

**Wojciech BARTKOWIAK^a, Petr TOMAN^b, Juliusz SWORAKOWSKI^a,
Stanislav NEŠPŮREK^b i Robert ZALEŚNY^a**

^a*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

^b*Instytut Chemii Makromolekularnej, Akademia Nauk Republiki Czeskiej, pl. Heyrovský'ego 2, 162 06 Praga 6*

Dipolowe pułapki nośników ładunku w polimerach. Badania kwantowo-chemiczne

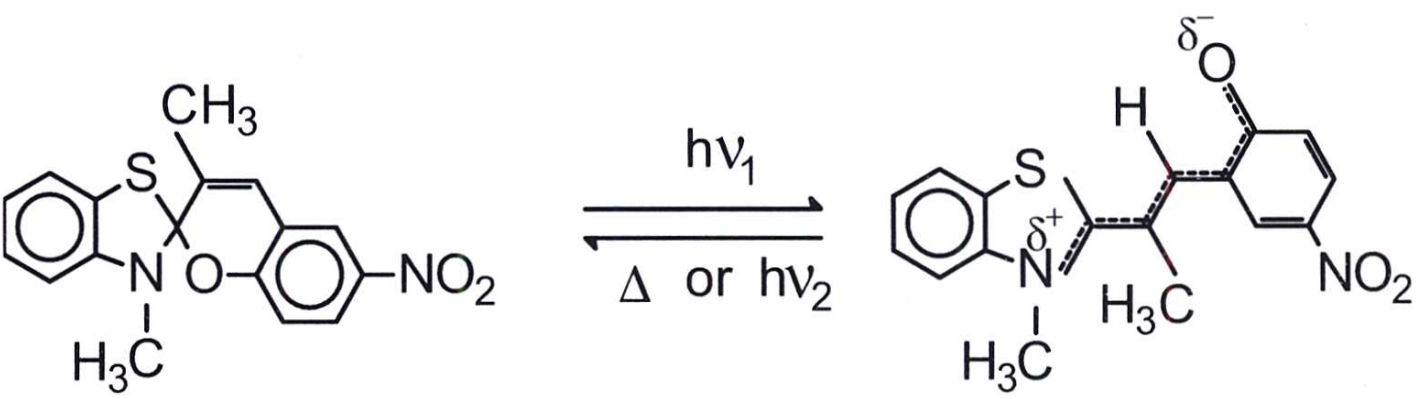
Wprowadzenie

Konstruowanie molekularnych urządzeń elektronicznych wymaga dobrego poznania właściwości fizykochemicznych materiałów molekularnych służących do ich budowy. Przykładem takiego urządzenia jest przełącznik molekularny, którego zasada działania opiera się na generowaniu pułapek nośników ładunku pod wpływem światła.

W pracy przedstawiono systematyczną analizę warunków tworzenia dipolowych pułapek nośników ładunku w przewodzących łańcuchach polimerowych. Modelowy układ molekularny, w którym ruchliwość nośnika ładunku byłaby modyfikowana przez cząsteczkę o momencie dipolowym zmienianym przez światło został zarysowany w pracach [1–3]. Szczegółowe badania, oparte na obliczeniach kwantowo-chemicznych i analizie danych eksperymentalnych, pokazały, że kontrolowany proces tworzenia pułapek dipolowych może być zrealizowany w oparciu o odwracalną reakcję fotochromową cząsteczki spiropiranu (rys. 1) [4, 5]. Fotochemia tej cząsteczki oparta jest na izomeryzacji walencyjnej, związanej z transformacją wiązania σ na π , której towarzyszy otwarcie pierścienia [6–8]. Jak zostanie pokazane, otwarta metastabilna forma spiropiranu (fotomerocyjanina — MR) charakteryzuje się znacznie większą polarnością i niższą energią jonizacji w stosunku do formy zamkniętej (SP). Właśnie ta okoliczność decyduje o możliwości wykorzystania analizowanego związku w prezentowanym projekcie.

