



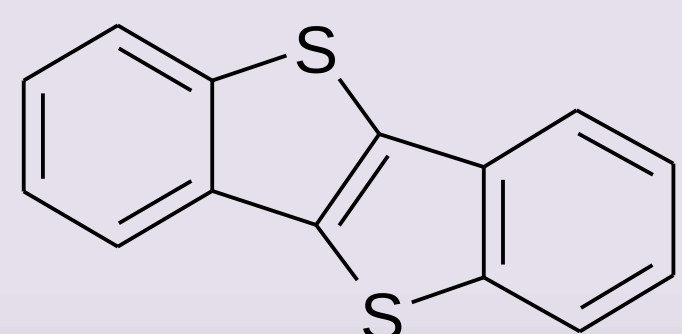
Nowe krystaliczne matryce do optycznych badań pojedynczych cząsteczek

Marzena Banasiewicz, Irena Deperasińska, Paweł Gawryś, Bolesław Kozankiewicz

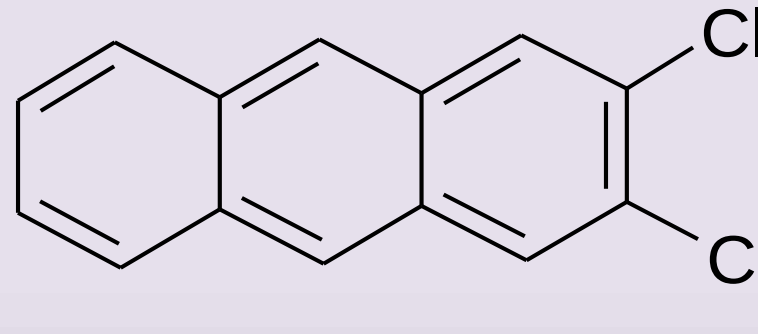
¹Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

WPROWADZENIE

Badania optyczne na poziomie pojedynczych cząsteczek barwnika organicznego wymagają zarówno użycia cząsteczki o odpowiednich właściwościach fotofizycznych jak i należy umieścić ją w odpowiedniej matrycy. Matryca ta musi być przede wszystkim przezroczysta, tzn. jej elektronowo wzbudzone stany, S_1 i T_1 , muszą znajdować się powyżej stanu S_1 cząsteczki barwnika, tak by wzbudząc cząsteczkę równocześnie nie wzbudzać matrycy. Musi być również możliwość przygotowania próbki w postaci cienkiej warstwy, co pozwala zogniskować światło lasera na małej objętości próbki. W temperaturach pompowanego helu, gdy absorpcja odpowiednio dobranych cząsteczek skupiona jest w wąskich liniach zero-fononowych, matryca musi zapewnić słabe sprzężenie elektron-fonon. Wysokie wymagania dotyczące środowiska spełnia szereg kryształów molekularnych, takich jak wcześniej używane monokryształy *para*-terfenylu, naftalenu i jego pochodnych, czy antracenu. W niniejszej pracy proponujemy dwa nowe kryształy: [1]benzotienol[3,2-b][1]benzotiofenu (BTBT) i 2,3-dichloroantracenu (23DCA), oba krystalizują w postaci cienkich blaszek. Struktury cząsteczek tworzących badane kryształy pokazano poniżej.



[1]benzotienol[3,2-b][1]benzotiofene (BTBT)



2,3-dichloroantracenu (23DCA)

WYNIKI

Monokryształy BTBT i 23DCA hodowano metodą powolnej sublimacji w atmosferze gazowego argonu (ciśnienie ok. 150 mbar), w temperaturze ok. 20 stopni poniżej temperatury topnienia. Rosły w postaci cienkich blaszek o grubości ok. 100 mikronów i powierzchni kilku mm². Eksperymenty optyczne prowadzono w temperaturze 5 K.

