

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przedstawiono szczegółową analizę właściwości agregacyjnych pochodnych ftalocyjanin (Pc) oraz diketopirolopiroli (DPP), w układach o różnym stopniu złożoności. Cykliczne struktury Pc różniły się skompleksowanym jonem (lub grupą atomów) oraz podstawnikami peryferyjnymi, natomiast w przypadku DPP, w pozycjach terminalnych oraz bocznych do rdzenia przyłączone były odpowiednio jeden lub trzy pierścienie tiofenowe i proste lub rozgałęzione łańcuchy alkilowe. Dla wybranych barwników organicznych celem badań było porównanie jak wpływa ich struktura molekularna i/lub warunki formowania cienkich warstw na tworzenie różnych form agregacyjnych, właściwości termodynamiczne i spektralne oraz organizację molekularną warstw, jak również sprawdzenie przydatności istniejących modeli teoretycznych do opisu badanych układów.

Badane barwniki scharakteryzowano w roztworach, na granicy faz woda-powietrze (warstwy Langmuira), jak również w warstwach osadzonych na podłożach stałych metodą Langmuira-Blodgett, Langmuira-Scheffera i powlekania kroplowego. Zarejestrowane w zakresie UV-Vis widma rozłożono na składowe Gaussa i przeanalizowano wyniki pomiarów spektroskopowych, między innymi w funkcji temperatury i ciśnienia powierzchniowego. Wykonano także obliczenia, które umożliwiły interpretację wyników wykorzystującą dwa podejścia teoretyczne (teorie Kashy oraz Hestanda i Spano).

W przypadku barwników z grupy DPP wykazano, że już niewielkie różnice w strukturze molekularnej (geometria łańcuchów alkilowych oraz obecność dodatkowych pierścieni aromatycznych), jak również modyfikacja składu i/lub sposobu wytwarzania warstw mają wpływ na tworzone formy agregacyjne i organizację molekularną barwników oraz właściwości optyczne cienkich warstw. Zaproponowano model organizacji molekularnej DPP wyjaśniający mechanizm tworzenia form agregacyjnych w warstwach na granicy faz woda-powietrze.

Zastosowane do interpretacji wyników eksperymentalnych podejścia teoretyczne wykazały, że klasyczna teoria Kashy i rozszerzona teoria agregatów molekularnych nie pozwala na uzyskanie spójnych wyników analizy i na wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości spektralnych, dla Pc i DPP. Jakkolwiek, teoria Kashy jest przydatna przy identyfikacji typów agregatów, choć nie uwzględnia

dodatkowych oddziaływań międzymolekularnych i nakładania się pasm absorpcyjnych różnych form agregacyjnych, to założenia teorii Hestanda i Spano o monomerycznej formie barwników z grupy DPP, nawet dla niskich stężeń w chloroformie, prowadzą do błędnych analiz. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność dalszego rozwoju modeli i podejść teoretycznych, uwzględniających złożoność oddziaływań w agregatach i zdolność do tworzenia form polimorficznych, zwłaszcza w układach cienkowarstwowych.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki badań i ich interpretacja zawierają systematyczne porównanie właściwości agregacyjnych wybranych barwników organicznych, rozszerzając wiedzę na temat mechanizmów agregacji molekularnej oraz identyfikują czynniki wpływające na właściwości, stabilność i organizację form agregacyjnych w cienkich warstwach oraz prezentują model organizacji molekularnej oligotiofenowych diketopirolopiroli na granicy faz woda-powietrze. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane jako punkt wyjścia do projektowania funkcjonalnych cienkowarstwowych materiałów organicznych o kontrolowanych właściwościach optoelektronicznych, a komplementarna absorpcja w zakresie UV-Vis mieszaniny Pc i DPP może być inspiracją do ich zastosowań w tandemowych ogniwach fotowoltaicznych.