Obliczone, w oparciu o metody chemii kwantowej, parametry molekularne termodynamicznie stabilnej formy SP i metastabilnych form MR zaprezentowano w tabeli 1. Należy podkreślić, że dane literaturowe jak i wyniki prezentowanych tu obliczeń wskazują na istnienie jednej stabilnej formy zamkniętej

SP [8]. W przypadku form MR sytuacja jest bardziej skomplikowana. Fotoindukowana izomeryzacja może prowadzić do powstania szeregu otwartych form MR, by następnie na drodze termicznej lub pod wpływem naświetlania światłem widzialnym powrócić do formy SP [6-8]. Obie formy charakteryzują się odmiennymi widmami absorpcji.



Rys. 1. Schemat fotoindukowanej izomeryzacji cząsteczki spiropiranu

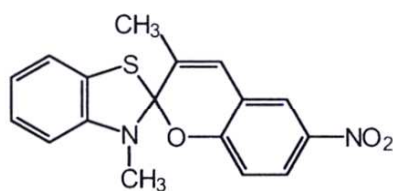
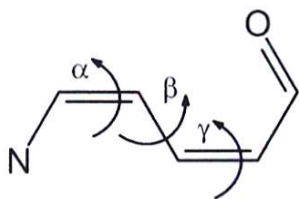
Tabela 1. Obliczone (w fazie gazowej) parametry molekularne termodynamicznie stabilnej formy SP i metastabilnych form MR

		SP	CTT	TTT	CTC	TTC
Geometria: B3LYP	Energia względna ¹ (kJ/mol)	0	76,71	89,75	85,95	101,42
	Moment dipolowy ¹ (D)	5,98	12,00	12,82	11,82	12,96
	Energia jonizacji ² (eV)	8,07	7,32	7,25	7,36	7,32
Geometria: HF	$\alpha(^{\circ})$	137	21	-163	26	-173
	$\beta(^{\circ})$	-3	-178	175	-174	163
	$\gamma(^{\circ})$	-7	-176	176	17	-17
	Energia względna ³ (kJ/mol)	0	128,61	140,89	149,72	157,05
	Moment dipolowy ³ (D)	6,69	12,36	12,96	10,69	11,78
	Energia jonizacji ³ (eV)	8,07	7,32	7,29	7,37	7,42

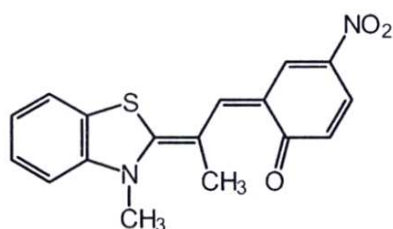
¹ B3LYP/3-21G(d);
² HF/3-21G(d)//B3LYP/3-21G(d);
³ HF/3-21G(d)

Możliwość tworzenia pułapek dipolowych oraz ich charakterystykę, w układzie: nośnik ładunku – przewodzący łańcuch polimerowy – cząsteczka fotochromowa, analizowano w oparciu o wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych. W badaniach wykorzystano standardowe metody chemii kwantowej. Geometrie badanych związków zoptymalizowano na poziomie metody Hartree-Focka (RHF) jak również teorii funkcjonałów gęstości (DFT). W obu przypadkach

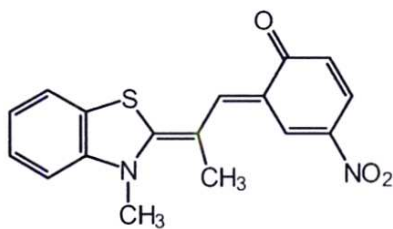
w obliczeniach użyto bazy funkcyjnej 3-21G(d). Wertykalne energie jonizacji badanych układów obliczono w ramach przybliżenia Koopmansa metodą RHF/3-21G(d). Obliczenia wykonano programem GAUSSIAN98 [9]. W niniejszym opracowaniu, z konieczności, przedstawiono bardzo lakoniczny opis uzyskanych rezultatów. Szczegółowa dyskusja szeregu pominiętych tu zagadnień została zaprezentowana w publikacji [4].



