

VALNÉ SHROMÁŽDĚNÍ UČENÉ SPOLEČNOSTI

19. května 2008

**Umělé molekulární přístroje a jiné novinky z chemie
hmoty neživé**

Josef Michl

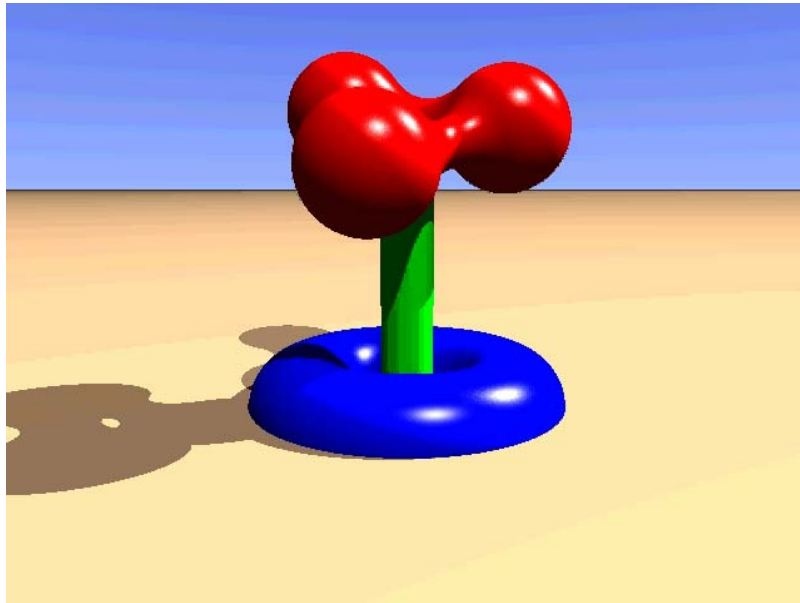
University of Colorado, Boulder, CO 80309, U. S. A.
a Akademie Věd České Republiky, Praha, Česká
Republika

PŘEHLED

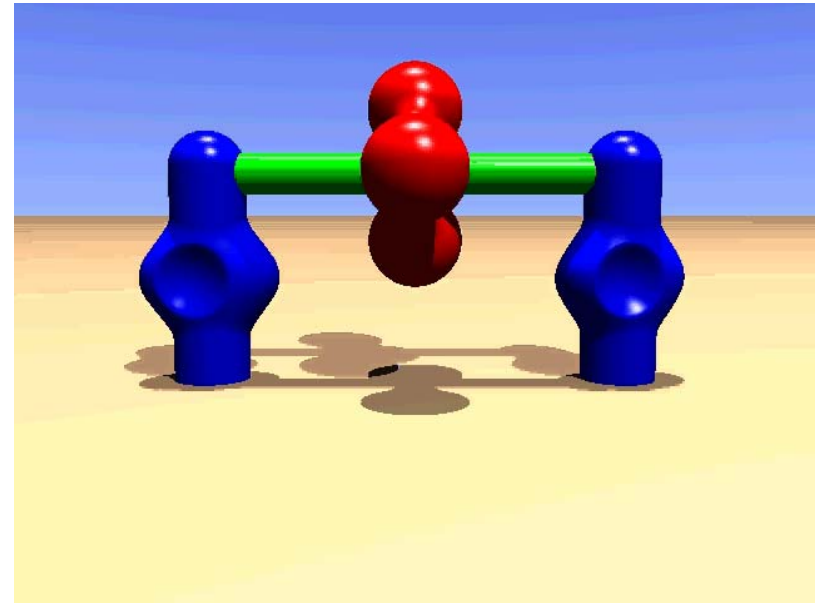
- výzkum vzdáleně cílený: molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- náhodný objev: bublina v molekulární kleci (nejspíš)
 - kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy
- náhodný objev: velmi rozvětvený polymer
 - bude k něčemu dobrý?
- výzkum téměř užitý: štěpení singletové excitace
 - až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?
- trochu zamyšlení nad vědou – zda a jak ji řídit?
 - všeho s mírou

