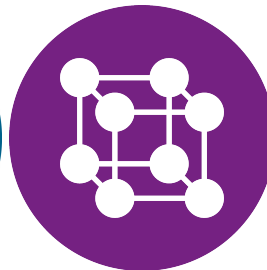


Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Justyna STACHERA - MOLEND



SAMOORGANIZACJA WYBRANYCH DISKOTYCZNYCH CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW
POCHODNYCH BENZO-TRIAZIN I TRÓJFENYLI TWORZĄCYCH WARSTWY
LANGMUIRA NA GRANICY FAZ POWIETRZE-WODA I NA PODŁOŻACH STAŁYCH

Promotor:

prof. dr hab. Tomasz MARTYŃSKI

Promotor pomocniczy:

dr Ewa CHRZUMNICKA

Poznań, 2025

*Panu prof. dr. hab. Tomaszowi Martyńskiemu
dziękuję za wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość,
którymi obdarzył mnie przez cały okres przygotowania rozprawy.
Jestem wdzięczna za gotowość do pomocy,
rzeczowe wskazówki, naukowe rozmowy,
które zawsze motywowały i inspirowały do dalszej pracy.
Zawsze pozostanę wdzięczna za okazane zaufanie,
Pana zaangażowanie i poświęcony czas*

*Pani dr. Ewie Chrzumnickiej dziękuję za opiekę naukową,
wsparcie i rady przekazane w trakcie realizacji niniejszej rozprawy.
Dr inż. Emilii Piosik dziękuję za pomoc w realizacji badań
oraz merytoryczne wsparcie.
Za pomoc dziękuję również
mgr inż. Darii Piechowiak-Osak, dr. inż. Kamilowi Kędzierskiemu*

*Rozprawę doktorską dedykuję
mojemu Mężowi Łukaszowi Molendzie,
za nieograniczone wsparcie, pomoc i cierpliwość.
Dziękuję, że zawsze mogę na Ciebie liczyć.
Rozprawę doktorską dedykuję moim Rodzicom
Dorocie i Mirosławowi Stacherom,
za to, że nigdy we mnie nie zawątpili, zawsze byli obok,
za możliwość rozwoju, motywację, cierpliwość.
Bez Was nie byłoby mnie w tym miejscu.
Mojemu Bratu Arkadiuszowi Stacherze,
dziękuję za dobre i życzliwe słowo*

Spis najważniejszych skrótów i oznaczeń

Oznaczenie	Opis
DLC	dyskotyczne ciekłe kryształy
N_D	faza nematyczna dyskotyczna
Col	faza kolumnowa
Col_r	faza kolumnowa prostokątna
Col_{tet}	faza kolumnowa kwadratowa
Col_L	faza kolumnowa - warstwowa
Col_h	faza kolumnowa heksagonalna
Col_h^*	faza spiralna
N_D^*	chiralny nematyk
N_L	nematyk boczny
DS3, DS4	1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl
HAT6	2,3,6,7,10,11-Hexakis(hexyloxy)trifenyl
C7	3,4,9,10-tetra-(n-alkoksykarbonylo)-perylen
L	warstwy Langmuira
LB	Langmuir-Blodgett
LS	Langmuir-Schaefer
π	ciśnienie powierzchniowe
π_c	ciśnienie powierzchniowe w punkcie załamania monowarstwy
A	średnia powierzchnia przypadająca na molekułę
A_c	średnia powierzchnia przypadająca na molekułę w punkcie załamania monowarstwy
A_{ext}	powierzchnia uzyskana wskutek ekstrapolowania do wartości $\pi = 0$ prostoliniowego odcinka izotermy, który przedstawia tworzenie uporządkowanej monowarstwy
A_E	powierzchnia nadmiarowa
C_s^{-1}	współczynnik kompresowalności warstwy Langmuira

Oznaczenie	Opis
MF	ułamek molowy
ΔV	potencjał powierzchniowy warstwy
λ	długość fali
δ	szerokość połówkowa
QF	wydajność kwantowa fluorescencji
AFM	Mikroskopia sił atomowych (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BAM	Mikroskop kąta Brewstera (<i>Brewster Angle Microscopy</i>)
H, J	typy agregatów
RSM	parametr chropowatości powierzchni (<i>Surface Roughness Measurement</i>)

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wieloaspektowe badania dyskotycznych ciekłych kryształów wykazujących właściwości paramagnetyczne oraz pochodnej barwnika perylenowego, których celem było ustalenie zdolności związków/układów do utworzenia uporządkowanych struktur w cienkich warstwach. Badania skupiły się przede wszystkim na określeniu zachowania molekuł badanych związków na granicy faz powietrze-woda. Wykorzystane techniki eksperymentalne umożliwiły dokładną analizę organizacji molekularnej w warstwach Langmuira. Zarejestrowane izotermy $\pi - A$ pozwoliły na określenie stabilności warstw, przejść fazowych zachodzących w trakcie sprężania. Informacji o orientacji momentów dipolowych, uporządkowania we wczesnym etapie formowania monowarstwy dostarcza rejestracja zmian potencjału powierzchniowego. Dopełnienie wiedzy na ten temat oraz ewolucji tekstury w czasie sprężenia warstwy stanowi analiza obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopu kąta Brewstera. Zastosowana pochodna barwnika perylenowego o wysokiej wydajności fluorescencji pełni funkcję sondy optycznej, pozwalając na wykrywanie obecności uporządkowanych, bądź zagregowanych form w warstwach dyskotycznego ciekłego kryształu. Następnie przeprowadzono selektywne nanoszenie mono- i wielowarstw metodą Langmuira-Schaefera na podłoże krzemowe oraz kwarcowe. Wykonano analizę widm absorpcji, wzbudzenia i emisji fluorescencji, a także pomiar kąta zwilżania naniesionych warstw. Umożliwiło to scharakteryzowanie i identyfikację oddziaływań między dyskotycznym ciekłym kryształem a pochodną barwnika perylenowego, ocenę zmian właściwości optycznych. Do analizy w skali nanometrowej wykorzystano mikroskop sił atomowych, który pozwolił na ocenę ułożenia molekuł w warstwach jednoskładnikowych jak i mieszaninach oraz naprzemienienie osadzonych warstwach dyskotycznego ciekłego kryształu i barwnika perylenowego. Przeprowadzone badania świadczą o istotnym potencjale aplikacyjnym badanych związków dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem w elektronice molekularnej i spintronice.