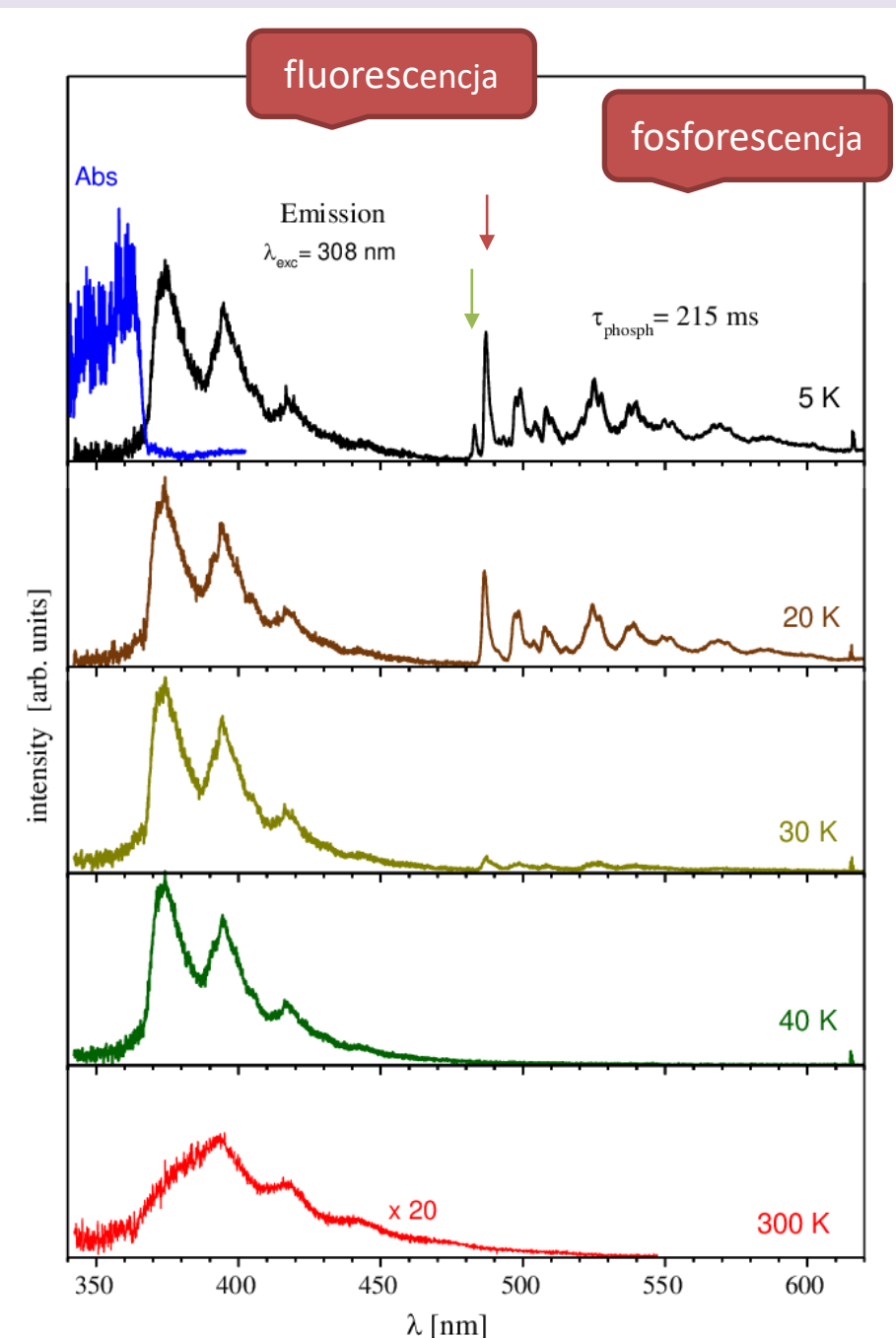
Badania monokryształów wspomaganymi badaniami cząsteczek BTBT i 23DCA izolowanych w matrycy *n*-alkanach mierzono w kuwecie, gdzie dwa okienka kwarcowe oddzielone były teflonowym pierścieniem o grubości 1.5 mm, zaś badania emisyjne prowadzono w kwarcowej kuwecie cylindrycznej o średnicy wewnętrznej 4 mm. W obu konfiguracjach kuwetę wypełnioną cieplem roztworem zamrażano przez zanurzenie w ciekłym azocie (77 K), co pozwalało uniknąć agregacji. Następnie, kuwetę z zamrożoną matrycą szybko przenoszono do zimnego kriostatu.

Widma absorpcji były mierzone w konfiguracji jedno-wiązkowej monitorując światło emitowane przez żarówkę ksenonową. Emisję krótko-życiową (fluorescencję) separowano od długo-życiowej (fosforescencji, czasy zaniku dłuższe niż 0.2 ms) przy pomocy spektrofotometru typu Parkera, gdzie obie emisje separowano mechanicznie przy pomocy rotujących tarcz.

