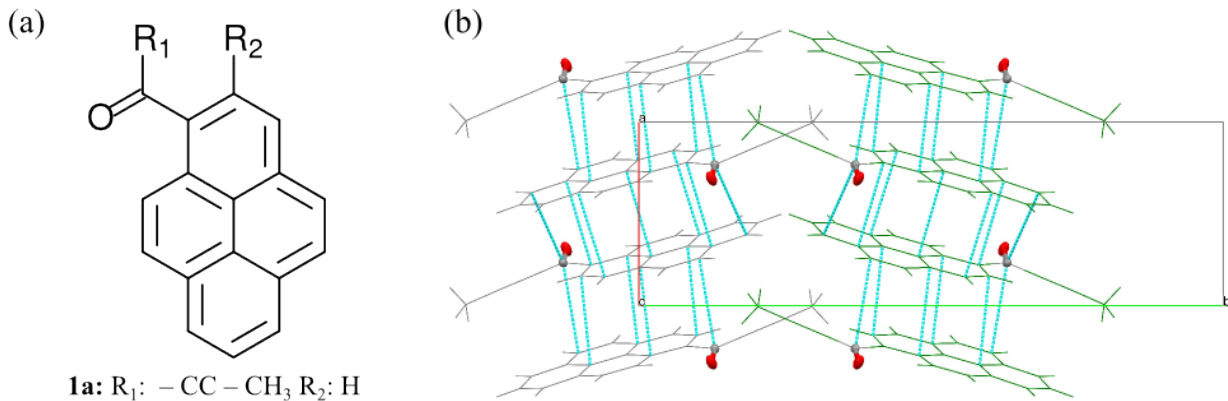


Projekt dedykowany będzie zalewno ci pomi dzy zmianami struktury a fluorescencj (wieceniem wymuszonym przez wzbudzenie próbki za pomoc promieniowania widzialnego lub UV) wybranych pochodnych pirenu w warunkach zwi kszonego ci nienia. Zamierzamy zbada mechanizmy odpowiedzialne za nadzwyczaj wydajn fluorescencji tych zwi zków w ciele stałym.

Wyniki projektu mog si przyczyni do wyja nienia wła ciwo ci znacznie szerszej rodziny zwi zków chemicznych wykazuj cych fluorescencj (fluoroforów). Zrozumienie mechanizmów fluorescencji jest niezb dnym etapem projektowania nowych, bardziej efektywnych materiałów stosowanych do produkcji np.: czujników, diod i ogniw fotowoltaicznych oraz niezb dnym krokiem w optymalizacji działania materiałów ju znanych.

Pochodne pirenu (Rys. 1a), które b d obiektem bada , stanowi specjaln podgrup fluoroforów na bazie pirenu, daj cych znacz fluorescencj w ciele stałym. Wykazuj one charakterystyczny sposób upakowania cz steczek w sieci krystalicznej (Rys. 1b), oraz du e (czasem ponad 2-krotne) zwi kszenie wydajno ci fluorescencji w ciele stałym, w porównaniu do roztworu.