Abstract

This dissertation presents a multifaceted study of discotic liquid crystals exhibiting paramagnetic properties and a perylene dye derivative, which aimed to determine the ability of compounds/systems to form ordered structures in thin films. The research focused primarily on determining the behavior of the molecules of the studied compounds at the air-water interface. The experimental techniques used allowed a detailed analysis of the molecular organization in Langmuir layers. The registered $\pi - A$ isotherms made it possible to determine the stability of the layers, the phase transitions occurring during compression. Information about the orientation of dipole moments, ordering in the early stages of monolayer formation is provided by recording changes in surface potential. The analysis of Brewster angle microscopy images completes the knowledge of the monolayers and the evolution of the texture during the compression. The applied perylene dye derivative with high fluorescence efficiency acts as an optical probe, allowing to detect the presence of ordered, or aggregated, forms in discotic liquid crystal layers. Next, selective mono- and multilayer deposition was carried out using the Langmuir-Schaefer method on silicon and quartz substrates. Analysis of absorption, excitation and fluorescence emission spectra, as well as measurement of substrate wettability were carried out. These allowed to characterize and identify the interactions between the discotic liquid crystal and the perylene dye derivative, assess changes in optical properties. Atomic force microscopy was used for nanometer-scale analysis, which allowed us to evaluate the distribution of molecules in single-component layers as well as mixtures and alternating layers of discotic liquid crystal and perylene dye. The conducted studies demonstrate significant application potential of the studied compounds – discotic liquid crystals with a paramagnetic core – in molecular electronics and spintronics.

Spis treści

1	Zagadnienia wprowadzające	13
1.1	Charakterystyka stanu ciekłokrystalicznego	13
1.1.1	Struktura i właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów	14
1.2	Rdzeń w dyskotycznych ciekłych kryształach	17
1.2.1	Benzen	17
1.2.2	Trifenylen	18
1.2.3	Ftalocyjanina	19
1.2.4	Perylen	20
1.3	Fazy ciekłokrystaliczne	21
1.3.1	Struktura fazy nematycznej dyskotycznych ciekłych kryształów .	22
1.3.2	Struktura fazy smektycznej dyskotycznych ciekłych kryształów .	24
1.4	Podział faz kolumnowych w dyskotycznych ciekłych kryształach	25
1.4.1	Faza kolumnowa heksagonalna Col_h	25
1.4.2	Faza kolumnowa prostokątna Col_r	26
1.4.3	Spiralna faza kolumnowa Col_h^* , kolumnowo-warstwowa Col_L , kolumnowa-tetragonalna Col_{tet}	27
1.5	Uporządkowanie dyskotycznych ciekłych kryształów	28
1.6	Orientacja dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda	29
1.7	Zastosowania funkcjonalne materiałów o strukturze dyskotycznej	35
1.8	Dyskotyczne ciekłe kryształy z pramagnetycznym rdzeniem	37
1.9	Warstwy molekularne na granicy faz	39
1.9.1	Adsorpcja na granicy faz powietrze-woda	39
1.9.2	Granica faz	41
1.9.3	Warstwy Langmuira	46
1.9.4	Analiza izoterm napięcie powierzchniowe - powierzchnia	50
1.10	Zasada działania mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera	53
1.11	Pomiar potencjału powierzchniowego	54

1.11.1	Warstwy Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera	56
1.12	Absorpcja i emisja światła	58
1.12.1	Wprowadzenie	58
1.12.2	Absorpcja światła	59
1.12.3	Emisja światła	61
1.12.4	Model ekscytonowy układów molekularnych	64
1.13	Mikroskop sił atomowych	67
2	Materiały i metody	70
2.1	Badane materiały	70
2.1.1	Dyskotyczne ciekłe kryształy z rdzeniem paramagnetycznym . . .	70
2.1.2	Barwnik perylenowy	73
2.1.3	Dyskotyczny ciekły kryształ niewykazujący właściwości magne- tycznych	75
2.2	Metody eksperymentalne	77
2.2.1	Metody wytwarzania warstw molekularnych	77
2.2.1.1	Wprowadzenie	77
2.2.1.2	Technika wytwarzania warstw Langmuira	78
2.2.2	Wytwarzanie warstwy Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera	79
2.2.3	Rejestracja zmian potencjału powierzchniowego w zależności od średniej powierzchni na pojedynczą molekułą	80
2.2.4	Obserwacja tekstur warstw Langmuira pod kątem Brewstera . . .	81
2.3	Metody charakteryzacji warstw Langmuira-Schaefera	82
2.3.1	Absorpcja światła	82
2.3.2	Kąt zwilżania	83
2.3.3	Mikroskop sił atomowych	84
2.3.4	Mikroskop konfokalny fluorescencyjny	85
2.3.5	Spektrofotometr HITACHI F – 4500	86
3	Wyniki i dyskusja	87
3.1	Organizacja molekularna w warstwach Langmuira	87
3.1.1	Izoterma $\pi - A$ dla DS3 i DS4	87
3.1.2	Potencjał powierzchniowy warstw Langmuira DS3 i DS4	93
3.1.3	Określenie tekstur warstw DS3 i DS4 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera	95
3.1.4	Izoterma $\pi - A$ dla HAT6	100
3.1.5	Potencjał powierzchniowy warstw Langmuira HAT6	103

3.1.6	Określenie tekstur warstw HAT6 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera	104
3.1.7	Izoterma $\pi - A$ dla pochodnej barwnika perylenowego	107
3.1.8	Określenie tekstur warstw C7 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera	111
3.2	Właściwości spektralne warstw Langmuira–Schaefera	114
3.2.1	Właściwości absorpcyjne dyskotycznych ciekłych kryształów i pochodnej barwnika w roztworach	114
3.2.2	Właściwości spektroskopowe dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, HAT6 oraz pochodnej barwnika perylenowego C7 osadzonych na podłożu stałym	118
3.3	Widmo wzbudzenia i fluorescencji monowarstw DS4 z C7	130
3.4	Analiza obrazów uzyskanych przy pomocy mikroskopu konfokalnego . . .	134
3.5	Analiza zwilżalności uzyskanych warstw na podłożu stałym	137
3.6	Analiza obrazów topografii uzyskanych przy pomocy mikroskopu sił atomowych	139
4	Podsumowanie	153

Wstęp

Dyskotyczne ciekłe kryształy (DLC, *discotic liquid crystals*) to grupa związków organicznych, których molekuly w swojej budowie posiadają sztywny, płaski rdzeń aromatyczny oraz elastyczne łańcuchy alkilowe. W stężonych roztworach wykazują zdolność do organizowania się w kolumny. Grupa dyskotycznych ciekłych kryształów, które w swojej strukturze posiadają paramagnetyczny rdzeń, cieszy się szczególnym zainteresowaniem. Przekłada się to na unikalne właściwości fizykochemiczne tych materiałów. Te wszystkie cechy wpływają na potencjalne zastosowanie dyskotycznych ciekłych kryształów jako funkcjonalnych materiałów w nowoczesnych technologiach, m.in. w spintronice, pamięciach molekularnych. Pomimo istniejących doniesień literaturowych dotyczących ich struktury krystalicznej oraz analiz prowadzonych w skali makroskopowej, zagadnienia związane z ich zachowaniem w cienkich warstwach pozostają niedostatecznie zbadane. Jednocześnie organizacja molekuł na granicy faz, szczególnie powietrze-woda oraz w warstwach osadzonych na podłożu stałym odgrywa kluczową rolę w projektowaniu funkcjonalnych materiałów dla zastosowań w elektronice molekularnej oraz optoelektronice.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było dostarczenie informacji w brakujących aspektach wiedzy o tej grupie związków poprzez zbadanie własności mono- i wielowarstw dyskotycznych ciekłych kryształów, przede wszystkim pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-ylo z rdzeniem paramagnetycznym, wykazujących zdolność do formowania uporządkowanych faz kolumnowych. W pracy ich właściwości zestawiono ze związkiem referencyjnym 2,3,6,7,10,11-hexakis(hexyloxy)trifenylem o nieparamagnetycznym rdzeniu oraz pochodną barwnika perylenowego 3,4,9,10-tetra-(n-alkoksykarbonylo)-perylenem, który służył zarówno jako sonda jak i składnik utworzonych mieszanin. Istotne również było opracowanie możliwości osadzania dyskotycznego ciekłego kryształu z paramagnetycznym rdzeniem warstwa po warstwie w kontrolowanych warunkach, co byłoby kluczowe dla potencjalnego zastosowania w optoelektronice molekularnej.