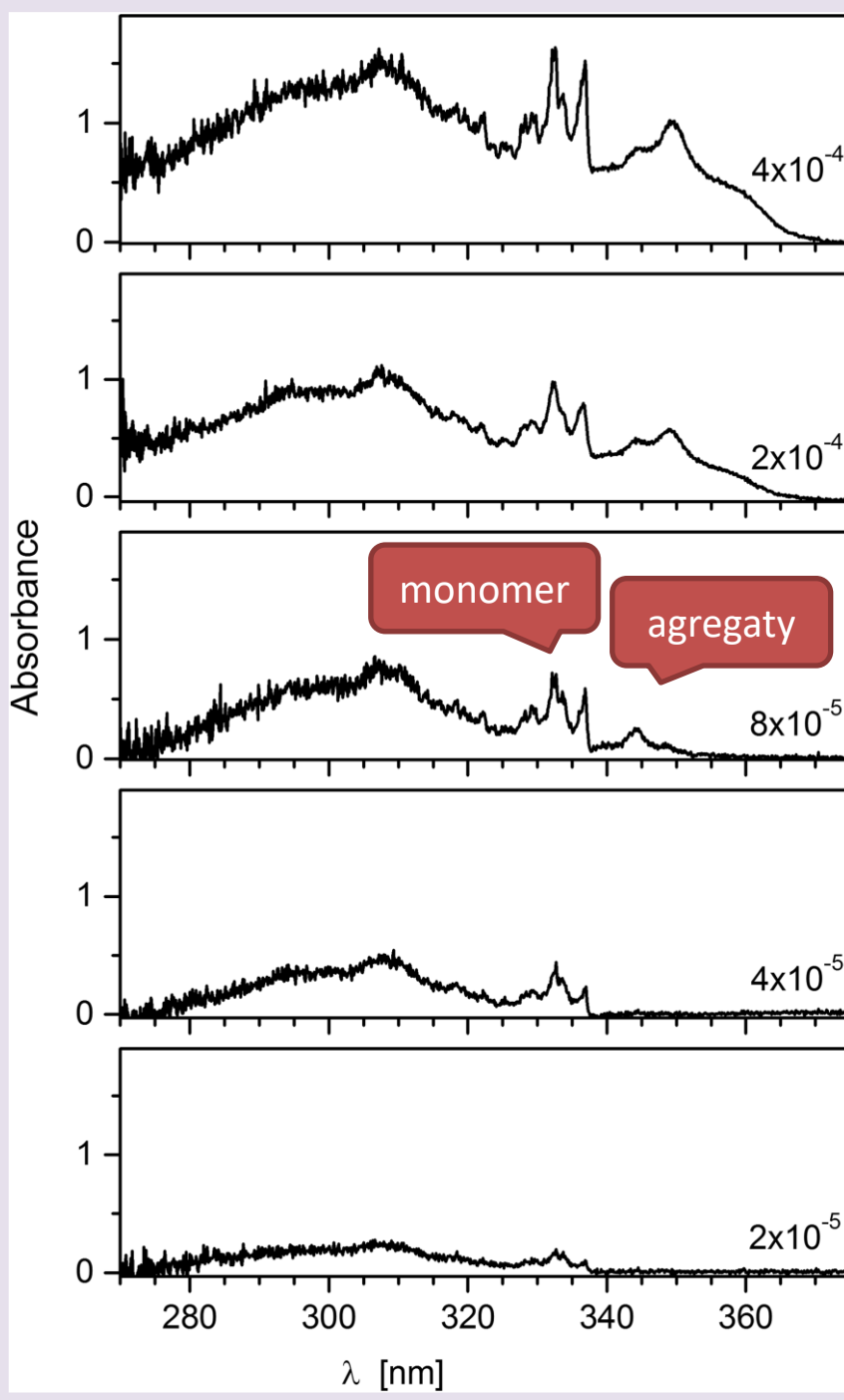
Obliczenia kwantowo-mechaniczne z optymalizacją struktury molekuli w stanie podstawowym i wzbudzonej wykonano metodami DFT i TD DFT (Density Functional Theory i Time-Dependent Density Functional Theory), korzystając z programu Gaussian16. Efekty rozpuszczalnikowe modelowano w procedurze PCM (Polarizable Continuum Model). Symulacja struktury oscylacyjnej widm elektronowych uzyskano na podstawie obliczonych czynników Francka-Condon.

BTBT

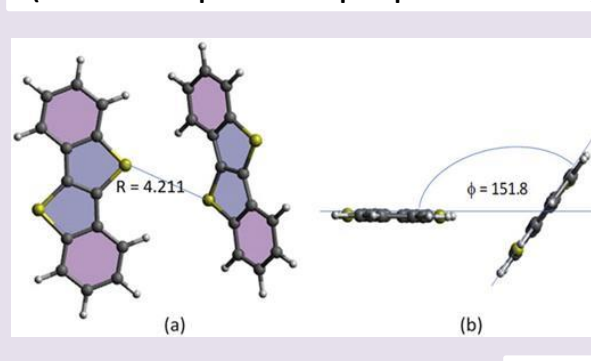
Badane były monokryształy BTBT oraz cząsteczki BTBT izolowane w niskotemperaturowych (5K) matrycach *n*-nonanu, *n*-heksadekanu oraz w dichlorometanie. Cząsteczka *n*-nonanu ma długość zbliżoną do długości BTBT, co powoduje, że efekt Shpol'skiego powinien prowadzić do wąskich linii emisji w tej matrycy.