Molekulární rotory na povrchu

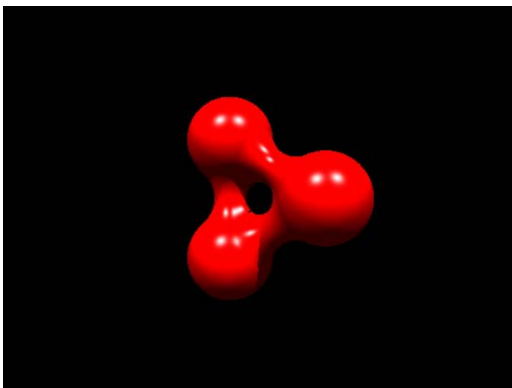
azimutální



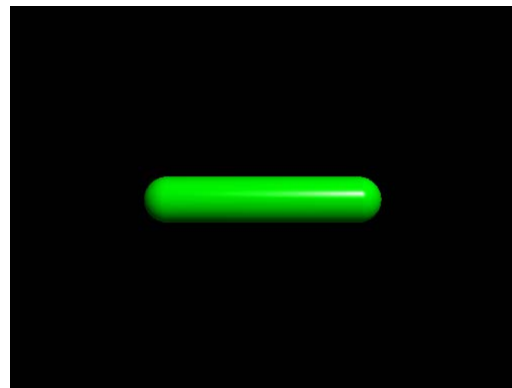
altitudinální



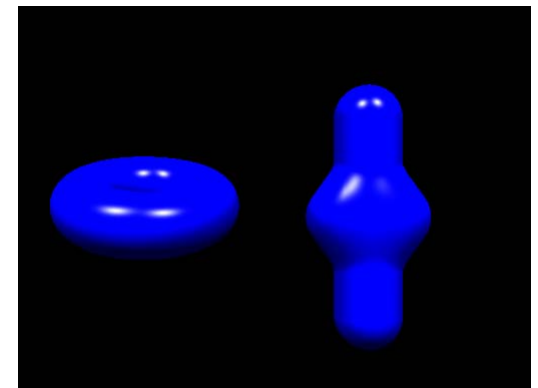
rotátor



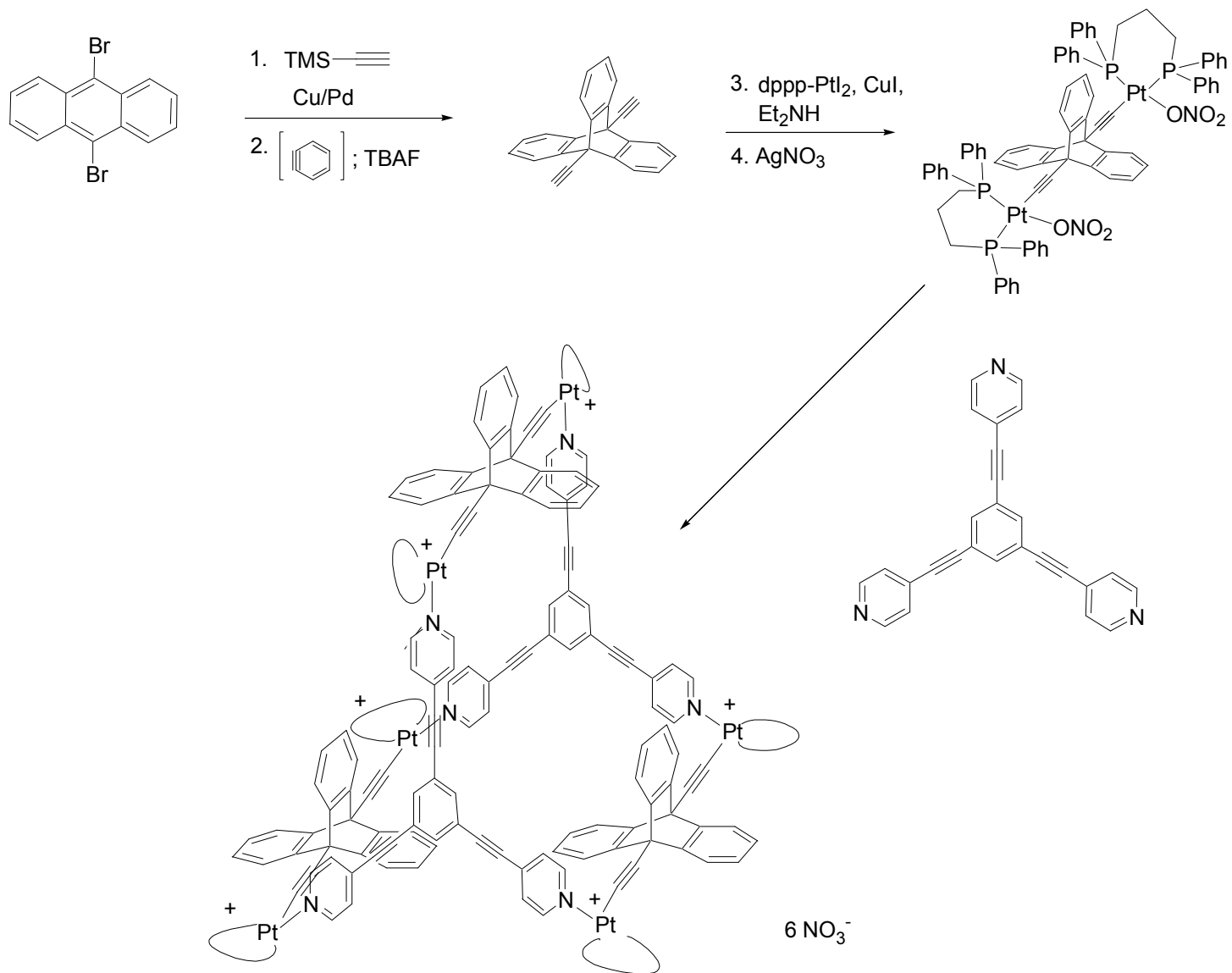
osa



držák



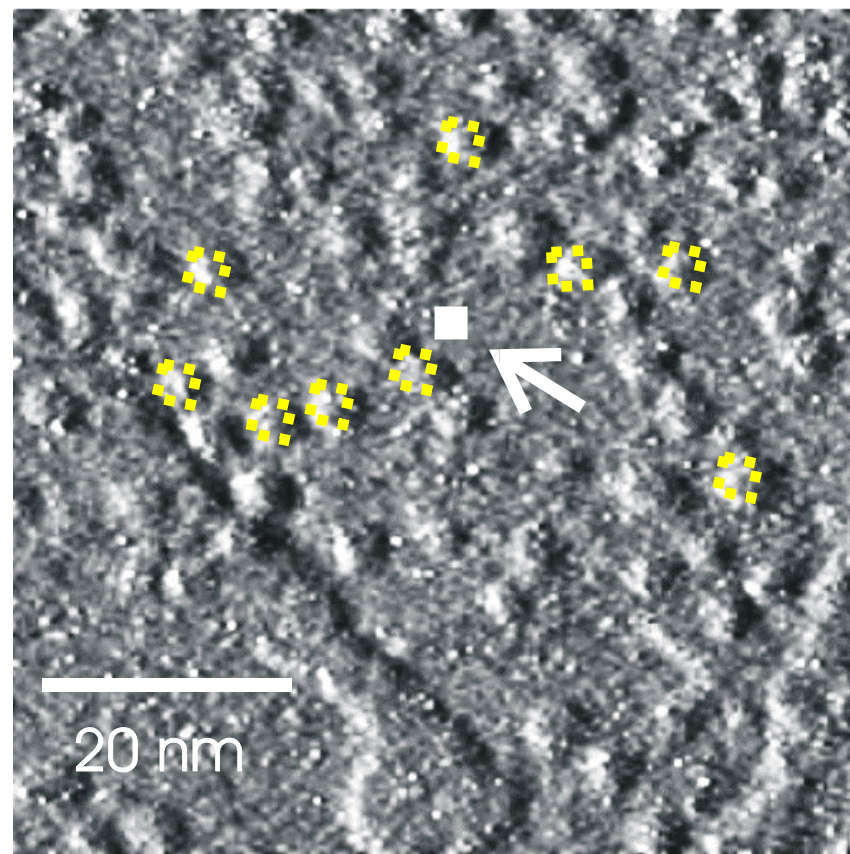
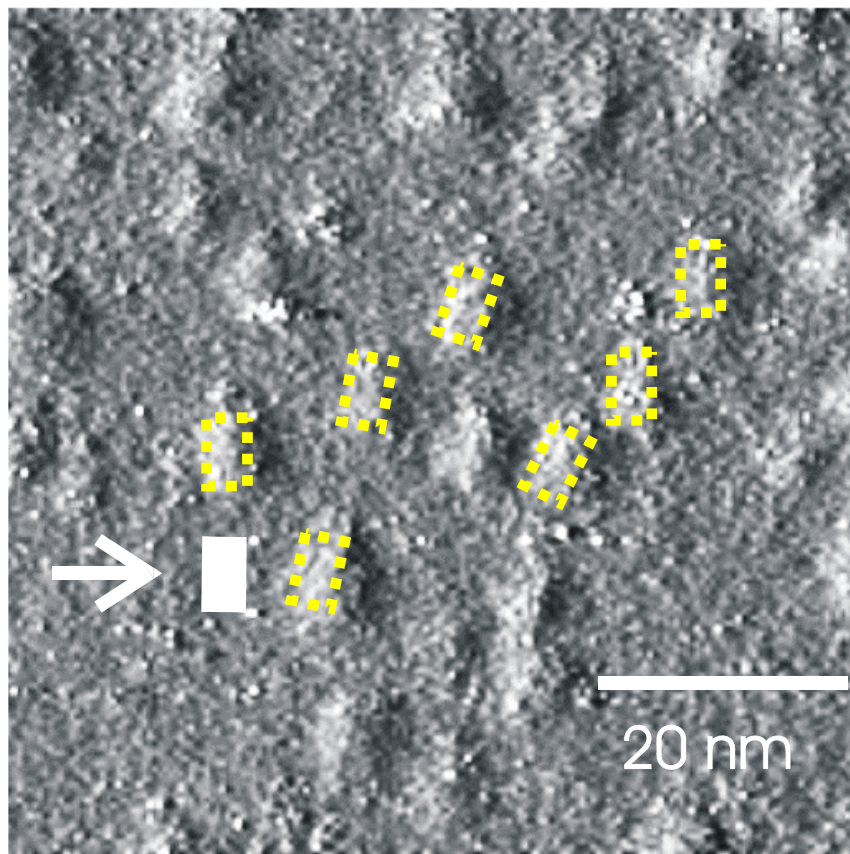
Samoskladný altitudinální molekulární rotor



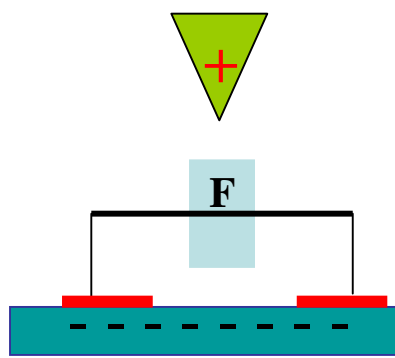
Derivative Mode STM Images

rotory

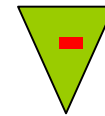
držáky



Differential Barrier Height Measurement na dipolárním rotoru



$$V_{\text{sample}} < 0$$



$$V_{\text{sample}} > 0$$

$$\left(\frac{di}{dz} \right)_{-} = -\beta \phi_{-}^{1/2} i$$

$$\left(\frac{di}{dz} \right)_{+} = -\beta \phi_{+}^{1/2} i$$

Differential Barrier Height:

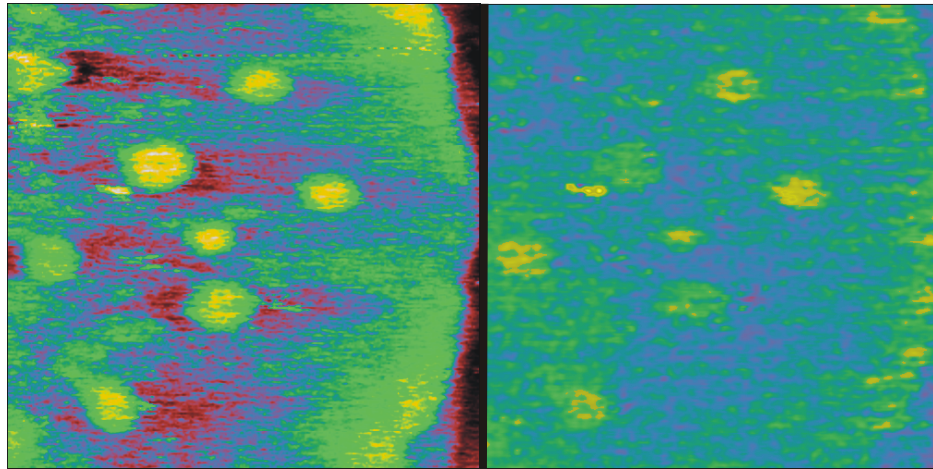
$$\left(\frac{di}{dz} \right)_{-} - \left(\frac{di}{dz} \right)_{+} = -\beta i (\phi_{-}^{1/2} - \phi_{+}^{1/2})$$