W rozprawie doktorskiej głównym przedmiotem pracy była analiza organizacji molekularnej w cienkich warstwach, wpływ struktury molekuł na ich zachowanie na granicy faz i po transferze na podłoża stałe. Przeprowadzono badania pozwoliły na uzyskanie informacji dotyczących samoorganizacji, sposobów formowania uporządkowanych struktur monowarstwowych i wielowarstwowych molekularnych. Wykorzystano szereg

metod charakteryzacji, m.in. izotermy $\pi - A$ Langmuira, które pozwoliły określić przejścia fazowe podczas sprężania monowarstw. Istotnym dopełnieniem dla tej metody badawczej były obserwacje tekstur w trakcie sprężania monowarstw za pomocą mikroskopu kąta Brewstera. Poszerzenie analizy zapewnia pomiar potencjału powierzchniowego ($\Delta V - A$), który dostarcza informacji na temat ułożenia momentów dipolowych w danym etapie sprężania. Po dokonaniu oceny możliwości osadzenia materiałów na podłożu stałe z wykorzystaniem powyższych badań naniesiono je metodą Langmuira-Schaefera. Następnie dokonano charakteryzacji uzyskanych mono- i wielowarstw z wykorzystaniem technik spektroskopii absorpcyjnej, emisyjnej, mikroskopu konfokalnego, pomiaru wartości kąta zwilżania oraz weryfikacji topografii osadzonego materiału na podłożu stałym mikroskopem sił atomowych.

Rozprawa doktorska składa się z trzech głównych działów oraz podsumowania. Rozdział 1. zawiera wybrane zagadnienia wprowadzające w tematykę rozprawy doktorskiej. Przedstawiono w nim podstawowe informacje dotyczące dyskotycznych ciekłych kryształów (ich uporządkowanie, budowa w zależności od rodzaju rdzenia, występowanie faz), możliwości aplikacyjne, podstawy fizyczne techniki Langmuira, Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera. Omówiono także wprowadzenie do metod charakteryzacji utworzonych mono- i wielowarstw: termodynamiki warstw Langmuira (analiza przebiegu izoterm), mikroskopu kąta Brewstera, spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, mikroskopu konfokalnego, a także mikroskopu sił atomowych.

W kolejnym rozdziale opisano badane materiały, sposób przygotowania próbek, a także wykorzystywane w pracy metody eksperymentalne.

Rozdział 3. o kluczowym znaczeniu, zawiera wyniki własnych badań i ich interpretację. Przedstawiono rezultaty dotyczące badanych dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem jak i bez oraz pochodnej barwnika perylenowego w warstwach Langmuira, Langmuira-Schaefera. Charakterystykę uzupełniły wyniki badań tekstur warstw Langmuira z użyciem mikroskopu kąta Brewstera, kąta zwilżania, spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, właściwości emisyjnych i tekstur warstw Langmuira-Schaefera za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz mikroskopia sił atomowych.

Rozprawę doktorską kończy podsumowanie uzyskanych rezultatów oraz zestawienie najważniejszych wniosków na podstawie przeprowadzonych badań.

Zagadnienia wprowadzające

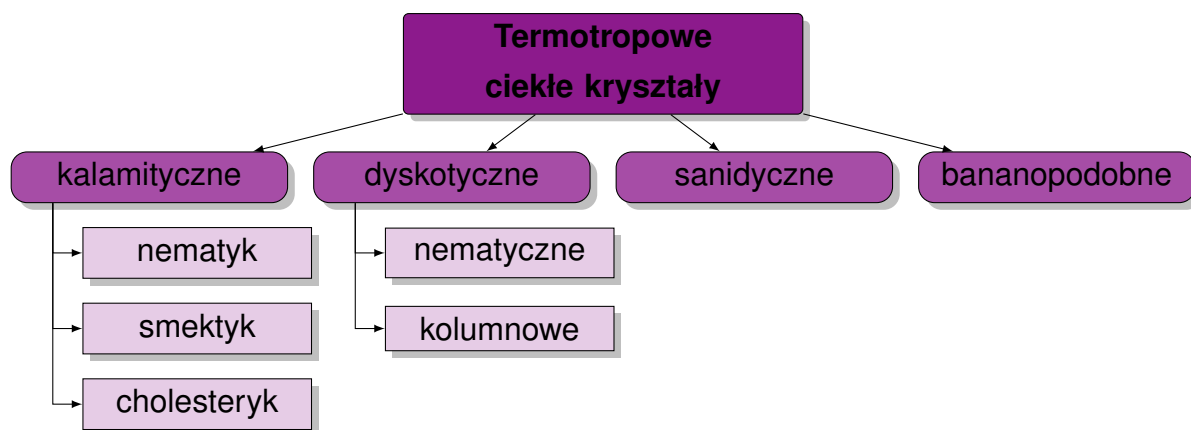
1.1 Charakterystyka stanu ciekłokrystalicznego

Powszechnie rozróżnia się trzy podstawowe stany skupienia materii: ciało stałe, ciecz i gaz. Ciała stałe mogą być amorficzne lub krystaliczne. Gdy ciało o budowie krystalicznej podgrzewamy, to w temperaturze topnienia zachodzi przemiana fazowa kryształu w ciecz izotropową. Istnieją substancje, dla których między ciałem stałym, a cieczą izotropową występuje faza pośrednia. Cechuje się ona płynnością jak ciecz izotropowa oraz anizotropią właściwości fizycznych, jaką obserwuje się w ciałach stałych o budowie krystalicznej o uporządkowanym ułożeniu cząsteczek. Tego rodzaju fazy nazwano mezofazami (z języka greckiego *mezos* - pośredni), bądź fazami ciekłokrystalicznymi. Anizotropia geometryczna molekuł ciekłych kryształów jest podstawowym kryterium, które określa czy dany związek utworzy fazę ciekłokrystaliczną [1,2].

Klasyfikacji związków ciekłokrystalicznych można dokonać ze względu na rodzaj powstawania, typ mezofazy jak i kształt molekuly:

- kalamityczne - o kształcie molekuł zbliżonych do prętów,
- dyskotyczne - o kształcie molekuł zbliżonym do dysków,
- sanidyczne - o kształcie molekuł zbliżonym do prostopadłościanów (cegieł),
- bananopodobne - o kształcie molekuł zbliżonych do bananów.

