

Streszczenie

Praca poświęcona jest badaniom teoretycznym i eksperymentalnym kompozytów polimerowych zawierających spiropirany. Badania dotyczą dwóch spiropiranów umieszczonych w trzech popularnych matrycach polimerowych: alkoholu poliwinylowym (PVA), polistyrenie (PS) oraz poli(metakrylanie metylu) (PMMA). Celem pracy jest ustalenie zależności pomiędzy właściwościami nieliniowo-optycznymi materiałów kompozytowych a zastosowaną matrycą polimerową na drodze badań eksperymentalnych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych wykonanych metodą DFT z kilkoma różnymi funkcjonalami.

Realizacja części eksperymentalnej obejmuje przygotowanie folii polimerowych metodami drop cast oraz solution cast przy użyciu rozpuszczalników różniących się polarnościami, a następnie: 1) przeprowadzenie dla nich szeregu badań umożliwiających wgląd w morfologię i strukturę danego materiału, 2) ustalenie ich trwałości termicznej, 3) weryfikację istnienia fotochromizmu w ciele stałym oraz 4) wykrycie zależności pomiędzy generowanymi efektami nieliniowo-optycznymi a formą fotoizomeru spiropiranu. W tym celu zarejestrowano widma absorpcyjne, oscylacyjne, wykonano pomiary DSC, SEM, generowania drugiej i trzeciej harmonicznej.

W ramach części obliczeniowej przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne dla cząsteczek w otoczeniu polimerów traktowanych jak rozpuszczalniki dla dwóch modeli: SCRF oraz ONIOM. Wykorzystano w tym celu kilka funkcjonalów DFT – w tym funkcjonale dalekozasięgowe oraz zawierające poprawki dyspersyjne – a także dwie bazy funkcyjne różniące się wielkością. Badaniom poddano obie formy danego spiropiranu, a dodatkowo prześledzono wpływ grupy symetrii na uzyskiwane rezultaty. Obliczenia dla cząsteczek swobodnych oraz w modelu SCRF traktowano jako badania wstępne – wnioski posłużyły do wykonania badań modelem ONIOM. Sumarycznie wykonano niemal 2700 obliczeń, w tym ok. 1700 obliczeń dla modelu SCRF.

Zwieńczenie pracy stanowi zestawienie wyników obliczeń i prac empirycznych. W części tej ustalono zależności pomiędzy otrzymywanymi rezultatami a (I) rodzajem polimeru, (II) wzajemnymi stężeniami substratów oraz (III) wpływem użytego rozpuszczalnika (polarny/niepolarny). Ponadto wyłoniono metodę (i bazę funkcyjną) dającą największą zgodność z danymi empirycznymi zarówno pod względem danych strukturalnych, jak również obserwowanych empirycznie właściwości badanych związków chemicznych. W przypadku analizy skuteczności danej metody obliczeniowej elementem nowości jest weryfikacja poprawności odtwarzania formy spiropiranu dominującej w danym ośrodku.

Innowacyjny charakter pracy jest związany z kompleksowymi badaniami teoretycznymi przy wykorzystaniu modeli o różnej złożoności obliczeniowej, co ma służyć próbie odtworzenia w możliwie dużym stopniu wyników uzyskanych na drodze badań empirycznych. Należy zauważyć, że w literaturze brak jest doniesień na temat obliczeń dla cząsteczek w matrycach polimerowych, jak również trudno znaleźć złożone badania porównujące oba modele rozpuszczalnikowe w kontekście ich zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Tak więc otrzymane rezultaty poszerzają wiedzę na temat skuteczności metod obliczeniowych w zależności od zastosowanego modelu rozpuszczalnikowego, dostarczają dodatkowych informacji na temat właściwości spiropiranów i ich kompozytów polimerowych, a także weryfikują skuteczność odtwarzania określonych stosunków molowych reagentów w badaniach kwantowo-chemicznych.

Słowa kluczowe: spiropiran kompozyt polimerowy DFT NLO SCRF ONIOM

30.06.2022

Młona Radkowiak