

Warszawa, dnia 28 stycznia 2013

mgr Mirosław Salamończyk  
Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
Pracownia Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków

Autoreferat rozprawy doktorskiej

## *Nowe materiały ciekłokrystaliczne i hybrydowe dla fotoniki*

*promotorzy:*

Prof. dr hab.. Ewa Górecka

Prof. dr hab. Wojciech Gadomski

Prezentowana praca wpisuje się w nurt badań podstawowych fizykochemicznych nad materiałami do zastosowań fotonicznych: fotogeneracji ładunku oraz losowej akcji laserowej. Zaprezentowano w niej wyniki badań nad materiałami hybrydowymi organicznymi oraz nieorganiczno-organicznymi. Dysertacja składa się z ośmiu rozdziałów, w tym w dwóch zostały przedstawione wyniki badań.

W pierwszym rozdziale krótko opisano aktualny stan wiedzy dotyczący zastosowań materiałów ciekłokrystalicznych oraz hybrydowych w fotowoltaice oraz materiałów hybrydowych jako układów laserujących.

Druga część pracy obejmuje badania prowadzone na dwóch grupach związków hybrydowych. W rozdziale 3 opisano cztery dendrymeryczne związki ciekłokrystaliczne zawierające w swojej budowie fragment oligofenylowinylenowy (OPV) a dwa z nich również fragment fulerenowy. Obecność w strukturze molekuł OPV oraz C<sub>60</sub> stwarza możliwość adaptacji takich związków do generacji ładunku pod wpływem światła, co też zostało pokazane w pracy. Na właściwości fotowoltaiczne materiałów mają również wpływ właściwości strukturalne, w tym przypadku ciekłokrystaliczne. Związek zbudowany z dwóch identycznych fragmentów dendrymerycznych połączonych fragmentem liniowym (gdzie znajdują się ugrupowania OPV oraz C<sub>60</sub>) tworzy fazy kolumnowe heksagonalne a związek zbudowany z jednego fragmentu dendrymerycznego tworzy fazy typu lamelarnego. W pierwszym przypadku struktura jest dwuwymiarowa a przewodnictwo ładunków odbywa się w jednym wymiarze – wzdłuż kolumn, natomiast w drugim przypadku struktura jest jednowymiarowa a przewodnictwo ładunków odbywa się w dwóch wymiarach. Badania wykazały, że efektywniej jest transportowany ładunek w fazie kolumnowej.

Rozdział 4 dedykowany jest materiałom nieorganiczno-organicznym zbudowanym z nanocząstek dwutlenku tytanu (o średnicy od 3 do 17 nm) i organicznych barwników zaadsorbowanych chemicznie na powierzchni TiO<sub>2</sub> za pośrednictwem grupy karboksylowej. Nanocząstki (NP) zostały zsyntezowane metodą zol-żel a następnie „opłaszczony” barwnikiem w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Wykorzystane barwniki to pochodne porfiryny, fenazyny, chinoksaliny i [2]benzotiofenu. Właściwości otrzymanych materiałów potwierdzone były m.in. rentgenograficznie, spektroskopowo i mikroskopowo (AFM, TEM, SEM). Liczba molekuł barwnika na powierzchni nanocząstki wraz z jej wzrostem wykazuje zależność kwadratową, co jest typowe również dla innych nanocząstek opisywanych w literaturze. Celem badań nad modyfikowanymi NP TiO<sub>2</sub> było stworzenie układów podobnych do tych opisanych w poprzednim rozdziale – donorowo-akceptorowych. Próby domieszkowania ciekłego kryształu nanocząstkami zakończyły się niepowodzeniem, tj. tworzyły się agregaty. Zastosowane opłaszczenie organiczne było nieodpowiednie do utworzenia jednorodnej mieszaniny nawet w przypadku domieszkowania ciekłokrystalicznego barwnika nanocząstkami modyfikowanymi tymże barwnikiem.

Przygotowane materiały hybrydowe (NP TiO<sub>2</sub>@barwnik) poddano badaniom fotowoltaicznym przy oświetlaniu próbek całym spektrum lampy ksenonowej oraz wybranymi

długościami fali świetlnej odpowiadającymi absorpcji barwnika. Zaobserwowano dla wszystkich próbek fotoefekt, jednak w zakresie absorpcji światła widzialnego, gdzie absorbują barwniki, fotoefekt jest mniejszy niż przy oświetlaniu próbki całym spektrum lampy. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  są bardzo fotoaktywne w zakresie światła UV, stąd fotoefekt jest silny tylko przy ich udziale. Ponadto opłaszczenie warstwy nanocząstek przy kontakcie z elektrodą może powodować barierę potencjału a tym samym utrudniać przepływ elektronów z próbki do elektrody.

Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  poddano także badaniom losowej akcji laserowej (RL) w etanolowych roztworach pirometanu oraz rodminy. Jest to stosunkowo nowa gałąź nauki i jeszcze nie odnotowano badań RL na układach opłaszczonych nanocząstek. Badania wykonane w pracy dla nanocząstek opłaszczonych ciekłokrystaliczną pochodną fenazyny potwierdzają możliwość otrzymania RL, jednak zależność natężenia światła emitowanego od energii wiązki pompującej charakteryzuje się większym rozrzutem punktów niż w przypadku nanocząstek nieopłaszczonych. Przyczyną takiego zachowania może być dodatkowa fluktuacja stałej dielektrycznej spowodowana obecnością na powierzchni tlenku tytanu (IV) molekuł barwnika organicznego, dla którego współczynnik załamania światła wynosi ok. 1,8 ( $n_{\text{TiO}_2}=2,7$ ,  $n_{\text{EtOH}}=1,3$ ), większa dynamika tworzenia agregatów NP lub nieciągłość powłoki organicznej na nanocząstkach spowodowana oderwaniem molekuł barwnika pod wpływem silnej wiązki laserowej. Warto podkreślić, że wszystkie próbki wykazywały laserowanie przy dość niskim progu wiązki pompującej, tj. ok. 20  $\mu\text{J}$ .

W rozdziale 5 pracy zebrano podsumowanie a w kolejnych metody badawcze oraz załączniki.