Podział ten przedstawia Rys. 1.1.



Rysunek 1.1: Podział termotropowych ciekłych kryształów ze względu na kształt molekuł.

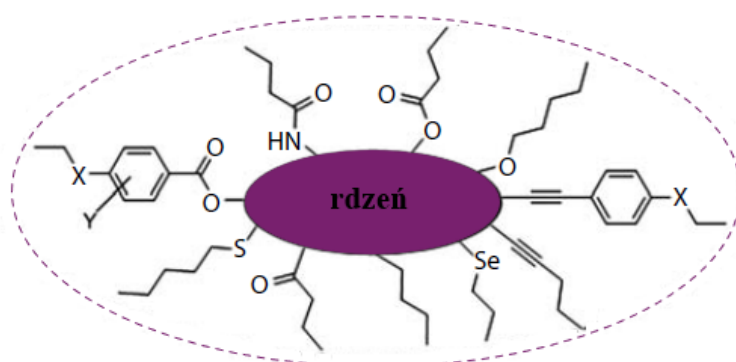
1.1.1 Struktura i właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów

Molekuły ciekłych kryształów w wyniku oddziaływań dalekozasięgowych tworzą makroskopowe uporządkowane struktury ciekłokrystaliczne. Ze względu na różnice w przestrzennym ułożeniu molekuł, zgodnie z klasyfikacją G. Friedela podaną w 1922 r., ciekłe kryształy dzieli się na nematyki, smektyki, ciekłe kryształy cholesterolowe (dziś nematyki chiralne), a także kolumnowe [1-2]. Termin dyskotyczny ciekły kryształ ma dwa powiązane znaczenia: cząsteczki o kształcie dysku oraz fazy ciekłokrystaliczne z symetrią kolumnową i dwuosiową. Przez pewien okres czasu te dwa sformułowania występowały zamiennie. Dzisiaj jednak wiadomo, że wiele molekuł, które nie mają dyskopodobnego kształtu mogą formować się w kolumny.

Dyskusja o dyskotycznych ciekłych kryształach rozpoczęła się w 1923 roku. Podczas badań nad płaskimi cząsteczkami z grup trifenyli oraz perylenów Vorländer zasugerował możliwość występowania faz ciekłokrystalicznych z zachowaniem upakowania podobnego do „kolumn Volty”. Jednocześnie nie był w stanie zaobserwować mezomorfizmu badanych materiałów. Przełom w eksperymencie nastąpił w 1977 roku, kiedy to Chandrasekhar opublikował swoje odkrycia dotyczące mezomorficznych właściwości benzeno-hexa-n-alkaniany, które uzyskał metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC, *differential scanning calorimetry*), polaryzacyjnej mikroskopii optycznej (POM, *polarised optical microscope*) oraz dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD, *X-ray diffraction*). Uważane jest to za narodziny kolejnej grupy ciekłych kryształów [3-4].

Współczesne społeczeństwo korzysta z wielu urządzeń elektronicznych – od notebooków, tabletów, aparatów cyfrowych, po płaskie telewizory, systemy wbudowane, samochody i instalacje przemysłowe. Wciąż jednak istnieje pilna potrzeba dalszej miniaturyzacji tego typu elektroniki, aby ograniczyć kosztowny pobór energii. Ciekłe kryształy o budowie kalamitycznej (prętopodobnej) odegrały istotną rolę w tym procesie – zwłaszcza w du-

żych wyświetlaczach panelowych – ich dyskotyczne odpowiedniki, mimo kilku konkretnych zastosowań, takich jak folie kompensacyjne w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, czujniki gazu itp., nadal znajdują się na etapie badań. Obecnie prowadzone badania koncentrują się na opracowywaniu nowych materiałów, pogłębianiu wiedzy na temat zależności między strukturą, a właściwościami oraz projektowaniu związków wykazujących pożądane cechy mezomorficzne i fizykochemiczne dla zastosowania dyskotycznych ciekłych kryształów jako anizotropowych półprzewodników organicznych w organicznych tranzystorach polowych (OFET, *organic field effect transistor*), organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED, *organic light-emitting diode*), i organicznych urządzeniach fotowoltaicznych (OPV, *organic photovoltaic*) [3-4]. Celem tych działań jest odpowiedź na pytania dotyczące nie tylko potencjalnego zastosowania ale także dotyczące mechanizmów samoorganizacji w tego rodzaju układach. Prętopodobne molekuly ciekłych kryształów preferują tworzenie mezofaz nematicznych, bądź smektycznych. Dyskopodobny kształt molekuł sprzyja samoorganizacji w jednowymiarowe kolumny, bądź dwuwymiarowych mezofaz, z jednowymiarowym uporządkowaniem orientacji dalekiego zasięgu oraz dwuwymiarowego porządku orientacyjnego. Na Rys. 1.2 przedstawiony jest schemat struktury molekuly dyskotycznych ciekłych kryształów.



Rysunek 1.2: Ogólny schemat budowy molekularnej dyskotycznych ciekłych kryształów [2].

Dyskotyczne ciekłe kryształy z reguły zbudowane są z płaskiego, sztywnego i aromatycznego rdzenia, do którego dołączone są elastyczne łańcuchy alifatyczne. Poprzez dopasowanie kształtu, rozmiaru oraz charakteru centralnego rdzenia i bocznych łańcuchów dąży się do uzyskania samoorganizacji molekuł w konkretne mezofazy [2-3]. Co więcej ułożenie dyskopodobnych molekuł w jednowymiarowe kolumny ma istotne znaczenie dla występowania ich najczęstszych faz. Silne oddziaływania typu $\pi - \pi$ pomiędzy cząsteczkami zawierającymi aromatyczny rdzeń sprzyjają ich uporządkowanemu ukła-

dowi wzdłuż krótszej osi, prowadząc do międzycząsteczkowego odstępu rzędu $3,5 - 4,5 \cdot 10^{-10}$ m. Molekuła wykazuje charakter ciekłokrystaliczny dzięki obecności łańcuchów alifatycznych, które w określonych zakresach temperatur nie ulegają uporządkowaniu kolumnowemu [6-7]. Powstawanie kolumnowych mezofaz przypisuje się anizotropii kształtu cząsteczek, oddziaływaniom van der Waalsa zachodzącym pomiędzy rdzeniami cząsteczek oraz zjawisku mikrosegregacji. Mikrosegregacja pomiędzy rdzeniami aromatycznymi, a łańcuchami alifatycznymi w przypadku dyskotycznych ciekłych kryształów to zjawisko przestrzennego rozdzielania się różnych fragmentów cząsteczki na poziomie nanoskali, które prowadzi do uporządkowanej organizacji całego materiału. Obecność łańcuchów alifatycznych znacząco zwiększa rozpuszczalność materiału w rozpuszczalnikach organicznych, co jest ważne przy wytwarzaniu cienkich warstw metodami mokrymi (np. spin-coating, Langmuira-Schaefera). Zazwyczaj odległość międzycząsteczkowa wzdłuż odległości międzykolumnowej jest konsekwencją długości łańcucha i średnicy rdzenia, obejmując przedział $20 - 40 \cdot 10^{-10}$ m. Odstęp między rdzeniem, a rdzeniem wewnątrzmolekularnym wynosi 0,35 nm, natomiast między sąsiednimi kolumnami obejmuje zakres 2 – 4 nm [4]. Elastyczne łańcuchy wokół rdzeni izolują kolumnę od sąsiedniej kolumny. Łańcuchy alifatyczne przyłączone do rdzenia cząsteczki dyskotycznego ciekłego kryształu mają kluczowy wpływ na jego właściwości ciekłokrystaliczne. Choć nie biorą bezpośredniego udziału w oddziaływaniach $\pi - \pi$, to znacząco wpływają na temperatury przejść fazowych, typ mezofazy, stabilność struktury i jej uporządkowanie. Taka struktura zapewnia większą łączność między sąsiednimi cząsteczkami znajdującymi się w obrębie kolumny w stosunku do sąsiedniej kolumny. Takie ułożenie pełni także rolę drutów molekularnych, w obrębie których dochodzi do migracji ładunków (dziur i elektronów) wzdłuż kolumny [4-6].