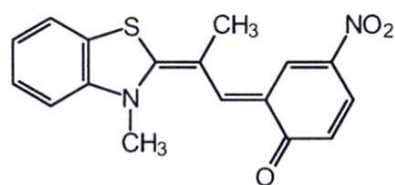
SP



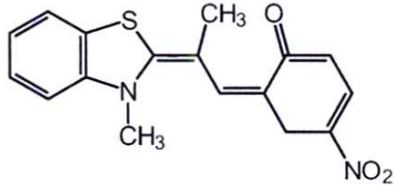
MR-TTC



MR-TTT



MR-CTT



MR-CTC

Pułapki dipolowe i chemiczne

Stosownie do modelu zaproponowanego przez Lyonsa [10, 11], energie pasm nadmiarowych nośników ładunku w doskonałych kryształach molekularnych, mierzone względem poziomu próżni, mogą być wyznaczone w oparciu o energie jonizacji oraz powinowactwa elektronowe cząsteczek, z których składa się kryształ, oraz energię elektrostatycznego oddziaływania nośnika (zlokalizowanego na danej cząsteczce) z sąsiadującymi molekułami. Ta ostatnia wielkość określona jest jako energia polaryzacji (P). Elektrony pułapkowane są na cząsteczkach o lokalnym powinowactwie elektronowym (A_g) większym od

powinowactwa cząsteczek w doskonałym kryształ, dziury na cząsteczkach o lokalnej energii jonizacji (I_g) mniejszej od odpowiedniej wartości w doskonałym kryształ. Zgodnie z opisywanym modelem, głębokość pułapek odpowiednio dla dziur (E_t^h) i elektronów (E_t^e) można oszacować z następujących relacji:

$$E_t^h = I_g^{host} - I_g^{guest}, \quad (1a)$$

$$E_t^e = A_g^{host} - A_g^{guest}. \quad (1b)$$

Lokalne zmiany wartości powinowactw i potencjałów jonizacji mogą być realizowane przez wprowadzenie domieszek obcych cząsteczek. W takim przypadku dochodzi do tworzenia pułapek chemicznych. W sytuacji gdy niepolarny materiał molekularny domieszkowany jest cząsteczkami posiadającymi trwały moment dipolowy (polarnymi), wzajemne oddziaływanie trwałego momentu dipolowego domieszki z nośnikiem ładunku oraz polaryzowalnym otoczeniem prowadzić mogą do tworzenia pułapek dipolowych [12, 13]. W tym przypadku pułapkowanie nośnika ładunku jest efektem czysto elektrostatycznym. Obecność polarnej domieszki w niepolarnym kryształ powoduje utworzenie pułapki dla elektronów i dziur na sąsiednich cząsteczkach, nawet jeżeli cząsteczka domieszki sama nie tworzy pułapki chemicznej. Głębokość pułapki dipolowej można oszacować jako różnicę między energiami polaryzacji dla doskonałego (niepolarnego) kryształu i kryształu lokalnie domieszkowanego polarnymi cząsteczkami:

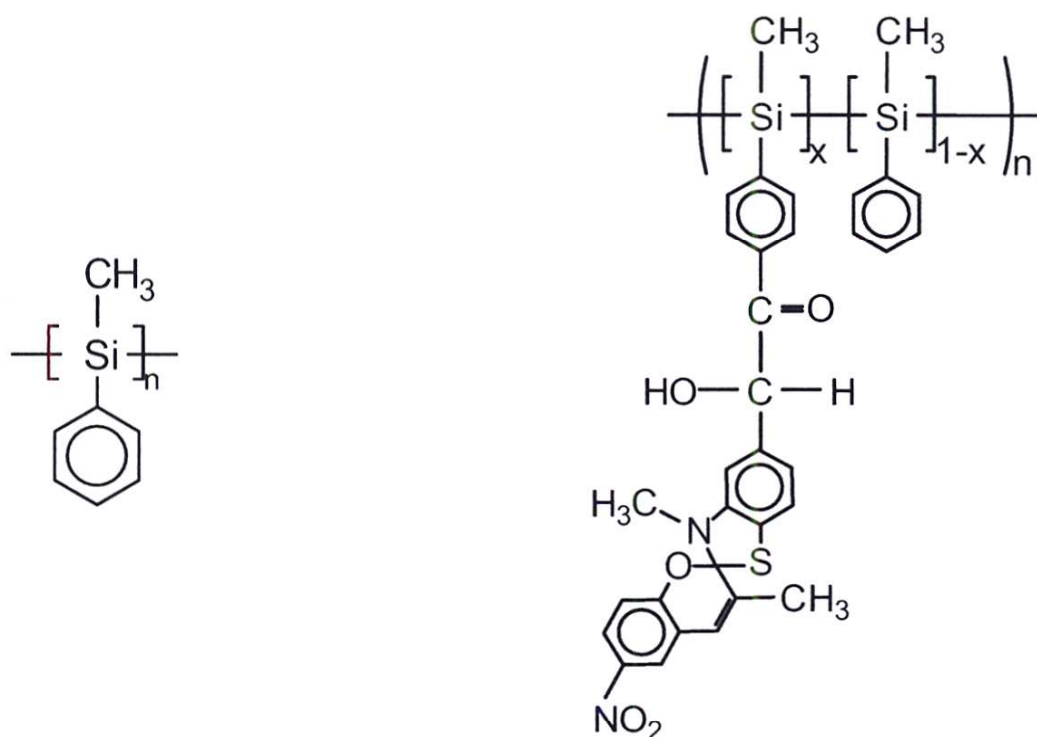
$$E_t \approx |P^{local}| - |P^{perfect}|. \quad (2)$$

Obliczenia dla modelowych kryształów pokazały, że parametry charakteryzujące pułapki dipolowe (głębokość oraz przekrój czynny) silnie zależą od następujących czynników [14, 15]:

- momentu dipolowego domieszki;
- wzajemnej orientacji układu dipoli;
- koncentracji polarnych cząsteczek.

Oszacowana głębokość pułapek dipolowych w obecności silnie polarnych cząsteczek ($\sim 10D$) przekracza wartość 0,4 eV.