Differential Barrier Height Measurement na dipolárním a na nepolárním rotoru

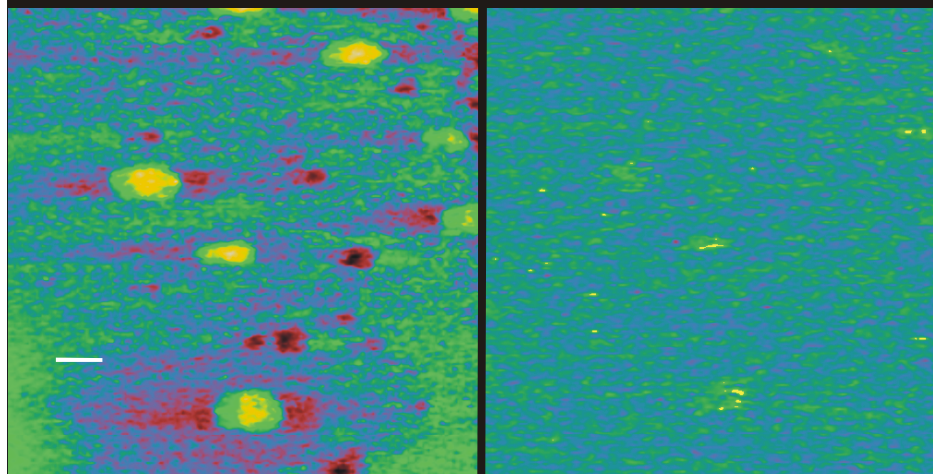
Normal STM

Barrier Height
Difference

Dipolar Rotor

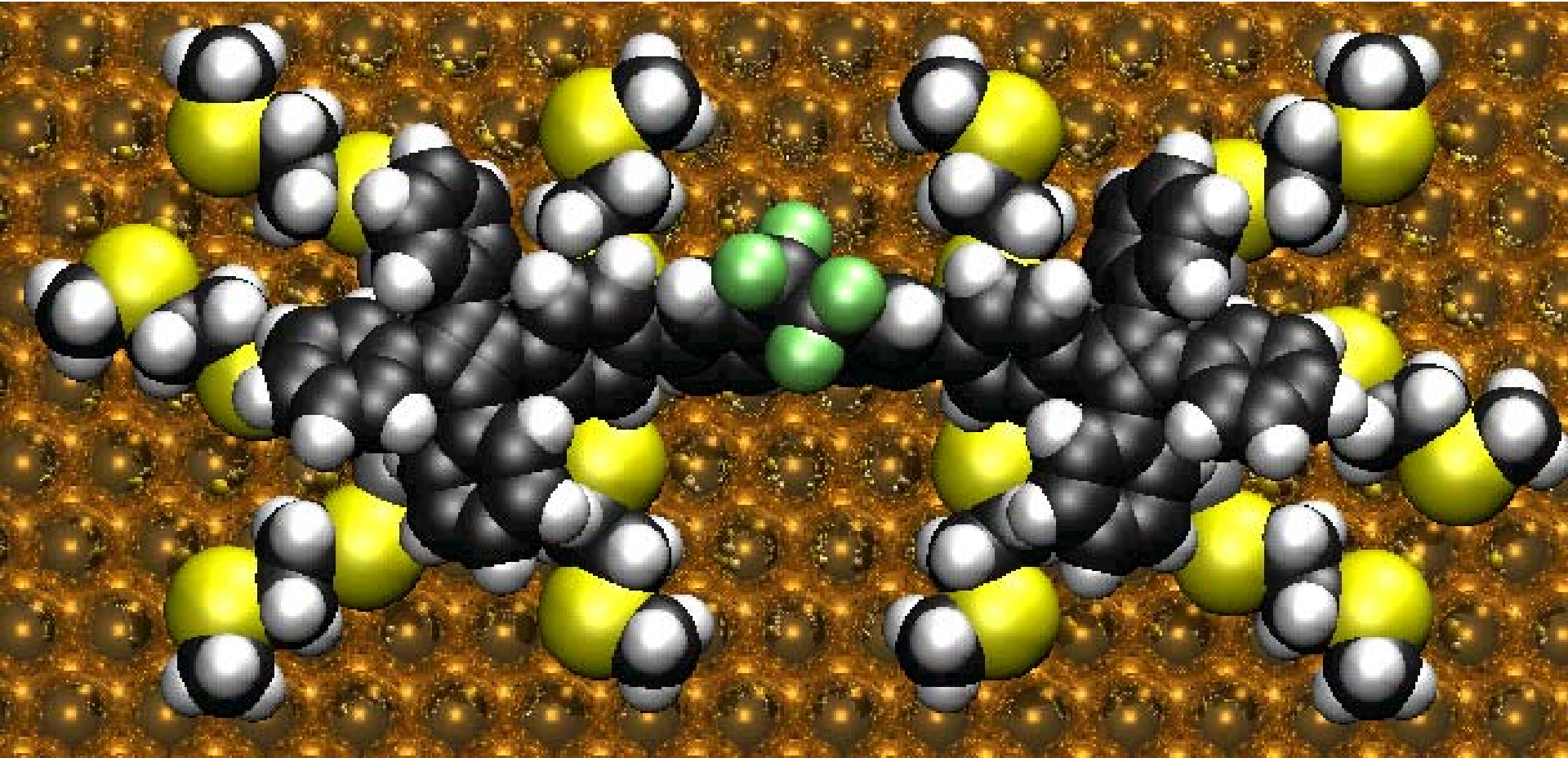


Non-polar
Rotor



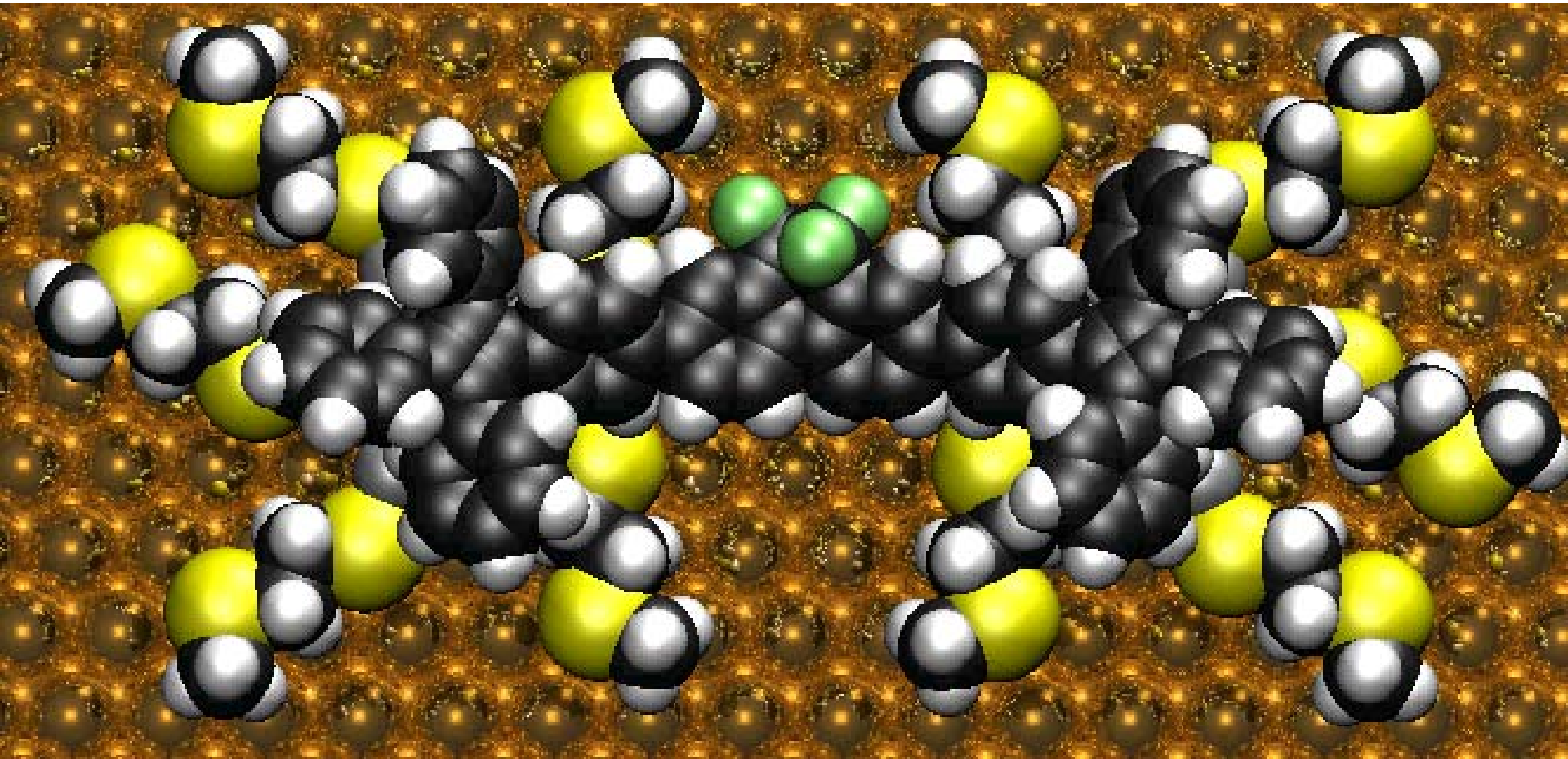
Spočtená dynamika na povrchu zlata

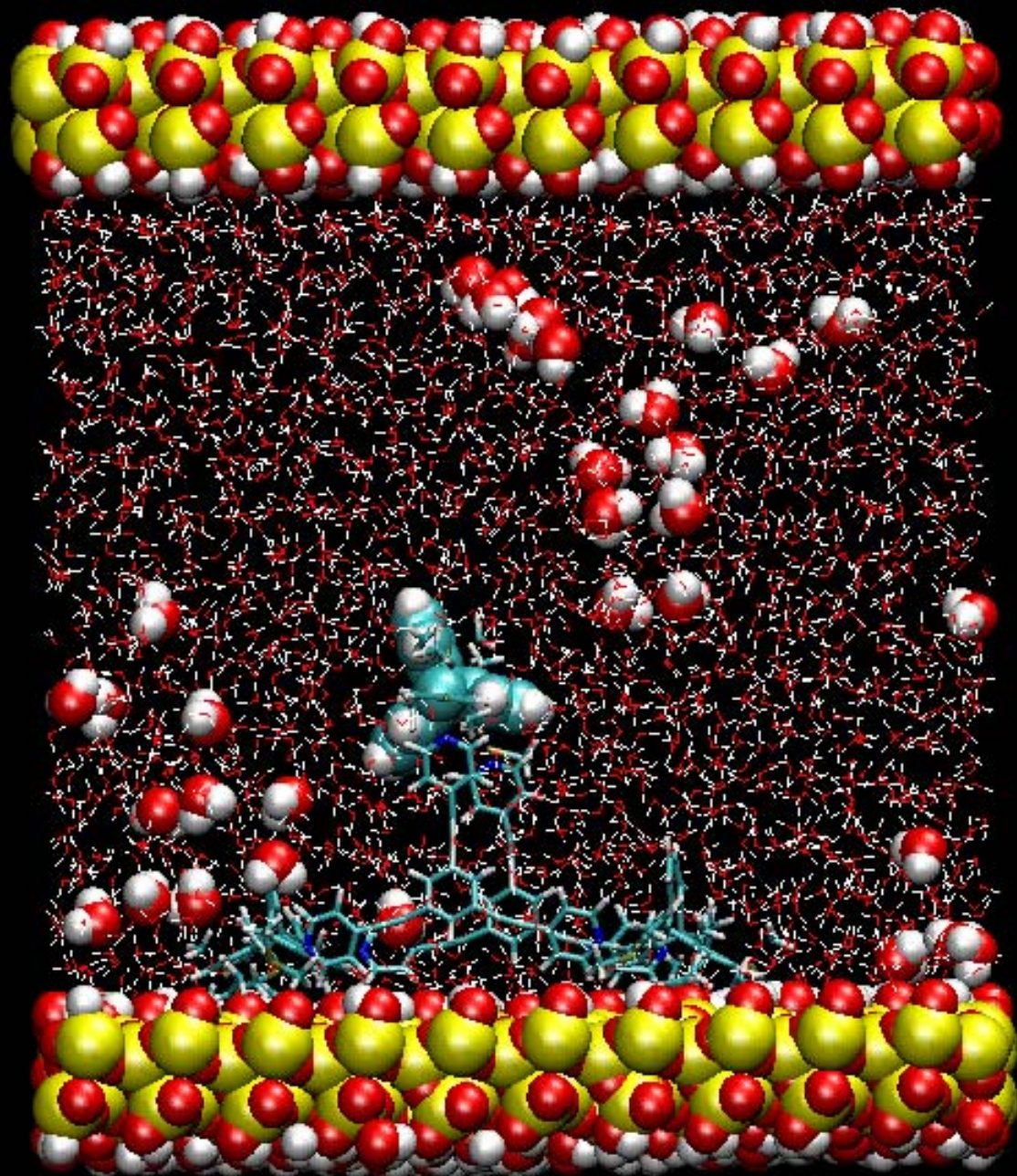
elektrické pole: 90 GHz / 6 GV/m

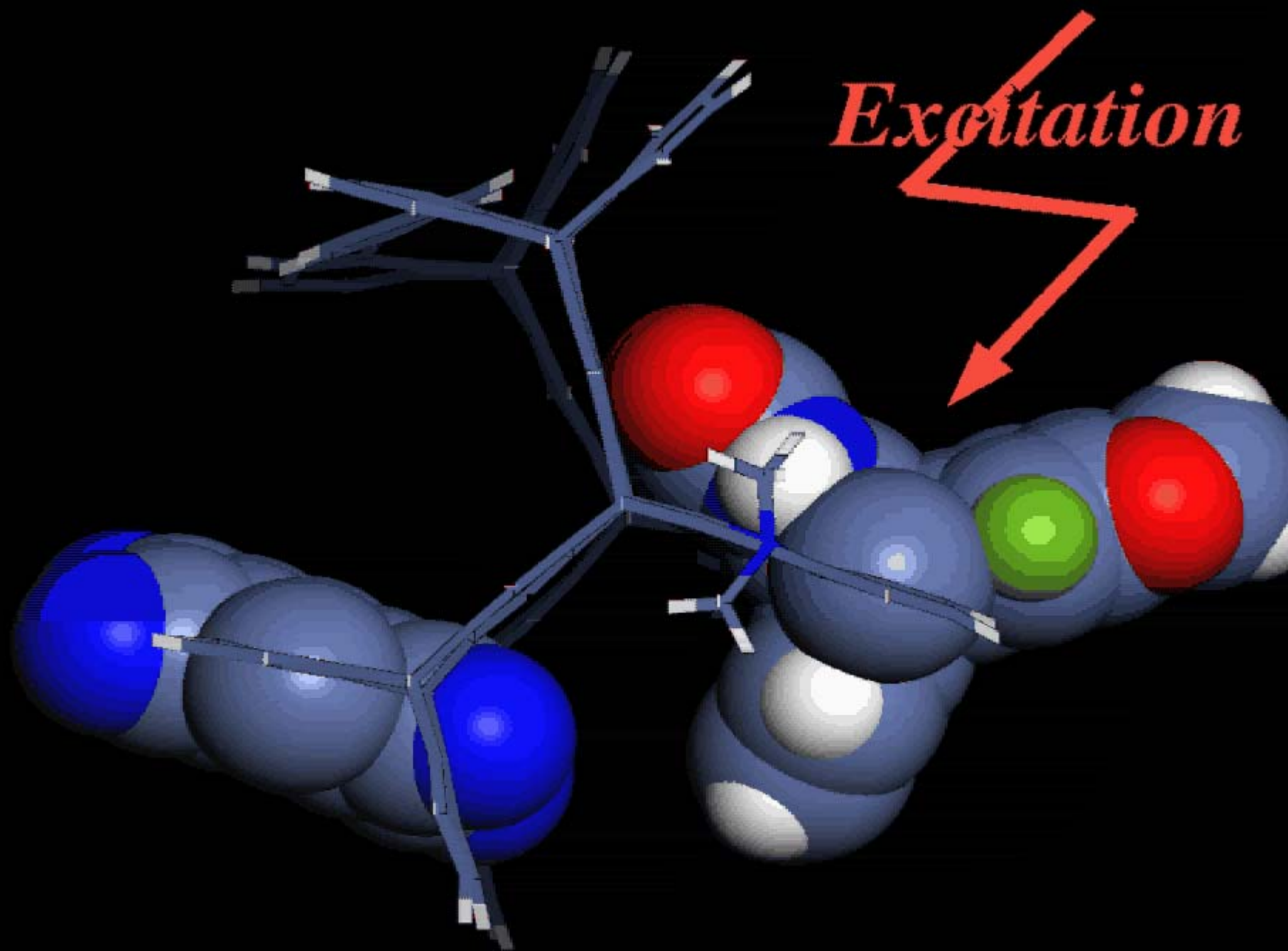


Spočtená dynamika na povrchu zlata

elektrické pole: 90 GHz / 4.4 GV/m



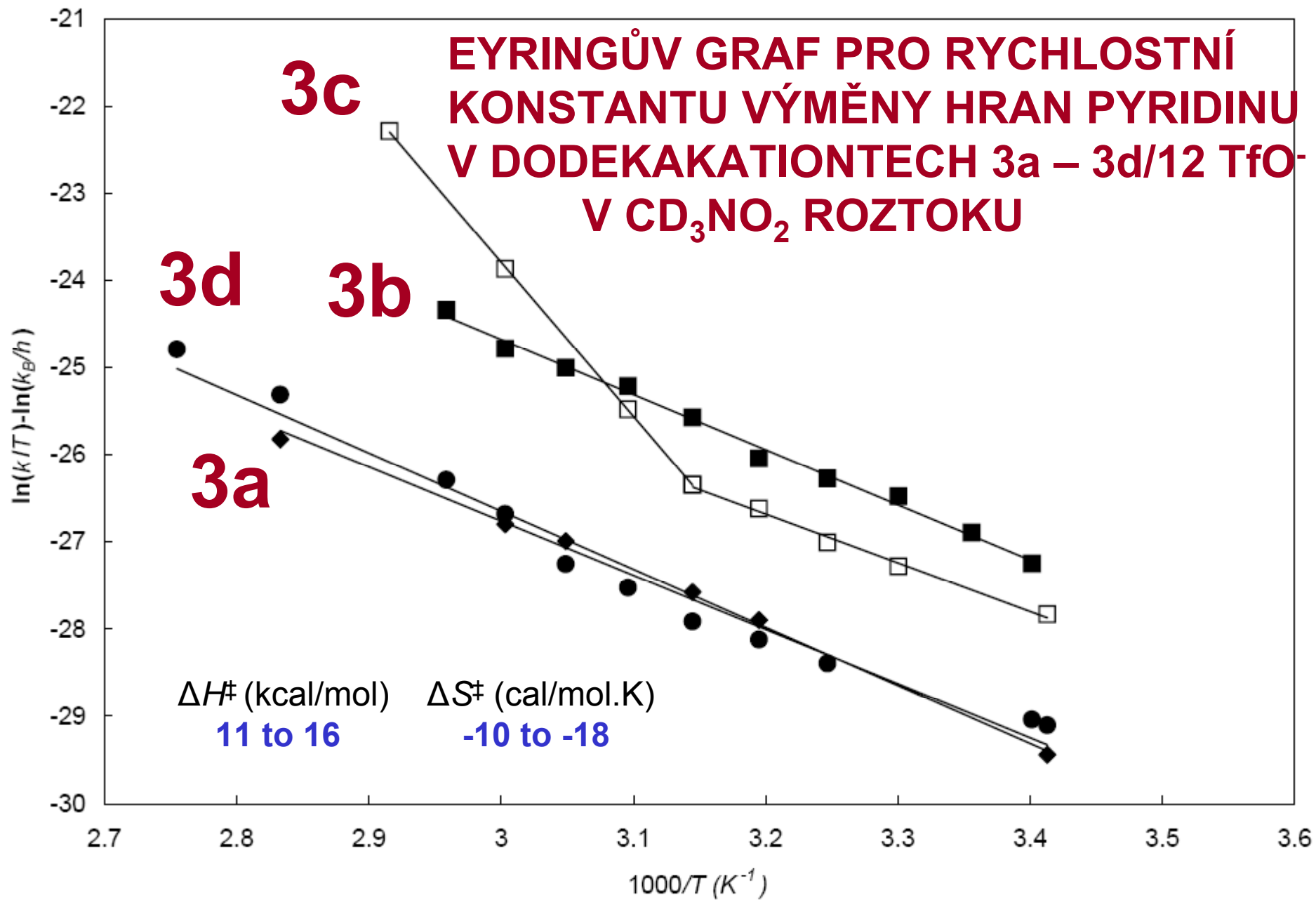




PŘEHLED

- výzkum vzdáleně cílený: molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- **náhodný objev: bublina v molekulární kleci (nejspíš)**
 - **kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy**
- náhodný objev: velmi rozvětvený polymer
 - bude k něčemu dobrý?
- výzkum téměř užitý: štěpení singletové excitace
 - až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?
- trochu zamyšlení nad vědou – zda a jak ji řídit?
 - všeho s mírou

**EYRINGŮV GRAF PRO RYCHLOSTNÍ
KONSTANTU VÝMĚNY HRAN PYRIDINU
V DODEKAKATIONTECH 3a – 3d/12 TfO-
V CD₃NO₂ ROZTOKU**



PŘEHLED

- výzkum vzdáleně cílený: molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- náhodný objev: bublina v molekulární kleci (nejspíš)
 - kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy
- **náhodný objev: velmi rozvětvený polymer**
 - **bude k něčemu dobrý?**
- výzkum téměř užitý: štěpení singletové excitace
 - až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?
- trochu zamyšlení nad vědou – zda a jak ji řídit?
 - všeho s mírou

Li⁺ catalyza adice metylového radikálu na etylen byla předpovězena ab inicio výpočty v roce 1986

Timothy Clark (Univ. Erlangen, Germany): aktivační energie v plynné fázi je snížena z 14.4 na 6.0 kcal/mol, když je etylen komplexován s Li⁺ (Clark, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1774).