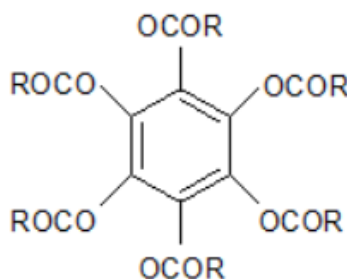
Ułożenie molekuł w obrębie kolumny decyduje o potencjalnym zastosowaniu. Taka budowa została wykorzystana w fotowoltaice. Możliwość tworzenia filmów to kolejna cecha tego typu materiałów dla urządzeń optoelektronicznych. Właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów obejmują samoorganizację dalekiego zasięgu, samoregenerację, czyli zdolność do odtwarzania uporządkowanej struktury.

1.2 Rdzeń w dyskotycznych ciekłych kryształach

Większość dyskotycznych ciekłych kryształów należy do klasy monomerów. Do tej pory opisano około 3000 dyskotycznych ciekłych kryształów, które wywodzą się z ponad 60 różnych rdzeni [9]. Molekuły w kształcie dysku ciekłych kryształów mają charakterystyczny rdzeń chemiczny, który warunkuje ich właściwości mezofazowe. Rdzeń molekuly ma najczęściej sztywną, płaską strukturę, zbudowaną z układów pierścieni aromatycznych: benzen, naftalen, trifenylen, ftalocyjaniana, perylen [2].

1.2.1 Benzen

Benzen to klasyczny sześciocząłowy pierścień aromatyczny (C_6H_6), który często pełni rolę centralnego rdzenia w budowie dyskotycznych ciekłych kryształów. Ma płaską, sztywną i symetryczną geometrię, co czyni go idealnym do oddziaływań typu $\pi - \pi$. Do pierścienia benzenowego można przyłączyć grupy boczne (np. alkilowe, estrowe, eteryczne), które wpływają na mezofazę, a symetria heksagonalna sprzyja kolumnowej organizacji. Benzen jako centralny element zapewnia sztywność i planarną geometrię całej molekuly. Pozwala na łatwą modyfikację chemiczną dla uzyskania pożądanych właściwości fizykochemicznych. Benzen jest często stosowany jako element większych struktur, np. w syntezie heksaestrów [9-11].



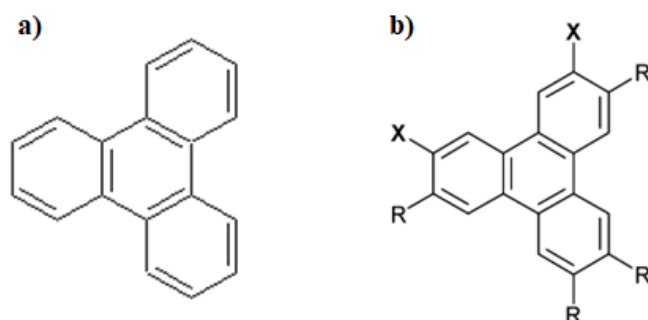
Rysunek 1.3: Molekuła benzenu z dołączonymi grupami estrowymi.

Heksaestry to związki chemiczne, w których do sześciocząłowego pierścienia benzenowego przyłączone jest sześć grup estrowych. Estry są większe niż alkilowe łańcuchy stąd zwiększają promień dysku. Zmiana długości lub rodzaju grup estrowych wpływa na temperaturę przejścia fazowego oraz rodzaj mezofazy (np. heksagonalna kolumnowa vs kubiczna). Estrowe grupy mogą wprowadzać polarność, co poprawia oddziaływania międzykolumnowe lub możliwości funkcjonalizacji (np. pod kątem zastosowań optoelektronicznych). Benzen odegrał kluczową rolę w postępie nauki o materiałach. W 1977 Chandrasekhar ze współpracownikami wykazali (w oparciu o badania optyczne, kalory-

temtryczne i rentgenowskie), że heksaestry benzenu tworzą kolumnowe fazy ciekłokrystaliczne w dyskotycznych ciekłych kryształach. Dlatego też benzen uznawany jest za pierwszy rdzeń w tej grupie związków. Natomiast jego heksaestry pełnią rolę wzorcowych struktur, wpływając na ocenę możliwości aplikacyjnych. Od tego momentu zaprojektowano, dokonano syntezy i zbadano pochodne benzenu, poznając ich mezomorfizm. Ponadto wykazano zdolność do uporządkowania i reorientacji faz kolumnowych, a także oceniono liczne właściwości fizykochemiczne [9-13].

1.2.2 Trifenylen

Trifenylen to policykliczny węglowodór aromatyczny o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{12}$, zbudowany z czterech skondensowanych pierścieni benzenowych tworzących sztywną, płaską strukturę, wokół którego rozmieszczane są różnorodne podstawniki, zwykle: grupy alkilowe (np. n-oktylo, n-decylo), grupy alkoksy ($-OR$), grupy estrowe, ureidowe, czy inne funkcjonalne. Te grupy peryferyjne ułatwiają rozpuszczalność i obniżają temperaturę topnienia, regulującą rodzaj i stabilność mezofazy [2,14-15].



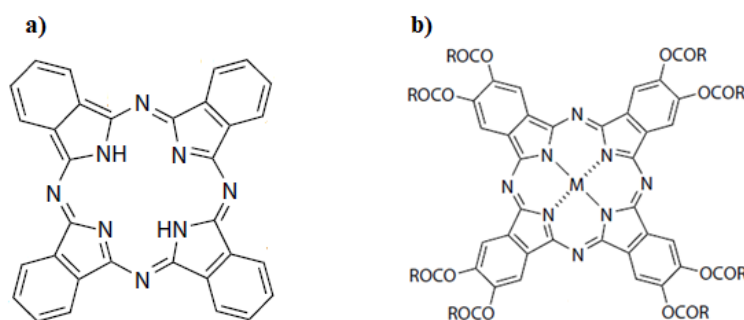
Rysunek 1.4: Molekuła trifenyleny - a) przykład pochodnej trifenyleny - b). Rolę X mogą pełnić, np. SC_6H_{13} , OC_6H_{13} , C_7H_{15} , natomiast R mogą pełnić, np. OC_6H_{13} , SC_6H_{13} [4].