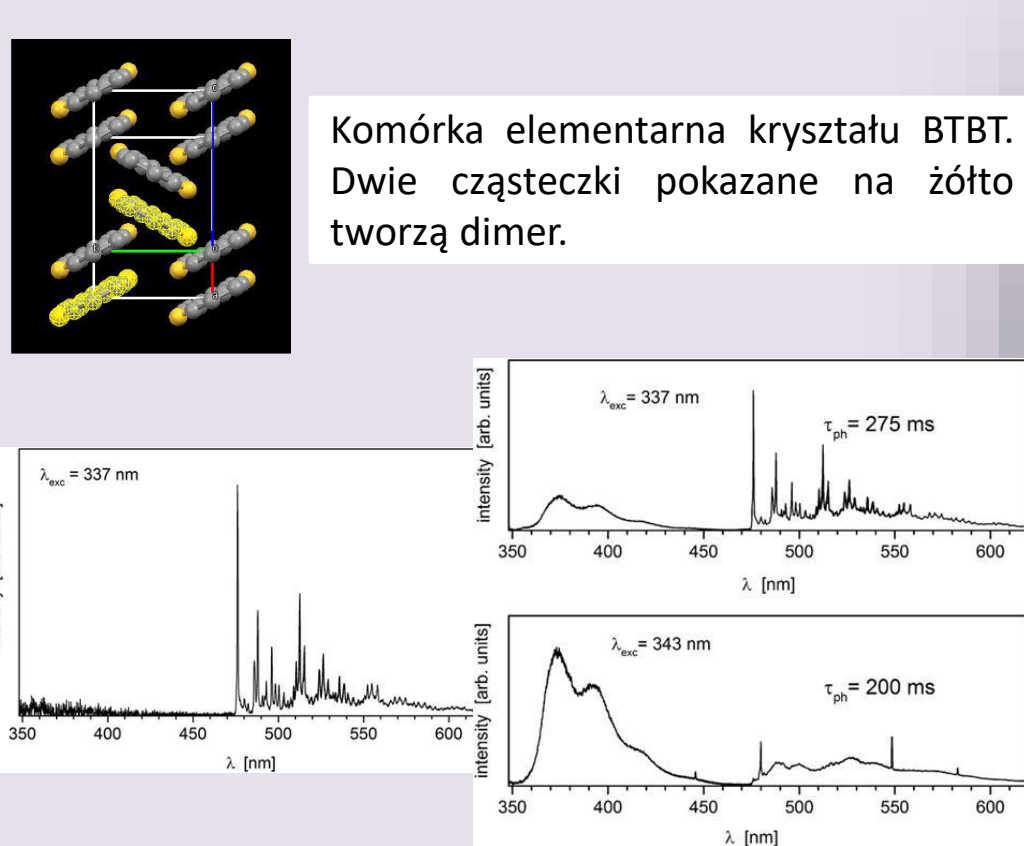
Widma emisji (fluorescencji i fosforescencji) pojedynczego kryształu BTBT w temperaturach 5, 20, 30, 40 i 300 K przy wzbudzeniu 308 nm. Na niebiesko zaznaczono widmo absorpcji w 5 K. Strzałkami zaznaczono przejścia (0,0) dla dwóch pułapek trypletowych (na zielono przy 483 nm, która depopuluje się już przy 20 K oraz na czerwono przy 487 nm, która depopuluje się przy 40K). Wąska linia obserwowana przy 616 nm to druga harmoniczna lasera.



Widma absorpcji BTBT w *n*-nonanie w temperaturze 5 K przy różnych stężeniach (wartości podane po prawo w Mi).



Zoptymalizowana struktura dimeru, jako najprostszego agregatu.



Widmo emisji BTBT w *n*-nonanie w 5K przy stężeniu 10⁻⁵M (na lewo, stężenie za małe dla agregatów) i 8*10⁻⁵M (na prawo, gdy obserwuje się zarówno monomery jak i agregaty). Wzbudząc przy 337 nm dominuje wzbudzenie monomeru BTBT, zaś przy 343nm wzbudzamy agregaty BTBT. Dla wzbudzenia 343 nm wąskie linie odpowiadają liniom Ramana *n*-nonanu. Głównym kanałem depopulacji stanu wzbudzonego S_1 monomeru BTBT jest zatem przejście międzysystemowe $S_1 \rightarrow T_1$ widoczne w postaci fosforescencji, zaś dla agregatów BTBT stan S_1 jest depopulowany zarówno przez przejście międzysystemowe jak i przez przejście bezpośrednie $S_1 \rightarrow S_0$, które obserwowane jest jako fluorescencja.