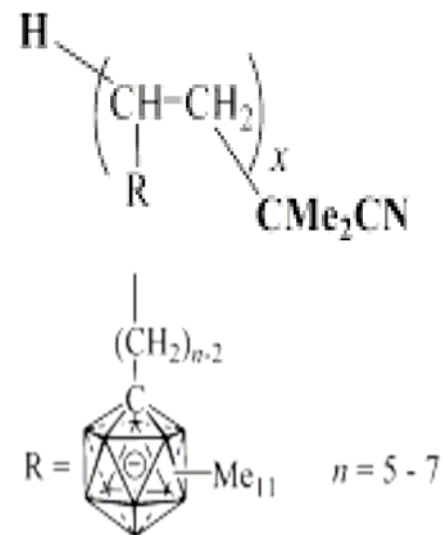
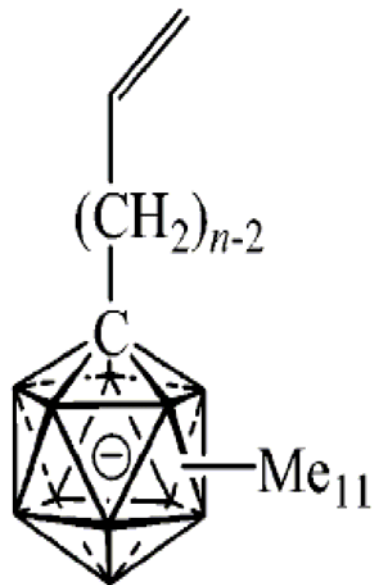
Náhodné pozorování první polymerizace neaktivovaného alkeny, katalyzované kationty Li⁺:

Dr. Steffi Körbe

si všimla, že lithná sůl C-alkenylovaného undekametylovaného carborátového aniontu na vzduchu samovolně oligomerizuje z důvodů, které se zdály záhadné. **Dr. Kamesh Vyakaranam** zjistil, že reakce je radikálová (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5680).

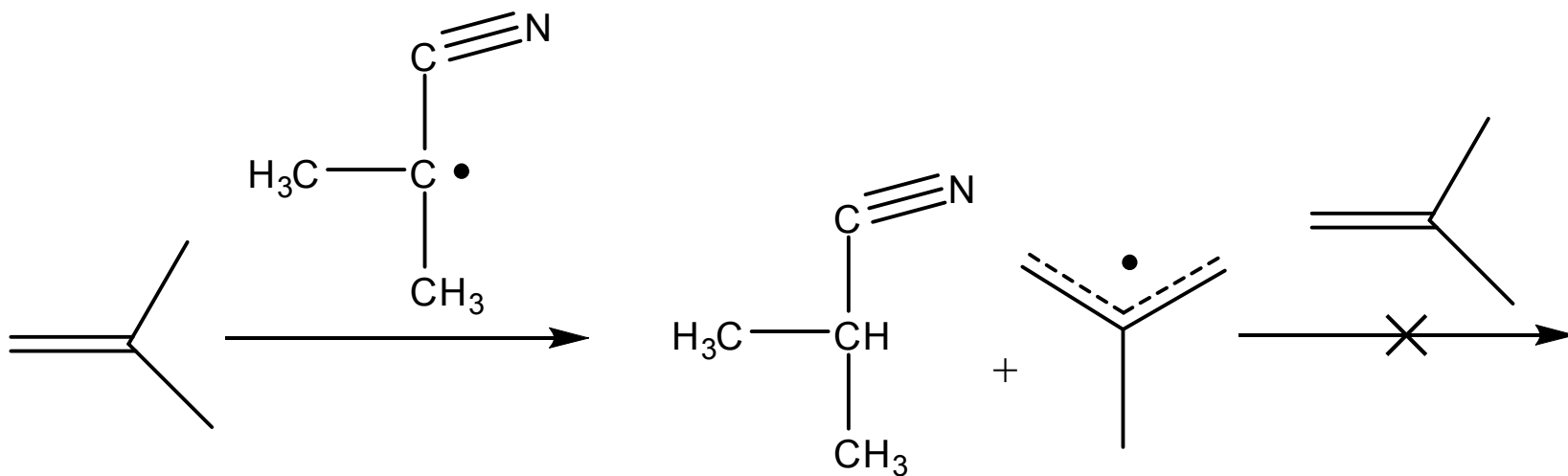
Další krok:

polymerizovaly by jednoduché alkeny?



POLYISOBUTYLEN (PIB)

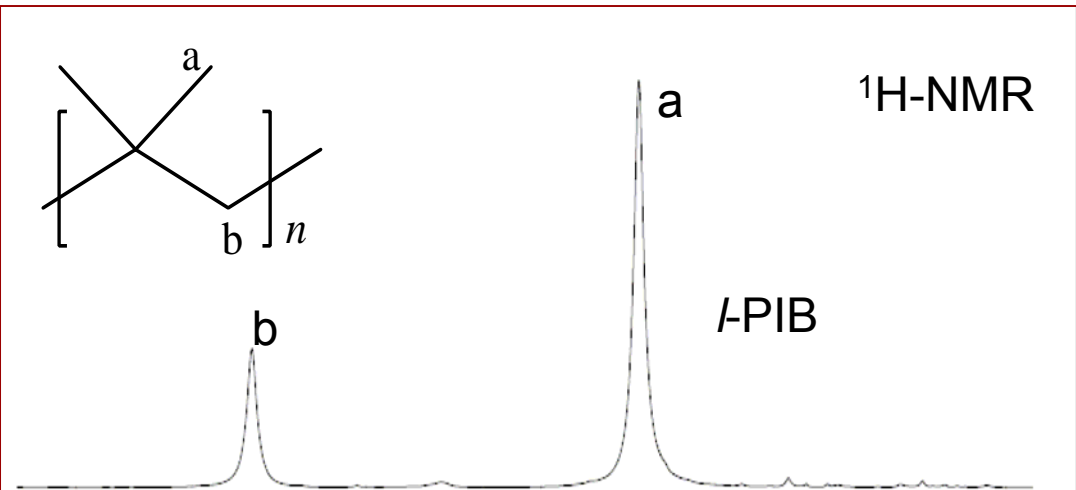
Isobutylen je zejména nevhodný pro radikálovou polymerizaci, neboť vytváří allylové radikály abstrakcí vodíkových atomů v allylových polohách



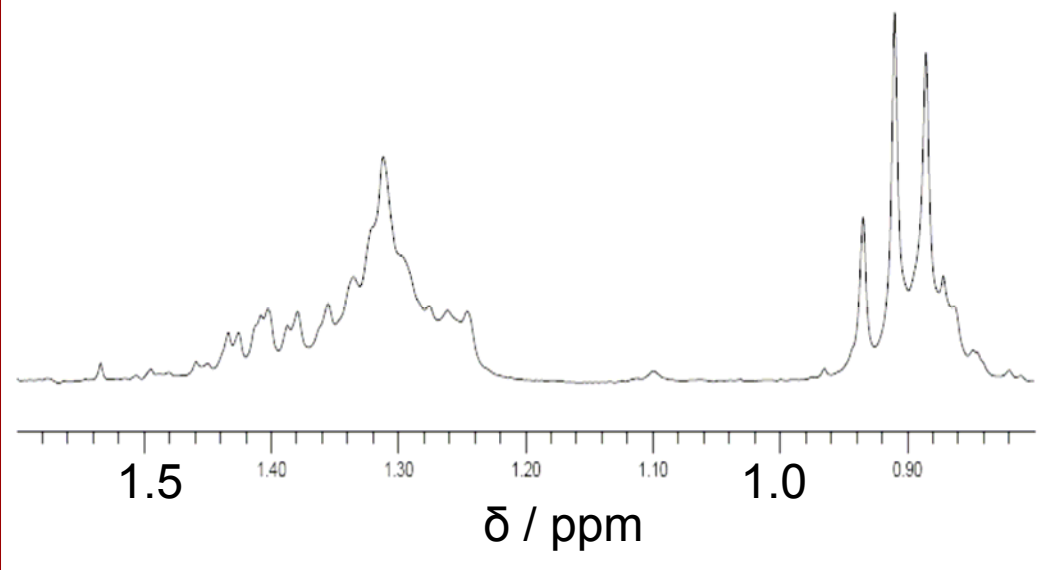
Odian, G. *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 4th Edition, 2004, Ch. 3, p. 201.