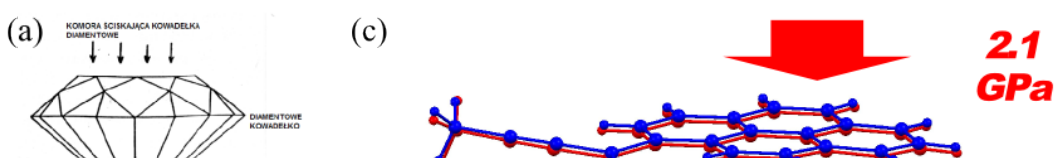


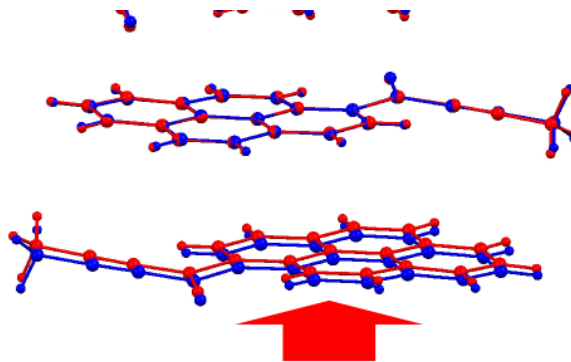
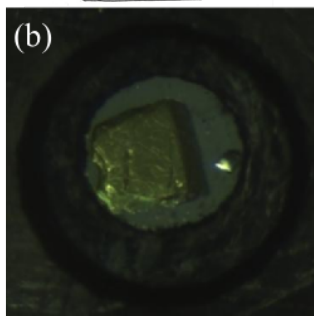
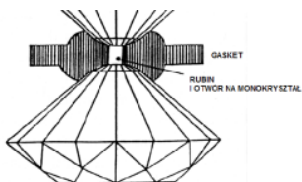
Rysunek 1. (a) Ogólny schemat pochodnych pirenu b d cych obiektem bada (b) widok upakowania cz steczek przykładowego zwi zku 1a w sieci krystalicznej; fragmenty pirenowe tworz niesko czone stopy; najkrótsze kontakty mi dzy cz steczkowe zaznaczone na turkusowo.

Inn wa n wła ciwo ci tych zwi zków jest tendencja do zmiany ich wła ciwo ci optycznych (barwa, fluorescencja) pod wpływem czynników mechanicznych (ucieranie, ciskanie), czyli piezochromizm. Przykładowo, poddanie kryształu zwi zku 1a działaniu ci nienia spowodowało zmian barwy substancji z ótej na pomara czow i przesuni cie widma fluorescencji. To samo ci nienie wywołało bardzo nieznaczne zmiany w obr bie cz steczki tego zwi zku, natomiast znacznie zmniejszyło odległo ci mi dzy płaszczyznami pier cieni aromatycznych w strukturze krystalicznej (Rys. 2c). Podobne zmiany towarzyszą bardzo szybkiemu zbli aniu si do siebie i grupowaniu si cz steczek wzbudzonych, poprzedzaj cemu fluorescencj , czyli procesowi tworzenia tzw. ekscymerów. Zastosowanie zwi kszonego ci nienia dla pochodnych pirenu w sieci krystalicznej odpowiada wymuszonemu zbli eniu do siebie płaszczyzn fragmentów aromatycznych, mo e zatem stanowi eksperymentalny model tworzenia ekscymerów. Posługuj c si takim modelem, chcemy przebada proces tworzenia ekscymerów krok po kroku, kontroluj c przykładane do próbek ci nienie.

Projekt obejmie badania eksperymentalne i przeprowadzenie oblicze teoretycznych dla proponowanych zwi zków. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach badanych zwi zków poddanych działaniu serii wysokich ci nie dostarczy informacji o strukturze kryształu i zmianach zachodz cych w niej pod wpływem ci nienia. Badania spektroskopowe, prowadzone na tej samej próbce i pod tym samym ci nieniem, potwierdz obserwowane zmiany strukturalne (spektroskopia Ramana) oraz udokumentuj zmiany wła ciwo ci fluorescencyjnych (UV-VIS), takich jak poło enie maksimum emisji, wydajno emisji i czasy ycia stanów wzbudzonych elektronowo. Wreszcie obliczenia kwantowomechaniczne, oparte o dane eksperymentalne i uwzgl dniaj ce istnienie sieci krystalicznej oraz wpływ ci nienia na struktur kryształu, dostarcz opisu struktury elektronowej badanych substancji i pozwol zinterpretowa zachodz ce zmiany na poziomie przej elektronowych. Obliczenia teoretyczne mog te dostarczy informacji odno nie siły i znaczenia poszczególnych oddziaływa mi dzy cz steczkowych w sieci krystalicznej.

Rentgenowska analiza strukturalna pod zwi kszonym ci nieniem b dzie przeprowadzona w dedykowanych do takich pomiarów diamentowych komorach wysokoci nieniowych (DAC; Rys 3a). Monokryształy badanych zwi zków b d kolejno umieszczane w w/w komorach wraz z odpowiednim płynem (olej) słu cym do wytworzenia ci nienia hydrostatycznego. Po ka dej zmianie ci nienia wykonany zostanie strukturalny pomiar rentgenowski. Próbka umieszczona w DAC b dzie równocze nie poddana badaniom spektroskopowym: UV-VIS, oraz Ramana.





Rysunek 2. (a) Schemat diamentowej komory wysokociśnieniowej (b) kryształ związku **1a** zamknięty w komorze (c) nałożenie na siebie fragmentów sieci krystalicznej związku **1a** pod ciśnieniem atmosferycznym (niebieski) oraz pod ciśnieniem 2.1GPa (czerwony).