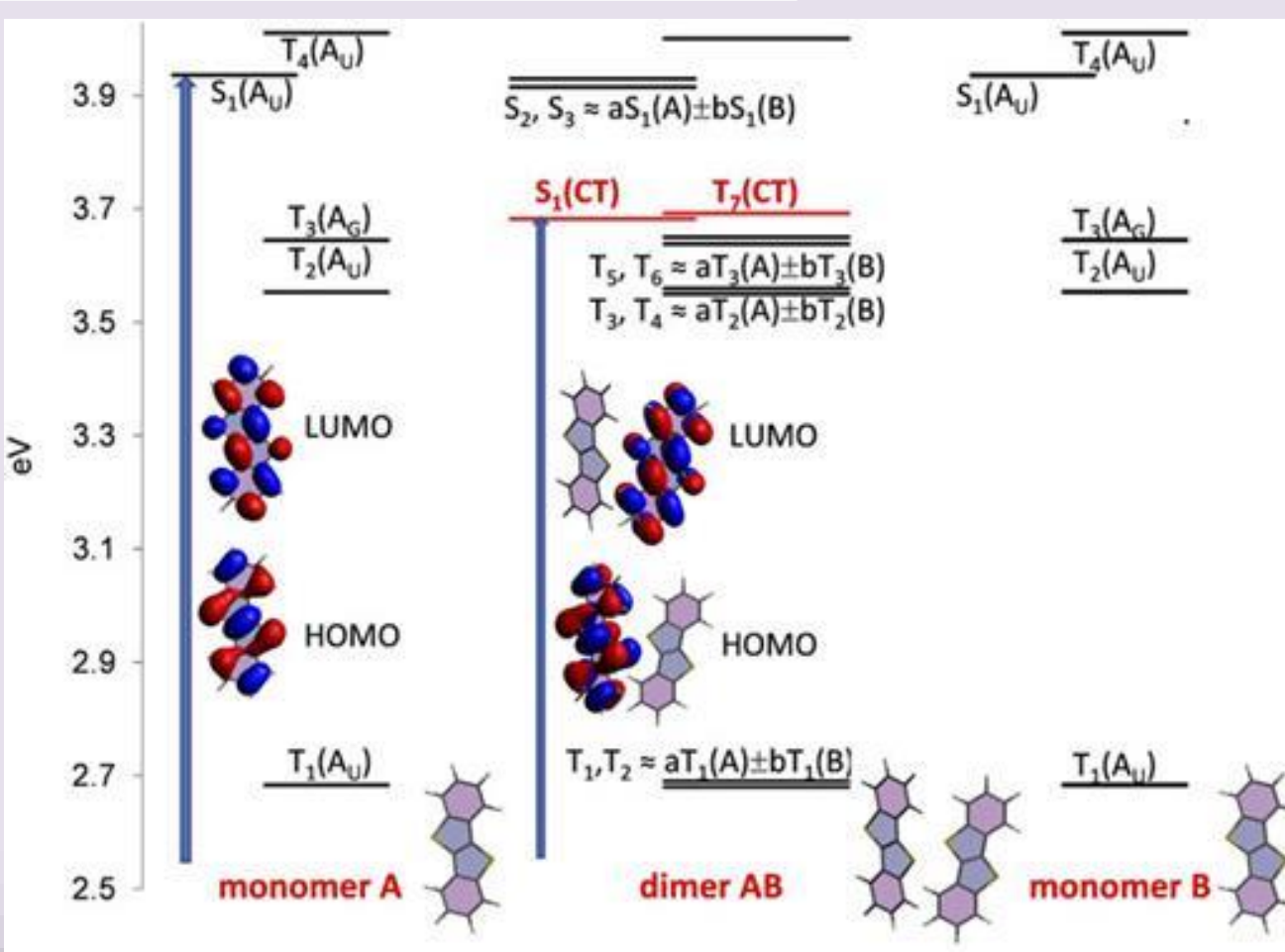
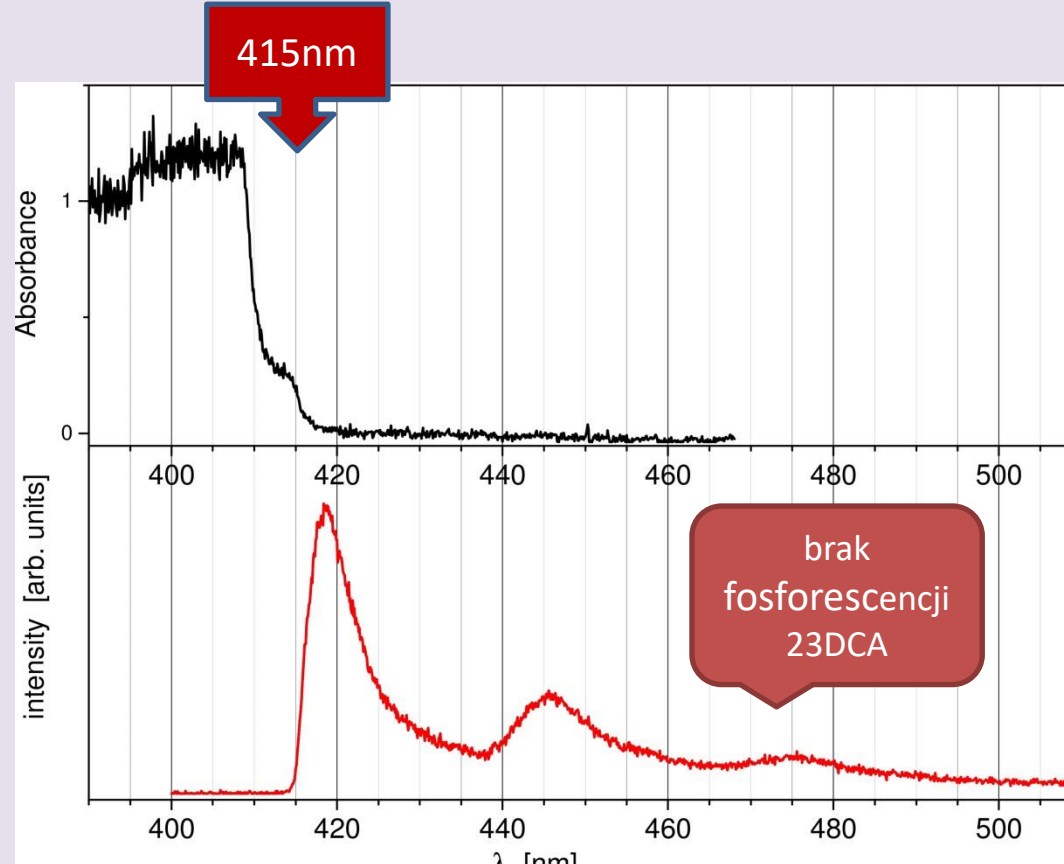