Isobutylen + radikálový iniciátor + LiCB₁₁Me₁₂ v dosti inertním rozpouštědle poskytují nový izomer PIB

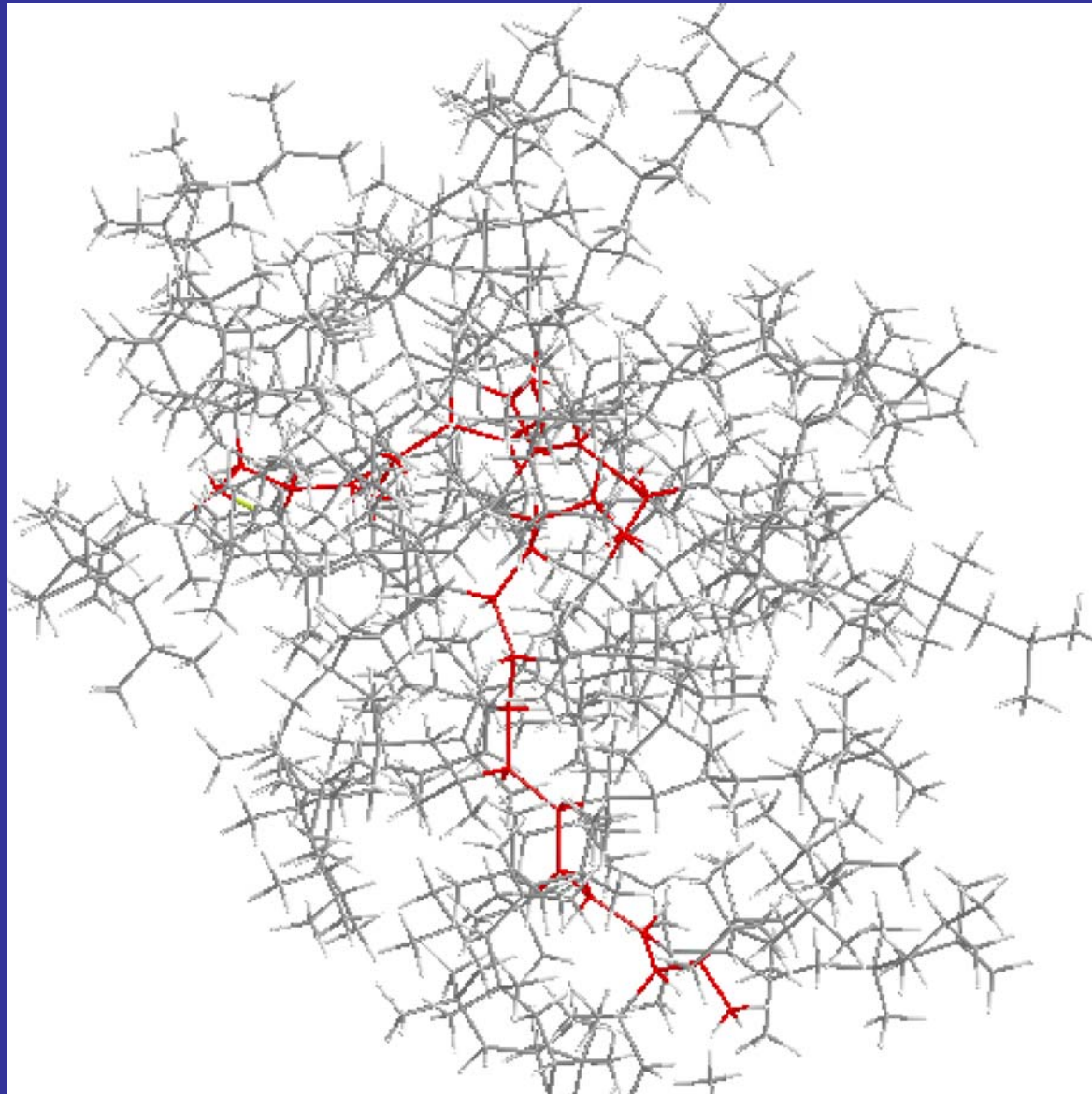
***l*-PIB**



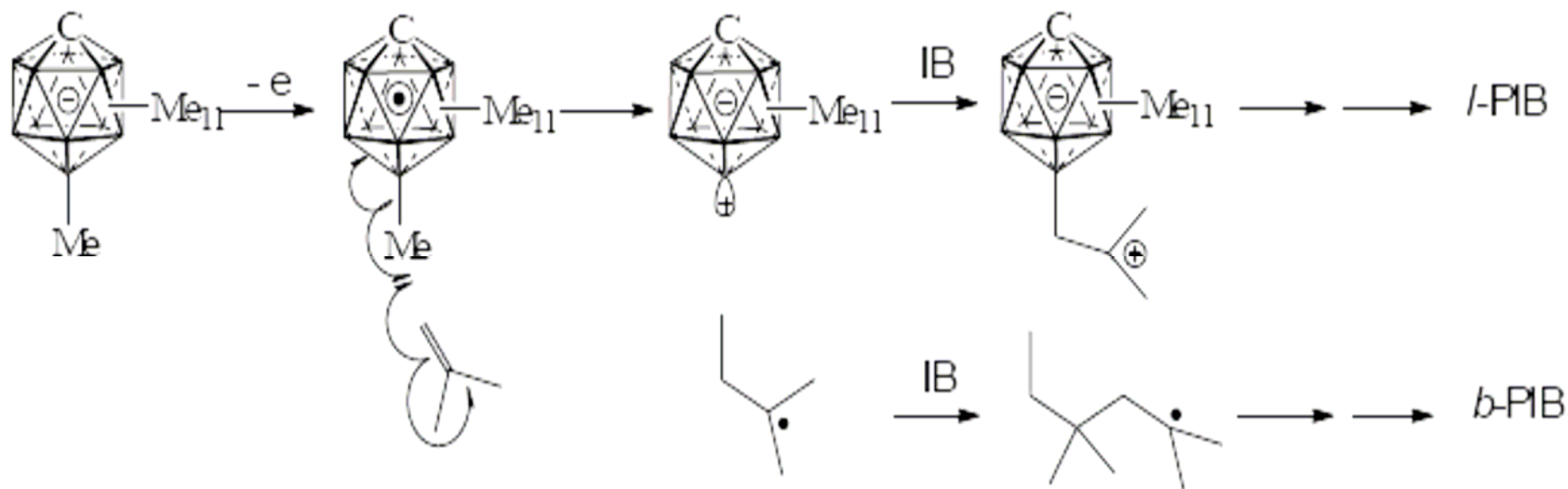
***b*-PIB**



***b*-PIB : 30 větvi ($M_w \sim 8600$)**



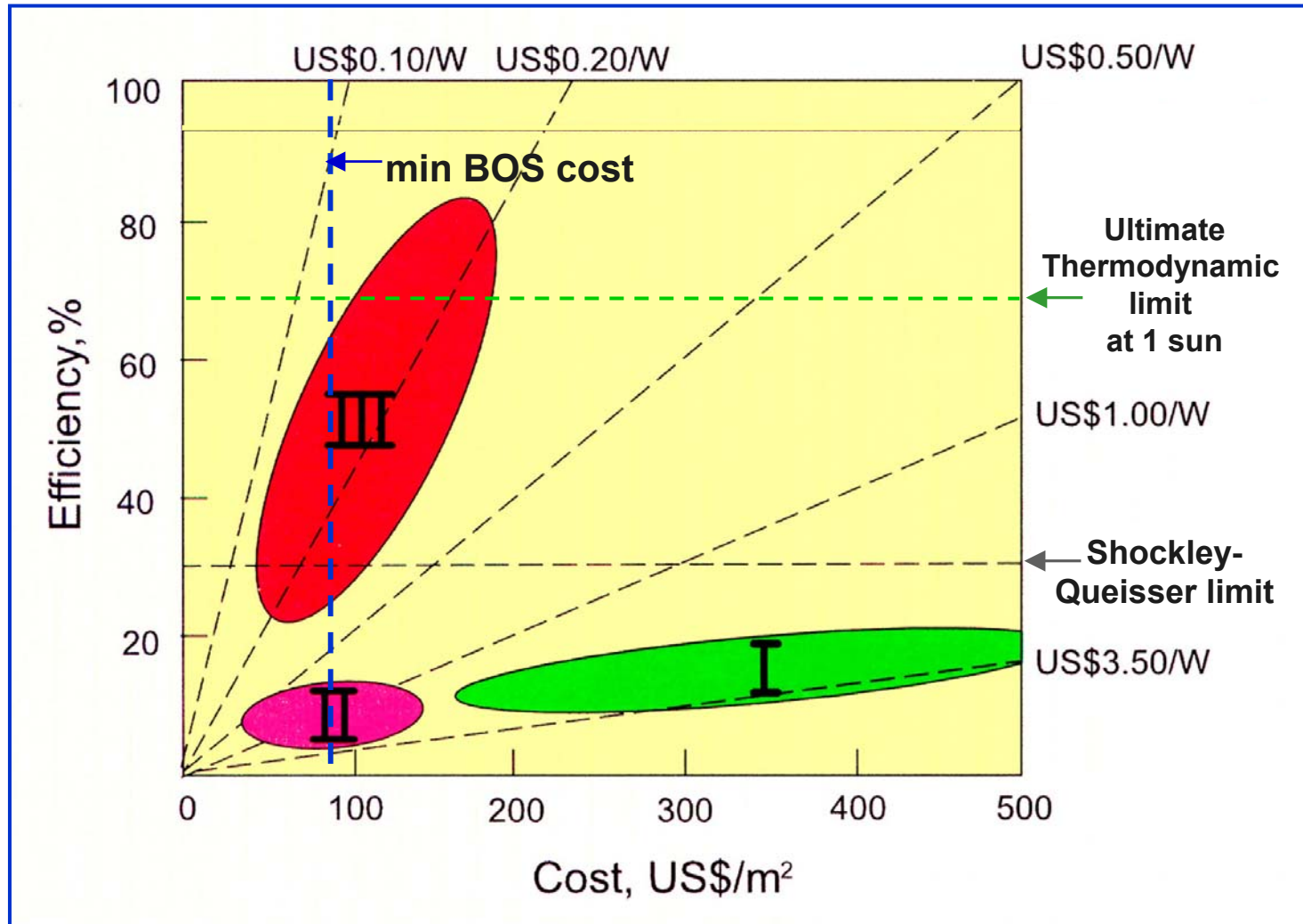
Jak dochází k současné tvorbě *b*-PIB a *l*-PIB?