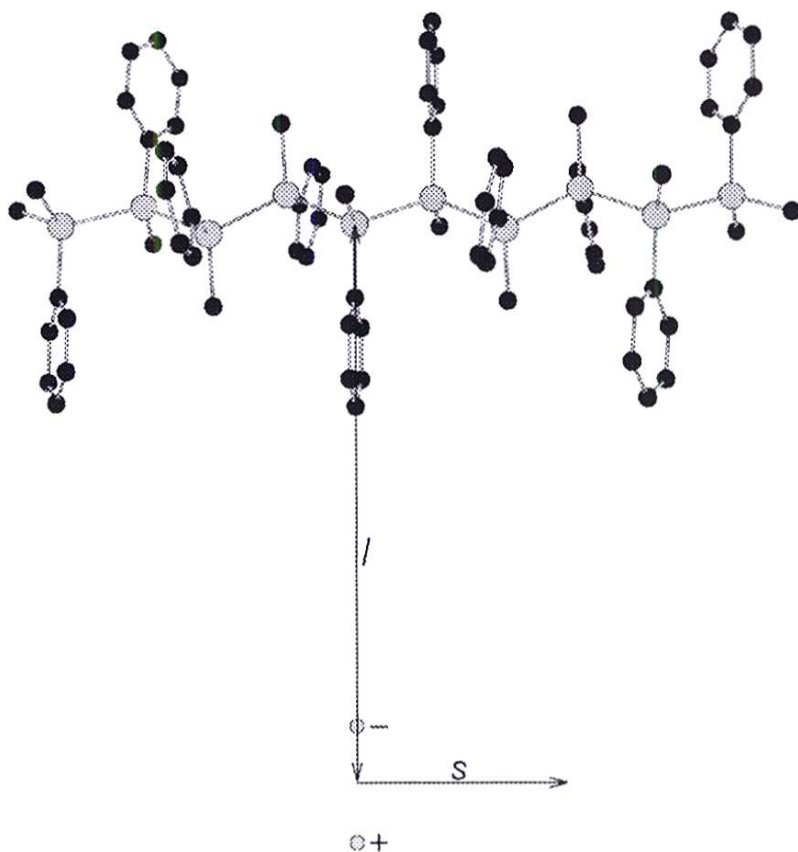
Założenia powyższego modelu stanowią podstawę konstrukcji materiału polimerowego, w którym fotochromowa cząsteczka mogłaby (w sposób kontrolowany) modyfikować ruchliwość nośników ładunku. Strukturę chemiczną analizowanego układu zaprezentowano na rys. 2. Zasadniczym elementem materiału jest fotoprzewodzący σ -skoniugowany łańcuch polimerowy (poli[metylo(fenylo)silan]; PMPSi) do którego chemicznie przyłączona jest fotochromowa cząsteczka spiropiranu (SP). Nośnikami ładunku w PMPSi są dziury.



Rys. 2. Struktura chemiczna badanego układu

W pierwszym przybliżeniu możliwość tworzenia pułapek dipolowych dla nośników ładunku analizowano w oparciu o prosty model elektrostatyczny (rys. 3). Zmiany energii najniższego zapełnionego orbitalu molekularnego (HOMO) dla cząsteczki oligomeru ($n\text{MPSi}$; $n = 10$) badano w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego, którego źródłem był dipol o momencie m . Odległość ($l = 1,3$ nm) między dipolem i atomem krzemu w cząsteczce 10MPSi odpowiada w przybliżeniu liniowemu rozmiarowi bocznej grupy łączącej jednostkę fotochromową z łańcuchem polimerowym. Oddziaływanie z zewnętrznym polem, generowanym przez liniowy dipol, uwzględnione zostało w molekularnym Hamiltonianie jako zaburzenie (V): $H = H^0 + V$, gdzie H^0 jest Hamiltonianem izolowanej cząsteczki. Zastosowany model jest adekwatny do opisu sytuacji, gdy materiał polimerowy jest domieszkowany polarnymi cząsteczkami układu (SP/MR), które nie tworzą wiązania chemicznego z cząsteczkami gospodarza. Analiza rezultatów opartych na prezentowanym modelu elektrostatycznym oraz szczegółowe obliczenia kwantowo-chemiczne uwzględniające wiązanie chemiczne pomiędzy oligomerem $n\text{MPSi}$ i grupą fotochromową ($n\text{MPSi-C(O)-C(H)(OH)-SP/MR}$; rys. 2) pokazują, że obecność cząsteczek dipolowych (SP/MR) w pobliżu łańcucha polimerowego może prowadzić do powstania pułapek dipolowych dla nośników ładunku o głębokościach w zakresie $0,10 - 0,25$ eV [4]. Dolny zakres odpowiada formie SP (8,1 D), natomiast górny zakres głębokości pułapek odpowiada formie MR o większej polarności (18,5 D). W tym miejscu należy zaznaczyć, że wartości momentów dipolowych dla form MR zaprezentowanych w tabeli 1 zostały obliczone dla cząsteczek izolowanych. Eksperymentalne dane wskazują, że wartości momentów dipolowych form MR zawarte są w granicach od 15 do 20 D [16]. Jest to

związane z silną stabilizacją nietrwałych form MR nawet w stosunkowo niepolarnym otoczeniu [16-18].