Trifenylen jest idealnym rdzeniem do budowy dyskotycznych ciekłych kryształów ze względu na swoją symetryczną, płaską i aromatyczną strukturę. Po odpowiedniej funkcjonalizacji umożliwia tworzenie stabilnych kolumnowych mezofaz, które są przydatne w elektronice organicznej, optoelektronice i fotonice. Jest to jeden z najlepiej zbadanych i najczęściej stosowanych rdzeni w chemii dyskotycznych ciekłych kryształów. Trifenylen jako rdzeń dla dyskotycznego ciekłego kryształu został zbadany przez grupę francuskich uczonych w 1987 roku. Od tego momentu jest on w centrum zainteresowania naukowców, którzy zajmują się ciekłymi kryształami. Głównym powodem jest fakt, że jego pochodne są stabilne termicznie i chemicznie, wykazują różnorodność mezofaz, a ładunki mogą

migrować jednowymiarowo. Przeprowadzono liczne syntezy w celu przygotowania różnych dyskotycznych ciekłych kryształów opartych na trifenylenach. Dyskotyczne ciekłe kryształy z tej grupy można podzielić na następujące kategorie: symetryczne heksaetery trifenylenowe, niesymetryczne trifenylenowe dyskotyczne ciekłe kryształy, alkoksy – hydroksy trifenyleny, alkoksy-hydroksy trifenyleny, dyskotyczne ciekłe kryształy pochodzące od alkoksy-hydroksy trifenylenów, dyskotyczne ciekłe kryształy otrzymane z symetrycznych heksaaloksy-trifenylenów, dyskotyczne ciekłe kryształy otrzymane z symetrycznych heksabromo-trifenylenów oraz dyskotyczne ciekłe kryształy z trisubstituowanego trifenylenu [2,14-15].

1.2.3 Ftalocyjanina

Ftalocyjanina ($C_{32}H_{18}N_8$) to dwuwymiarowy symetryczny, aromatyczny związek heterocykliczny, który składa się z czterech jednostek iminoizindoliny z wnęką o wymiarach, które umożliwiają umieszczenie jonów różnych metali.



Rysunek 1.5: Molekuła ftalocyjaniny - a). Molekuła ftalocyjaniny z dołączonymi grupami oktaestrów [2].

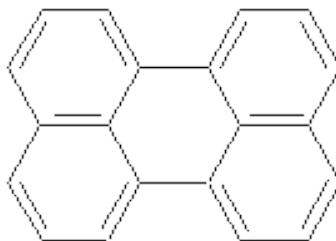
Ftalocyjaniny są związkami makrocyklicznymi, które posiadają alternatywną strukturę pierścienia: atom azotu – atom węgla działając jako ligand tetradentowy. Ftalocyjanina i ich metalopochodne wzbudzają zainteresowanie jako baza do budowy materiałów molekularnych dla elektroniki i optoelektroniki. Ftalocyjaniny mogą działać zarówno jako akceptor jak i donor elektronów w stosunku do innych cząsteczek w zespołach donorowo–akceptorowych. Zdolność do modyfikacji chemicznej ftalocyjanin umożliwia uzyskanie dużej różnorodności powiązanych struktur, a co za tym idzie wdrożyć odpowiednie właściwości fizyczne, elektroniczne czy optyczne [2,16-17].

Ftalocyjaniny mogą samoorganizować się w struktury kolumnowe tworząc wysoko uporządkowane cienkie warstwy, a także termotropowe fazy ciekłokrystaliczne. Funkcjonalizacja grupami alkilowymi, wprowadzenie grup alkilowych zwiększa ich rozpuszczalność,

indukuje fazę ciekłokrystaliczną oraz umożliwia łatwe osadzenie na podłożach. Mezo-geniczne ftalocyjaniny zapewniają łączenie właściwości optoelektronicznych z kontrolą orientacji konwencjonalnych układów ciekłokrystalicznych oraz łatwością wytwarzania cienkich warstw. Od momentu odkrycia zsyntezowano wiele przykładów mezogenicznych ftalocyjanin, które różniły się rodzajem, liczbą, długością czy pozycją elastycznych łańcuchów bocznych. Grupa, która łączy łańcuchy boczne do rdzenia oraz jon metalu, który ulokowany jest w centrum, wpływają na strukturę oraz stabilność termiczną powstałej mezofazy. Mezomorficzne ftalocyjaniny były szeroko badane pod kątem aplikacyjności ze względu na właściwości fizyczne, migrację ładunków, obecność struktury krystalicznej, nieliniowych właściwości optycznych. Rozbudowany rdzeń ftalocyjaniny i jego pochodne wykazują tendencję do agregacji, w wyniku czego powstają supramolekularne włókna możliwe do przeniesienia na podłoże z wykorzystaniem technik Langmuira oraz Langmuira–Blodgett [2,16-17].

1.2.4 Perylen

Perylen jest aromatycznym węglowodorem policyklicznym o wzorze sumarycznym $C_{20}H_{12}$, zbudowanym z pięciu skondensowanych pierścieni benzenowych tworzących sztywną, planarną strukturę o wysokim stopniu aromatyczności. Rys. 1.6 przedstawia molekułę perylenu.



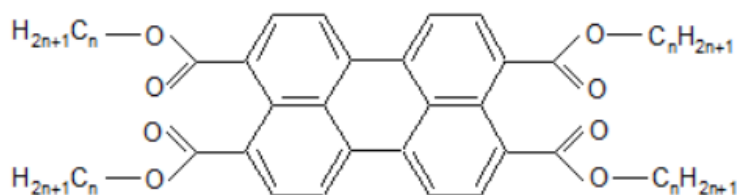
Rysunek 1.6: Molekuła perylenu [2].

Cząsteczka ta charakteryzuje się rozległym układem sprzężonych wiązań π , co sprzyja efektywnemu oddziaływaniu $\pi - \pi$ oraz intensywnej absorpcji i emisji światła (mogą emitować światło w zakresie od żółtego po czerwony), co czyni ją szczególnie atrakcyjną w zastosowaniach optoelektronicznych.

Dzięki swojej wysokiej symetrii, planarności i sztywności perylen stanowi doskonały rdzeń dyskotycznych ciekłych kryształów (DLC). Po odpowiedniej funkcjonalizacji grupami peryferyjnymi (np. alkilowymi, alkoksy, estrowymi lub π -donorowo-akceptorowymi), peryleny wykazują zdolność do samoorganizacji w kolumnowe fazy mezofazowe. W takich strukturach dyskotyczne cząsteczki układają się jedna nad drugą, tworząc kolumny

stabilizowane przez oddziaływania $\pi-\pi$, co sprzyja kierunkowemu transportowi ładunku [2,18-19].