PŘEHLED

- výzkum vzdáleně cílený: molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- náhodný objev: bublina v molekulární kleci (nejspíš)
 - kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy
- náhodný objev: velmi rozvětvený polymer
 - bude k něčemu dobrý?
- **výzkum téměř užitý: štěpení singletové excitace**
 - **až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?**
- trochu zamyšlení nad vědou – zda a jak ji řídit?
 - všeho s mírou

Fotovoltaický článek: cena a účinnost



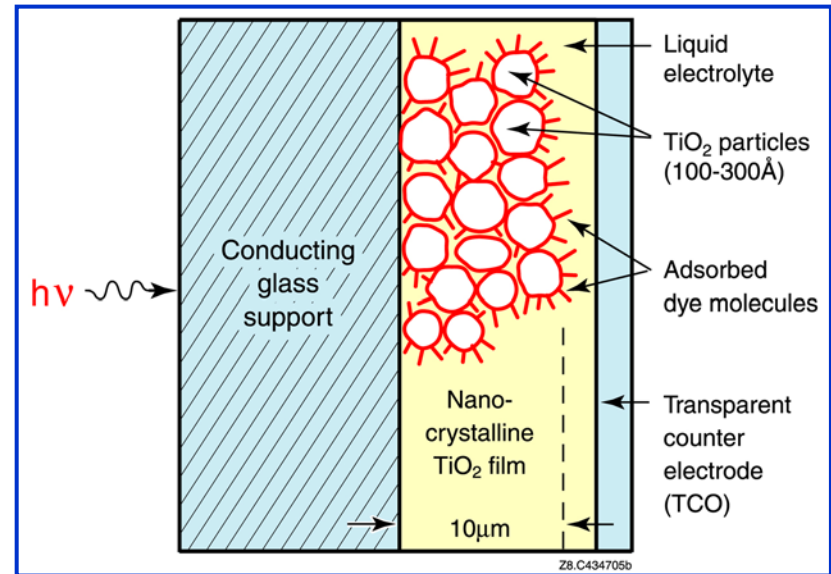
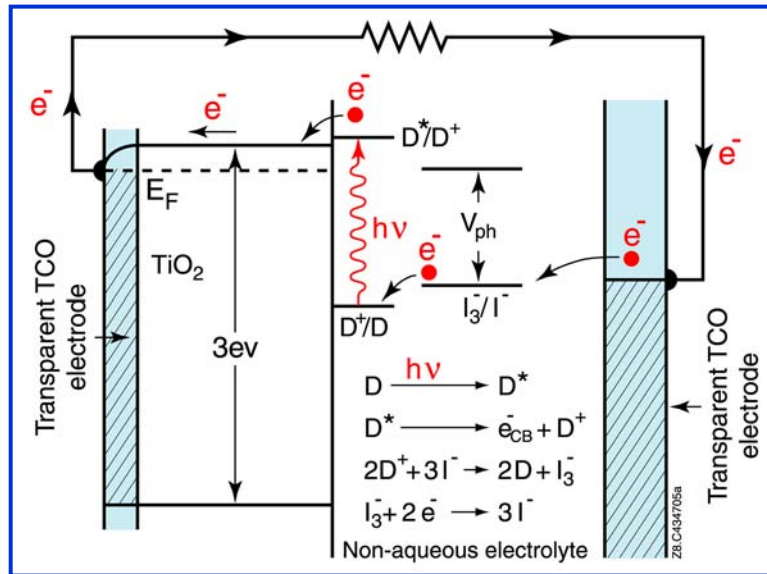
pro \$0.02/kWh potřebujeme celkovou cenu \$0.40/W_p

GRÄTZELŮV SOLÁRNÍ ČLÁNEK

M. Grätzel, Nature, **414**, 338(2001)

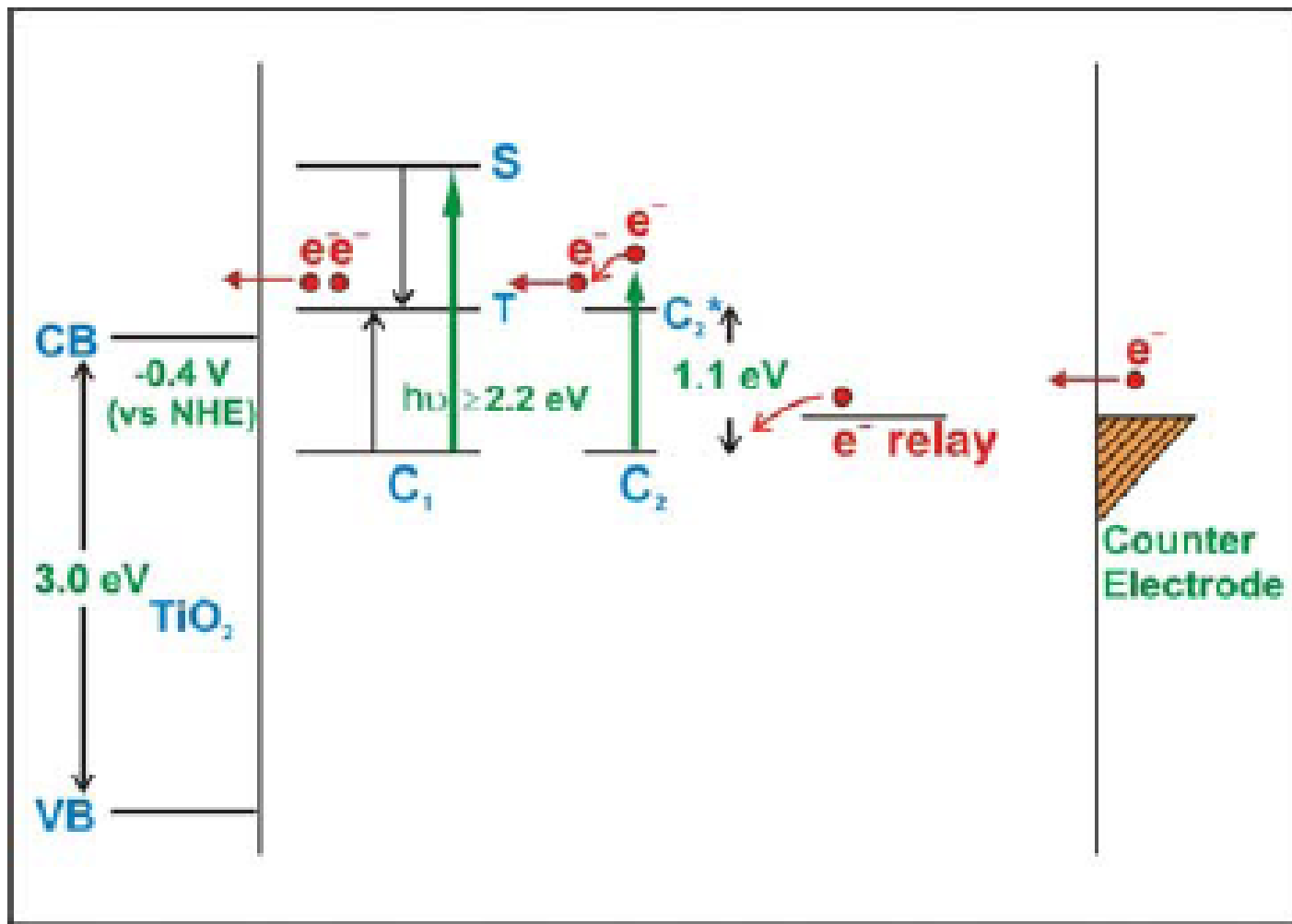
Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Photochemical Solar Cell