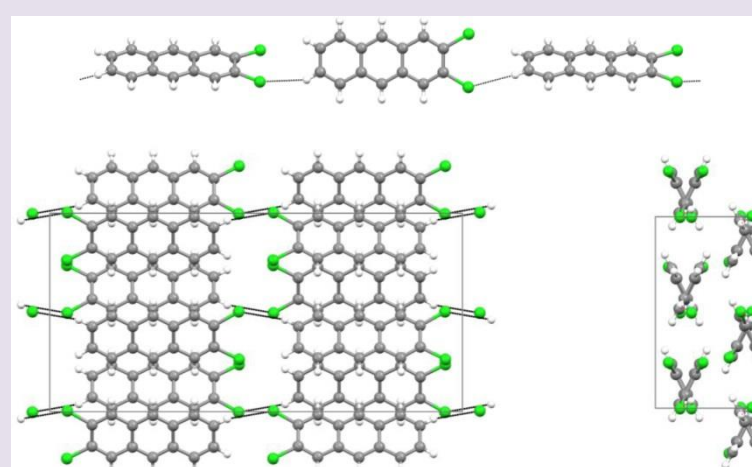
Diagram elektronowych stanów wzbudzonych monomeru BTBT (na lewo). Ze względu na obecność ciężkich atomów siarki w cząsteczce BTBT bardzo wydajne jest przejście międzysystemowe $S_1 \rightarrow T_1$ po którym następuje relaksacja do najniższego stanu T_1 i dlatego wydajność kwantowa fluorescencji jest niska (w temperaturze pokojowej wynosi 2.4%). Diagram elektronowych stanów wzbudzonych dla dimeru przedstawiono po środku. Najniższy stan singletowy dimeru ma charakter międzycząsteczkowego przeniesienia ładunku (CT). W tym stanie ładunek przenoszony jest z jednej cząsteczki BTBT do jej partnera wchodzącego w skład dimeru. Każdy lokalny stan monomeru dzieli się w dimerze na parę stanów. Obliczona energia stanu S_1 (CT) jest ok. 2000 cm⁻¹ poniżej energii lokalnych stanów wzbudzonych S_2 i S_3 . Energia singletu S_1 (CT) jest prawie izoenergetyczna z energią trypletu T_1 (CT), ale nieco mniejsza od energii trypletu CT, co powoduje, że nie zachodzi przejście międzysystemowe pomiędzy nimi. Pozostałe, niższe stany trypletowe są kombinacjami trypletów zlokalizowanych na monomerach BTBT, więc mają charakter LE. Zatem przejście międzysystemowe w dimerze związane jest nie tylko ze zmianą spinu, ale też z przeniesieniem ładunku.

23DCA

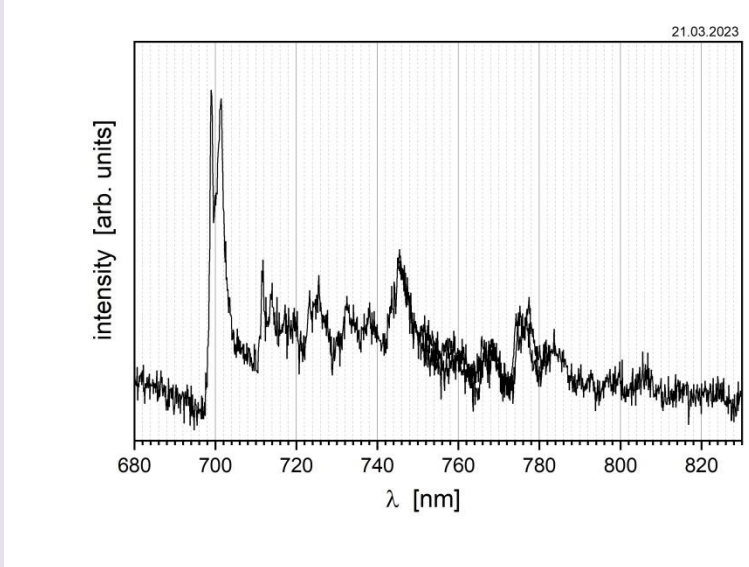
Pojedynczy kryształ 23DCA:



Krawędź absorpcji (na górze) i widmo fluorescencji (na dole) pojedynczego kryształu 23DCA w 5 K. Widmo fluorescencji otrzymano dla wzbudzenia 395 nm. Przejście (0,0) dla kryształu 23DCA przesunięte jest o ok. 800 cm⁻¹ ku niższym energiom w porównaniu z kryształem antracenu.