Wprowadzenie grup bocznych umożliwia kontrolę nad właściwościami mezofazowymi (takimi jak zakres temperatur fazy ciekłokrystalicznej, lepkość czy typ mezofazy) oraz poprawia rozpuszczalność związków w rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto, ze względu na silne właściwości fluorescencyjne, perylenowe dyskotyki znajdują zastosowanie w dziedzinie organicznej elektroniki, w tym w konstrukcji OLED-ów, organicznych tranzystorów polowych (OFETs) oraz organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPVs). Na Rys. 1.7 przedstawiona jest pochodna alkilowych estrów kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego w badaniach dotyczących oddziaływań międzymolekularnych w dwuwymiarowych warstwach tworzonych na granicy faz powietrze-woda i powietrze-ciało stałe przez nieamfifilowe barwniki o budowie dyskotycznej [20].



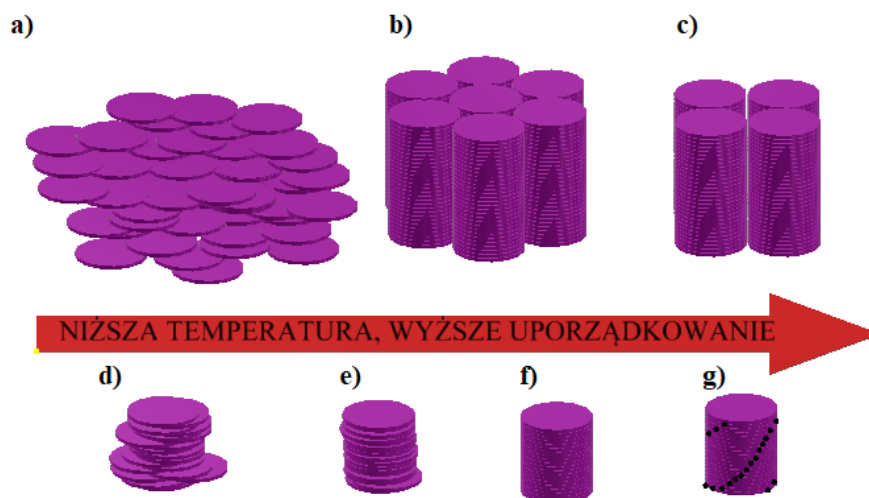
Rysunek 1.7: Struktura molekuly pochodnej kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego [20].

Ze względu na opisane właściwości, perylen stanowi jeden z kluczowych rdzeni aromatycznych stosowanych w inżynierii materiałów ciekłokrystalicznych o wysokim stopniu uporządkowania i funkcjonalności.

1.3 Fazy ciekłokrystaliczne

Dyskotyczne ciekłe kryształy tworzą kilka charakterystycznych typów faz mezomorficznych, różniących się stopniem uporządkowania molekularnego. Fazy DLCs wykazują zróżnicowany stopień uporządkowania przestrzennego i symetrii, co przekłada się bezpośrednio na ich właściwości fizyczne, takie jak anizotropia przewodnictwa, optyczna aktywność czy zdolność do samorzutnej organizacji w cienkowarstwowe struktury [3,8]. Najprostsza z tych faz – faza nematyczna dyskotyczna (N_d) – charakteryzuje się dalekozasięgowym uporządkowaniem orientacyjnym cząsteczek, bez uporządkowania pozycyjnego. Znacznie bardziej złożone są fazy kolumnowe, w których cząsteczki układają się w stosy, tworząc kolumny o określonej symetrii (heksagonalnej, prostokątnej lub rzadziej tetragonalnej), rozmieszczone w sposób regularny w dwóch wymiarach [3,8].

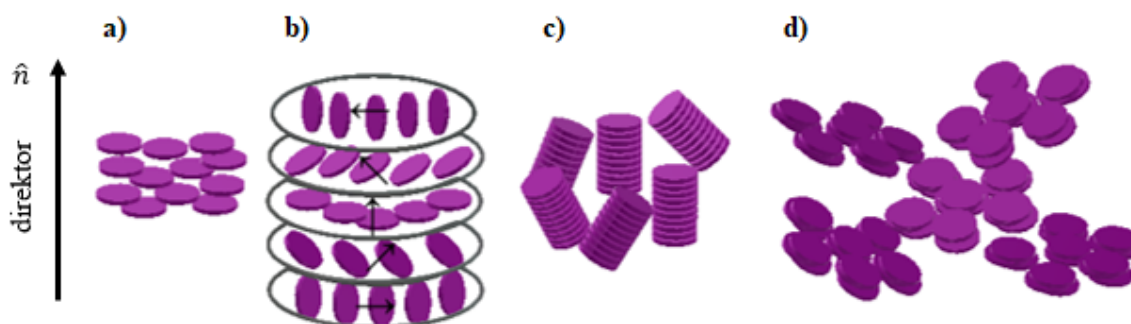
Rys. 1.8 przedstawia uporządkowanie oraz fazy ciekłokrystaliczne w dyskotycznych ciekłych kryształach.



Rysunek 1.8: Uporządkowanie oraz fazy ciekłokrystaliczne w dyskotycznych ciekłych kryształach. a)- faza nematyczna N_D , b) - kolumnowa heksagonalna Col_h , c) - kolumnowa prostokątna Col_r , d) - nieuporządkowana Col_d , e) - uporządkowana Col_o , f) - plastyczna Col_p i g) - spiralna Col_h^* [8].

1.3.1 Struktura fazy nematycznej dyskotycznych ciekłych kryształów

Faza nematyczna jest najmniej uporządkowaną fazą ciekłokrystaliczną. Molekuły w kształcie dysku wykazują orientacyjnie uporządkowany układ, natomiast brak jest uporządkowania translacyjnego dalekiego zasięgu.



Rysunek 1.9: Struktura różnych faz nematycznych wykazywana przez dyskotyczne ciekłe kryształy: a) - dyskotyczny nematyk (N_d), b) - chiralny nematyk (N_D^*), c) - kolumnowy nematyk (Col), d) - nematyk boczny (N_L) [2-3].

Dyskotyczna faza nematyczna N_d (Rys. 1.9 a)) jest najmniej uporządkowaną i lepka fazą DLC. W tej mezofazie cząsteczki dyskotyczne wykazują swobodę translacyjną oraz obrotową wokół krótkiej osi. Krótkie osie molekuł są zorientowane w określonym kierunku, reprezentowanym przez wektor jednostkowy ($\hat{n}$). Przestrzenne rozmieszczenie środków ciężkości molekuł pozbawione jest natomiast uporządkowania dalekiego zasięgu. Faza (N_D) ma zbliżoną symetrię do fazy nematycznej kalamitycznych ciekłych kryształów [2,21].