Band Diagram

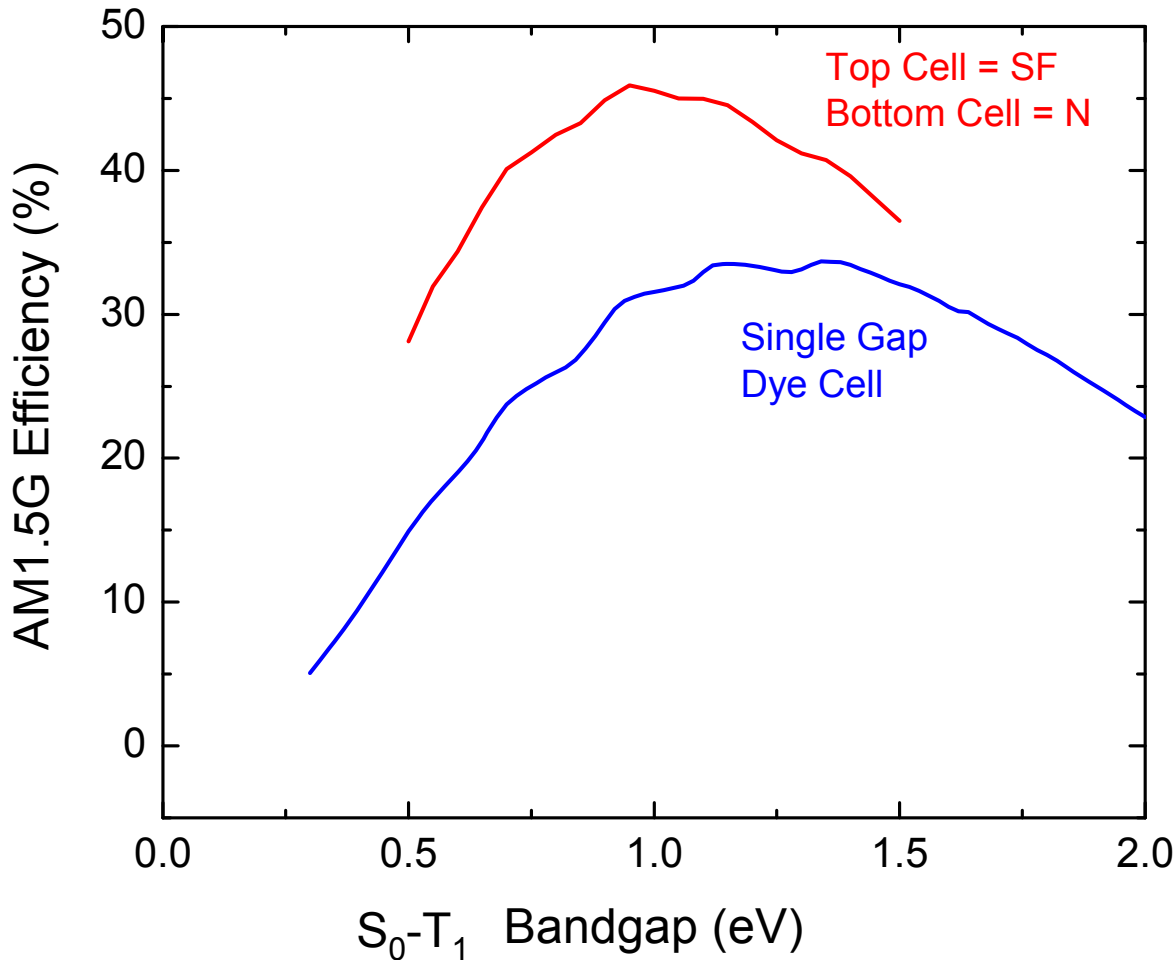


Redox potentials: TiO_2 CB = -0.5 V; $D^+/D = +0.7 - 1.1$ V; $R/R^- = 0.5$ V

SCHEMA SOLÁRNÍHO ČLÁNKU VYUŽÍVAJÍCÍHO SINGLETOVÉHO ŠTĚPENÍ (SINGLET FISSION, SF)



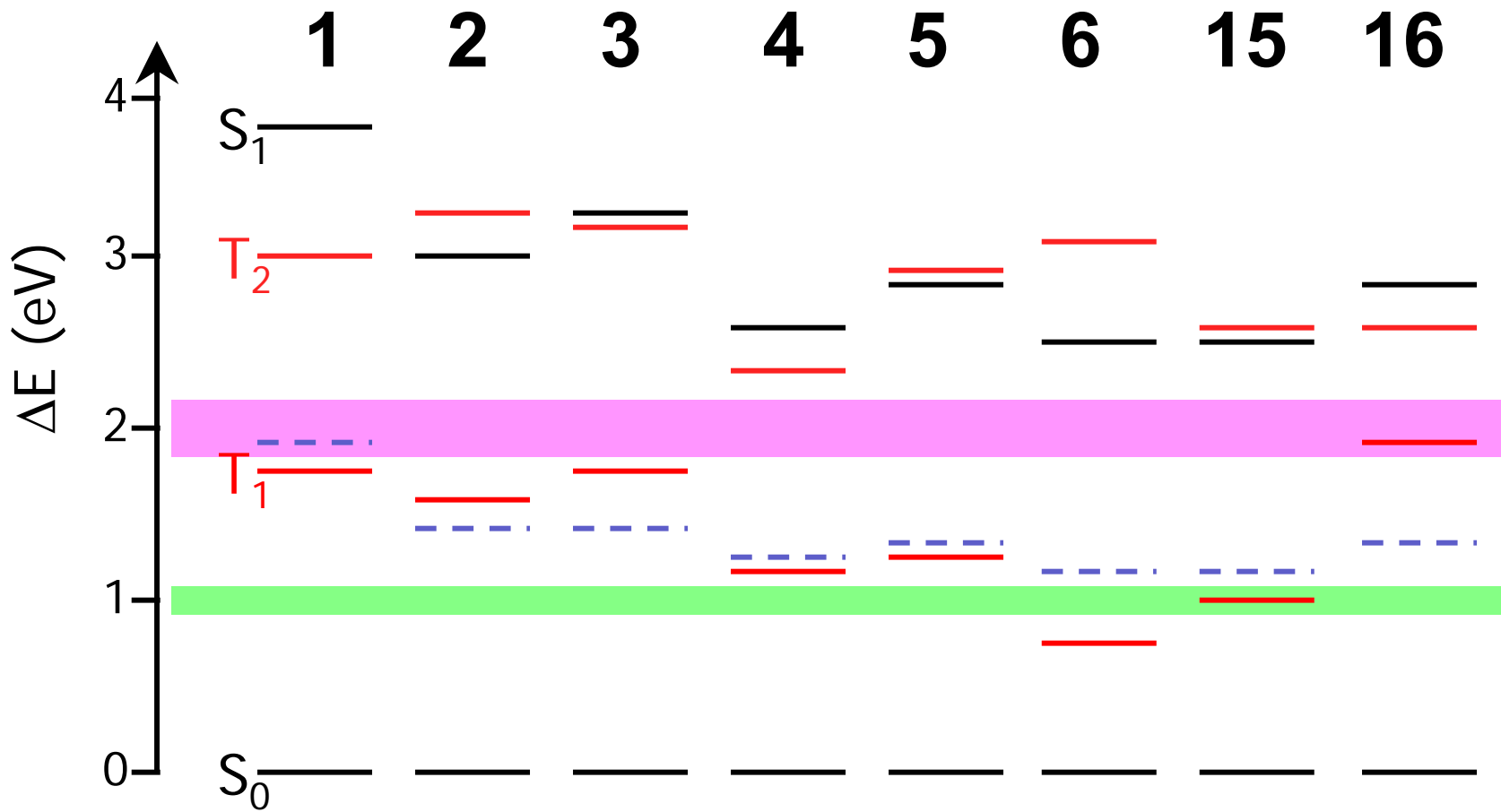
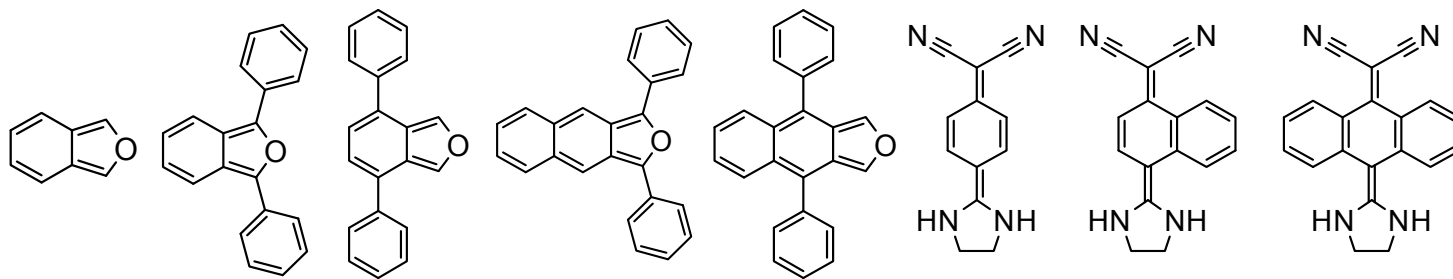
SINGLETOVÉ ŠTĚPENÍ – OČEKÁVANÝ VLIV NA ÚČINNOST SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ



Assumptions:

- detailed balance
- 1 Sun illumination
- full absorption of incident solar light above 1.1 eV
- optimal charge collection efficiency

PPP excitační energie



1,3-DIFENYLIISOBENZOFURAN

MONOMER A DIMERY V PEVNÉ FÁZI

~ 50% tripletu mechanismem SF (singlet fission)

MONOMER V ROZTOKU

0% tripletu

SLABĚ SPŘAŽENÉ DIMERY

V NEPOLÁRNÍM ROZTOKU: 0% tripletu

V POLÁRNÍM ROZTOKU: ~10% tripletu

mechanismem radikál kation – radikál anion (nikoliv SF)

SILNĚ SPŘAŽENÝ DIMER V ROZTOKU

~3% tripletu mechanismem SF (energetický práh)

PŘEHLED

- výzkum vzdáleně cílený: molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- náhodný objev: bublina v molekulární kleci (nejspíš)
 - kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy
- náhodný objev: velmi rozvětvený polymer
 - bude k něčemu dobrý?
- výzkum téměř užitý: štěpení singletové excitace
 - až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?
- **trochu zamyšlení nad vědou – zda a jak ji řídit?**
 - **všeho s mírou**

SOUHRN: CO JSME PROBRALI

- **výzkum vzdáleně cílený:** molekulární rotor
 - točí se, k ničemu není, ale třeba jednou bude?
- **náhodný objev:** bublina v molekulární kleci (nejspíš)
 - kuriosita, avšak možná důležitá pro vysvětlení narkosy
- **náhodný objev:** velmi rozvětvený polymer
 - bude k něčemu dobrý?
- **výzkum téměř užitý:** štěpení singletové excitace
 - až mu lépe porozumíme, zlepšíme sluneční články?
- **trochu zamyšlení nad vědou** – zda a jak ji řídit?
 - všeho s mírou

KDO PRACOVAL

T. Magnera	D. Caskey	M.-B. Mulcahy
D. Horinek	J. Vacek	S. Koerbe
K. Vyakaranam	A. Nozik	V. Volkis
R. Shoemaker	J. Johnson	I. Paci
X. Chen	A. Akdag	G. Kottas