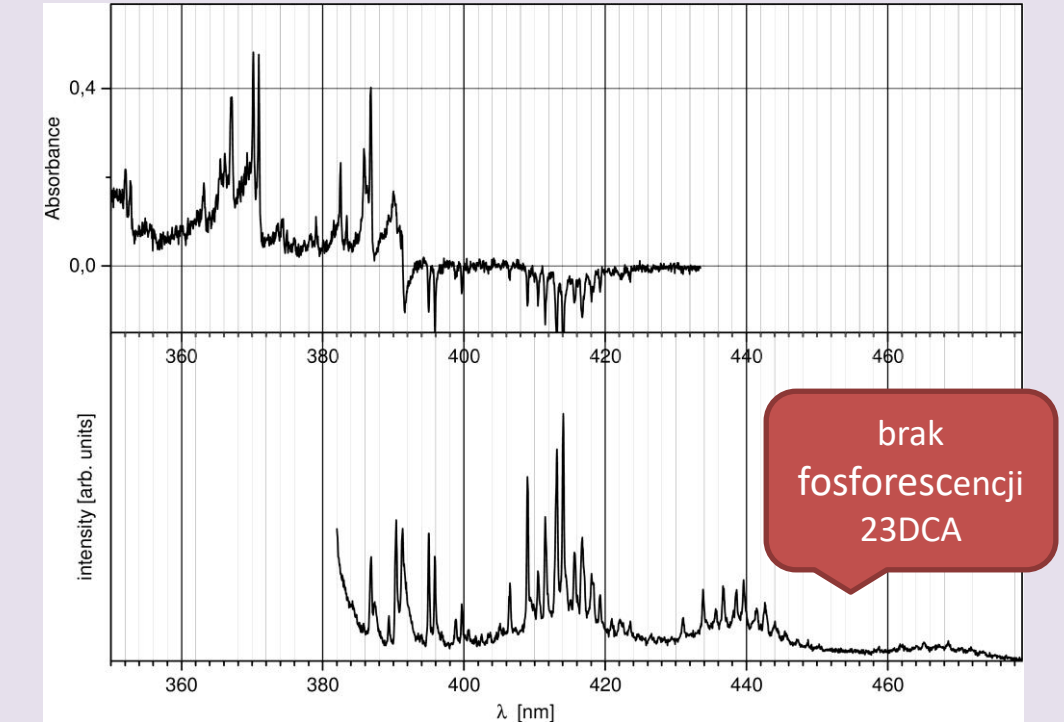


Cząsteczka 23DCA w kryształach ułożona jest w jodełkę jak pokazano na rysunku. Cząsteczki w kryształach grupują się w warstwy, gdzie ich osie główne są równoległe, a cząsteczki należące do sąsiednich warstw oddziałują przez wiązania wodorowe C-H...Cl. Otrzymane monokryształy 23DCA tworzą dlatego cienkie blaszki.

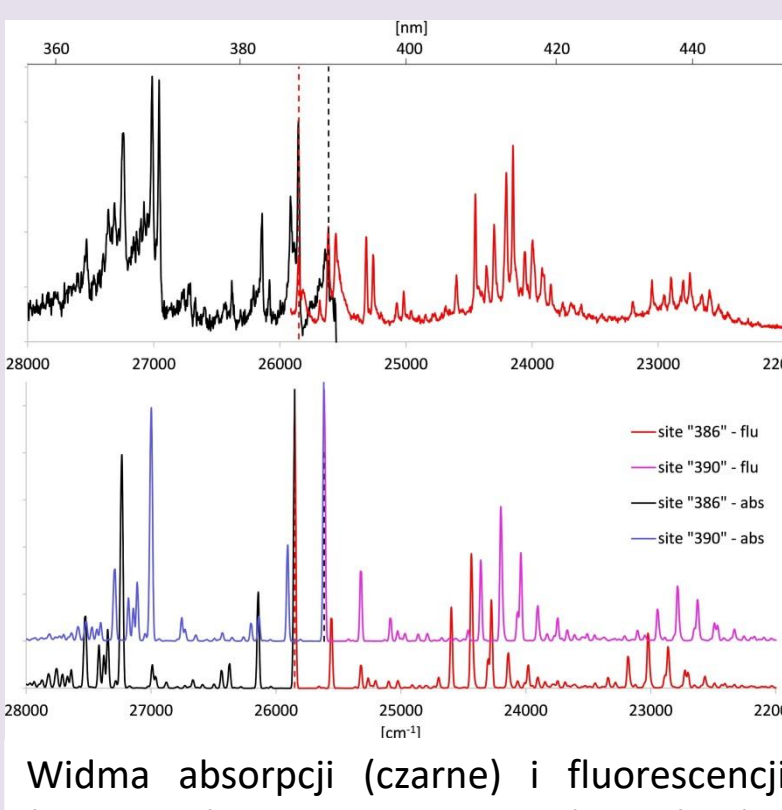


Widmo emisji długożyciowej odpowiadające nieznanemu zanieczyszczeniu w pojedynczym kryształ 23DCA. Widmo otrzymane ze skrzyżowanymi tarczami w temperaturze 5 K przy wzbudzeniu 395 nm. Biorąc pod uwagę natężenie światła wzbudzącego i czas zbierania widma szacuje się, że emisja długożyciowa jest około 3 rzędy wielkości słabsza niż fluorescencja. Przejście międzysystemowe ze stanu S_1 do stanu T_1 w antracenie i cząsteczkach pochodnych następuje głównie przez stan T_2 . Zatem brak fosforescencji kryształu 23DCA i słaba fosforescencja domieszki (mimo obecności ciężkiego atomu chloru, który wzmacnia fosforescencję) sugerują, że stan T_2 w 23DCA leży powyżej stanu S_1 .

23DCA w *n*-nonanie:



Widmo absorpcji (na górze) i fluorescencji (na dole) 23DCA w *n*-nonanie w 5K przy stężeniu 5*10⁻⁶ M. Ujemne linie obserwowane w widmie absorpcji odpowiadają fluorescencji. Widmo fluorescencji otrzymano dla wzbudzenia 375 nm. W tym wypadku także zaobserwowano 3 rzędy wielkości słabszą emisję długożyciową odpowiadającą zanieczyszczeniu. Brak fosforescencji 23DCA w *n*-nonanie prowadzi do wniosku, że stan T_2 znajduje się powyżej stanu S_1 .



Widma absorpcji (czarne) i fluorescencji (czerwone) eksperymentalne (na górze) i symulowane (na dole) dla 23DCA w *n*-nonanie w 5K. W symulowanych widmach założono równy udział (1:1) dwóch lokalnych otoczeń („site”): „390” (niebieski i różowy) i „386” (czarny i czerwony). Przejścia (0,0) oznaczono liniami przerywanymi. Równy udział założono biorąc pod uwagę intensywność pasm w widmie eksperymentalnym. Dla porównania przejście (0,0) dla antracenu w *n*-heptanie leży przy 381.3 nm.

