. Szaciłowski, Catecholate and 2, 3-acenediolate complexes of d⁰ ions as prospective materials for molecular electronics and spintronics, *Coordination Chemistry Reviews* 256(15-16) (2012) 1706-1731.
- [93] H.V.R. Maraka, R.M. Al-Shammari, N. Al-Attar, S.G. Lopez, T.E. Keyes, J.H. Rice, Graphene oxide intercalation into self-assembled porphyrin J-aggregates, *Materials Research Express* 1(4) (2014) 045038.

K. Lewandowska