Rys. 3. Łańcuch polimerowy w polu liniowego dipola

Wyniki obliczeń struktury elektronowej łańcuchów polimerowych (nMPSi, $n = 1-7$) z bocznymi grupami fotochromowymi (SP/MR) pozwoliły również określić warunki tworzenia pułapek chemicznych dla nośników ładunku. Kreacja pułapki chemicznej jest możliwa w przypadku, gdy orbital molekularny HOMO jest zlokalizowany na bocznej grupie fotochromowej. Szczegółowa analiza rezultatów pokazała, że taka sytuacja jest możliwa w przypadku metastabilnej formy MR. Pułapki chemiczne dla nośników ładunku mogą się tworzyć w wyniku fotoindukowanej izomeryzacji cząsteczki spiropiranu (rys. 1) chemicznie przyłączonej do łańcucha polimerowego. W zależności od efektywnej długości łańcucha polimerowego głębokość pułapek chemicznych, oszacowana z równania (1a), zawarta jest w zakresie 0,3 – 0,5 eV. Należy podkreślić, że obliczona głębokość pułapek chemicznych jest większa od głębokości pułapek dipolowych.

Otrzymane rezultaty stanowią podstawę realizowanych i planowanych eksperymentów mających na celu konstrukcję materiałów molekularnych, w których molekularne jednostki funkcyjne mogłyby modyfikować ruchliwość nośników ładunku.

Praca finansowana była przez Komitet Badań Naukowych (granty nr 4 T09A 132 22, 18/2004/CZ i 19/2004CZ), Agencję Grantów Republiki Czeskiej (grant nr 203/02/D074) oraz Ministerstwo Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej (granty nr 49 and 50; współpraca czesko-polska).

Literatura

- [1] Nešpůrek S., Sworakowski J., *Thin Solid Films* **393** (2001) 168.
- [2] Nešpůrek S., Toman P., Sworakowski J., Lipiński J., *Current Appl. Phys.* **2** (2002) 299.
- [3] Nešpůrek S., Toman P., Sworakowski J., *Thin Solid Films* 438 – 439 (2003) 268.
- [4] Toman P., Bartkowiak W., Sworakowski J., Nešpůrek S., Zaleśny R., w przygotowaniu.
- [5] Nešpůrek S., Sworakowski J., Toman P., Wang G., Bartkowiak W., *Synth. Met.*, w druku.
- [6] Abe Y., Nakao R., Horii T., Satoshi O., Irie M., *J. Photochem. Photobiol. A* **95** (1996) 209.
- [7] Onai Y., Mamiya M., Kiyokawa T., Okuwa K., Kobayashi M., Shinohara H., Sato H., *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9499.
- [8] Futami Y., Chin M.L.S., Kudoh S., Takayanagi M., Nakata M., *Chem. Phys. Lett.* **370** (2003) 460.
- [9] Gaussian 98, Revision A.7, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S. and Pople J.A., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [10] Lyons L.E., *J. Chem. Soc.* 1957 (1957).
- [11] Gutman F., Lyons L.E., *Organic Semiconductors*; Wiley: New York, 1967.
- [12] Sworakowski J., Nešpůrek S., *Polish J. Chem.* **72** (1998) 163.
- [13] Sworakowski J., *Brazilian J. Phys.* **29** (1999) 318.
- [14] Sworakowski J., *Proc. SPIE* 37DP (1999) 83.
- [15] Sworakowski J., *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **7** (2001) 531.
- [16] Bletz M., Pfeifer-Fukumura U., Kolb U., Baumann W., *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2232.
- [17] Broo A., *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000) 454.
- [18] Reichardt C., *Chem. Rev.* **94** (1994) 2319.