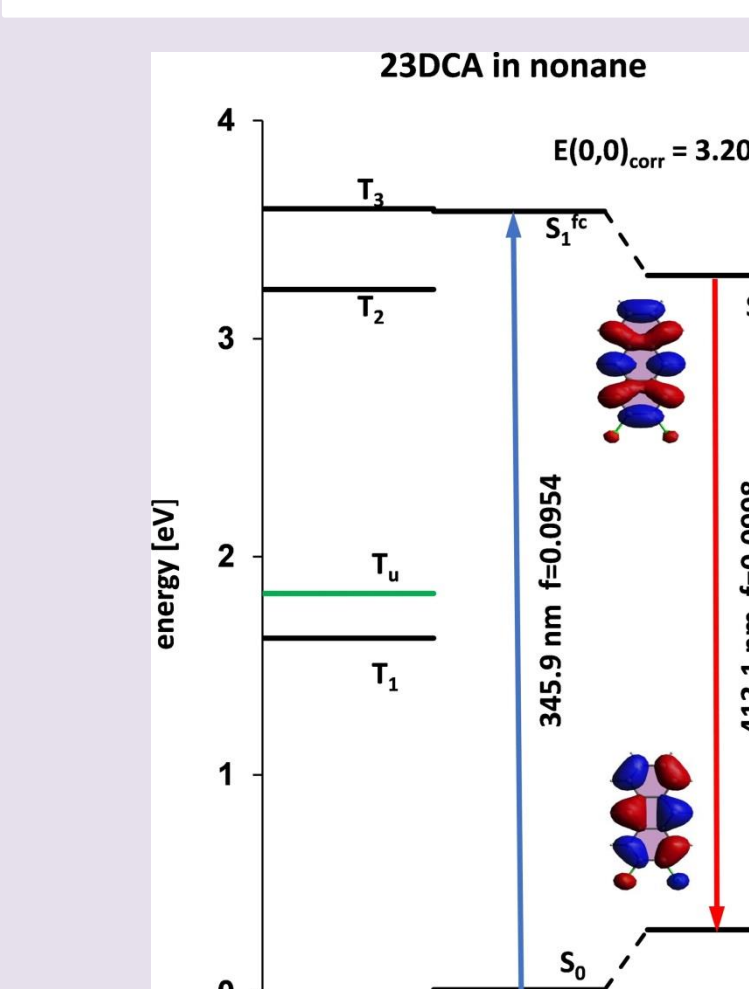


Diagram stanów elektronowych 23DCA w *n*-nonanie obliczony przy użyciu metody CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Stany S_0 , S_1^{eq} i T_0 odpowiadają minimum energii. Stany oznaczone indeksem fc są finalnymi stanami (Francka-Condon) w absorpcji i fluorescencji. Orbitaly są podobne do tych dla antracenu.

WNIOSKI

Kryształ 2,3-dichloroantracenu (23DCA) spełnia kryteria jako dobra matryca gospodarza do optycznych badań pojedynczych cząsteczek dibenzoterylenu. Widma absorpcji i emisji monokryształów 23DCA w 5 K pokazały położenie pasm singletowego i trypletowego odpowiednio przy około 415 nm i poniżej 700 nm. Ze spektroskopowego punktu widzenia czyni to ten kryształ przezroczystym dla optycznych badań pojedynczych cząsteczek dibenzoterylenu, który ma przejście elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ przy około 785 nm. 23DCA krystalizuje w postaci cienkich, sztywnych blaszek, co zmniejsza udział tła. Wyniki badań opublikowano w pracy [1].

Kryształ BTBT spełnia kryteria dobrej matrycy do optycznych badań pojedynczych cząsteczek terylenu. Widma absorpcji i emisji pojedynczych kryształów BTBT w 5 K pokazały położenie pasm singletowego i trypletowego odpowiednio przy 367.3 nm i 483 nm, co jest wyżej energetycznie od singletowego stanu wzbudzonego terylenu (ok.580 nm). Taki układ stanów powoduje, że kryształ jest przezroczysty optycznie dla pojedynczych cząsteczek terylenu. BTBT krystalizuje w postaci cienkich, sztywnych blaszek, co zmniejsza udział tła. Wyniki opublikowano w pracy [2].

Pojedyncze cząsteczki dibenzoterylenu zostały ostatnio zaobserwowane w monokryształach BTBT. Pole elektryczne występujące w tym kryształach prowadzi do liniowego efektu Starka. Zaproponowano unikatową metodę pomiaru kierunku i natężenia lokalnego pola elektrycznego. [3]

LITERATURA

- [1] M.Banasiewicz, I.Deperasińska, P.Gawryś, K.Suwińska, B.Kozankiewicz, *ChemPhysChem* **25** (2024) e202300668.
- [2] I.Deperasińska, M.Banasiewicz, P.Gawryś, O.Morawski, J.Olas, B.Kozankiewicz, *J. Chem. Phys.* **155** (2021) 034504.
- [3] R.Smit, Z.Ristanović, I.Deperasińska, B.Kozankiewicz, M. Orrit, *ChemPhysChem* **25** (2024) e202300881.