Chiralna faza nematyczna (oznaczana jako N_D^* , Rys. 1.9 b)) stanowi szczególną odmianę fazy nematycznej w układach dyskotycznych. Ten typ mezofazy wynika z asymetrii molekularnej lub wprowadzenia grup chiralnych do struktury dyskowatych cząsteczek. W tej fazie cząsteczki dyskotyczne zachowują dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne, podobnie jak w fazie nematycznej N_D , jednak z dodatkową właściwością — spontanicznego skręcenia osi orientacji (direktora), prowadzącego do powstania struktury helikalnej [22-23]. Helikalna organizacja molekuł skutkuje powstaniem okresowego, chiralnego układu orientacji, w którym dyrektor zmienia swój kierunek przestrzenny z określoną długością okresu nazywaną długością helisy. Ta charakterystyczna struktura przekłada się na unikalne właściwości optyczne, takie jak zdolność do selektywnej dyfrakcji światła spolaryzowanego kołowo, co jest wykorzystywane w aplikacjach optoelektronicznych i sensorach [2-3,22-23].

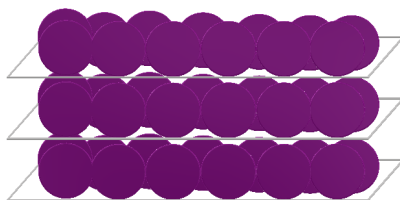
Kolumnowa faza nematyczna (oznaczana często jako Col , Rys. 1.9 c)) stanowi pośredni typ mezofazy występujący w dyskotycznych ciekłych kryształach, łączy cechy zarówno fazy nematycznej, jak i kolumnowej. W tej fazie cząsteczki dyskotyczne organizują się w stosy, tworząc kolumny, które wykazują lokalne uporządkowanie translacyjne wzdłuż osi kolumny [24]. Jednak w przeciwieństwie do klasycznych faz kolumnowych, gdzie kolumny układają się w regularne sieci dwuwymiarowe (np. heksagonalne lub prostokątne), w fazie nematycznej kolumnowej kolumny nie wykazują uporządkowania translacyjnego w kierunkach prostopadłych do ich osi. W rezultacie kolumny w fazie Col są swobodnie rozmieszczone w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolumn, co nadaje tej fazie cechy orientacyjnego uporządkowania na poziomie kolumn, bez dalekozasięgowego uporządkowania pozycyjnego pomiędzy kolumnami [2-3,24-25]. Molekuły w obrębie kolumn zachowują dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne, a ich krótkie osie są zorientowane równolegle do osi kolumny, co prowadzi do anizotropowych właściwości fizycznych, szczególnie w zakresie transportu ładunku i przewodnictwa optycznego.

Najbardziej unikalnym układem orientacyjnym cząsteczek charakteryzuje się nematyczna faza boczna oznaczana jako N_L (Rys. 1.9 d)). W przeciwieństwie do klasycznej nematycznej fazy dyskotycznej (N_L), w której krótkie osie dyskowatych molekuł orientują się równolegle do direktora. W fazie nematycznej bocznej orientacja cząsteczek jest zde-

terminowana przez ustawienie krótkich osi molekuł prostopadle do głównego kierunku orientacji, czyli direktora [25]. Ta odmienna orientacja molekularna prowadzi do powstania struktury, w której molekuly zachowują dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne, ale o odmiennej symetrii niż w typowej fazie nematycznej. Charakterystyczne dla fazy nematycznej bocznej jest także to, że translacyjne uporządkowanie molekuł jest niewystarczające do utworzenia stabilnych kolumn lub innych struktur o wyższym stopniu symetrii przestrzennej. Cząsteczki mogą wykazywać większą swobodę ruchów obrotowych lub translacyjnych w płaszczyźnie prostopadłej do osi ich orientacji [2,25].

1.3.2 Struktura fazy smektycznej dyskotycznych ciekłych kryształów

Nierównomierne rozmieszczenie bocznych łańcuchów, bądź zmniejszona ich ilość prowadzi do występowania fazy smektycznej wśród dyskotycznych mezogenów.



Rysunek 1.10: Faza smektyczna dyskotycznych mezogenów [2].

Faza smektyczna dyskotycznych mezogenów (Rys. 1.10) nazywana jest również fazą warstwową. W warstwach występują ograniczenia w rotacjach molekularnych względem długich osi. Faza smektyczna w dyskotycznych ciekłych kryształach stanowi bardziej uporządkowaną mezofazę, charakteryzującą się jednoczesnym występowaniem uporządkowania orientacyjnego oraz częściowego uporządkowania pozycyjnego w jednym wymiarze. W przeciwieństwie do nematycznych faz dyskotycznych, gdzie cząsteczki wykazują jedynie orientacyjne uporządkowanie, faza smektyczna cechuje się tworzeniem warstwowych struktur, w których dyskowate cząsteczki organizują się w płaskie warstwy ułożone równolegle do siebie [2,26].

W fazie smektycznej cząsteczki dyskotyczne zachowują orientację równoległą względem osi normalnej do warstw, a jednocześnie ich środki mas wykazują uporządkowanie translacyjne wzdłuż kierunku prostopadłego do warstw, co prowadzi do powstania warstw o określonej grubości. Ta warstwowa organizacja molekularna jest stabilizowana przez oddziaływania $\pi - \pi$ pomiędzy dyskami oraz przez siły van der Waalsa pomiędzy warstwami [2,27].

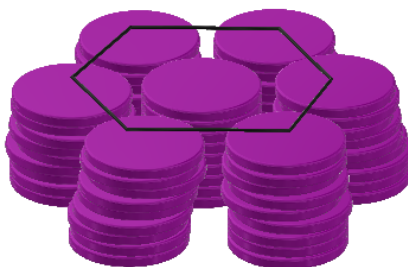
Faza smektyczna w układach dyskotycznych jest stosunkowo rzadka i często obserwowana w układach o specyficznej budowie molekularnej, np. z rozbudowanymi podstawnikami bocznymi lub z cząsteczkami o niejednorodnym kształcie [2,26-27].

1.4 Podział faz kolumnowych w dyskotycznych ciekłych kryształach

Fazy kolumnowe stanowią jedną z kluczowych grup mezofaz w układach dyskotycznych ciekłych kryształów (DLC), charakteryzującą się organizacją cząsteczek w kolumny, które z kolei układają się w regularne sieci dwuwymiarowe. W mezofazach kolumnowych cząsteczki samoorganizują się w warstwach, w górnych jej częściach, bądź w kolumnach tworząc dwuwymiarowe sieci [2-3]. Cząsteczki mogą ułożyć się w sposób regularny albo nieregularny. W mezofazie kolumnowej możemy wyodrębnić 7 klas. Na podział wpływ mają: stopień uporządkowania, orientacja cząsteczek wzdłuż osi kolumny, symetria sieciowa układów dwuwymiarowych, dynamika cząsteczek w kolumnie. Wyróżniamy kolumnową fazę: heksagonalną (Col_h), prostokątną (Col_r), skośną (Col_{ob}), helikalną (śrubową) (Col_h^*), kwadratową (Col_{tet}), warstwową (Col_L).

1.4.1 Faza kolumnowa heksagonalna Col_h

W tej fazie kolumny układają się w dwuwymiarową sieć o symetrii heksagonalnej, tworząc regularny układ sześciokątny. Kolumny są uporządkowane translacyjnie w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolumny, co skutkuje wysokim stopniem uporządkowania przestrzennego. Molekuły w kolumnach wykazują dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne, a ich osie krótkie zwykle są zorientowane równolegle do osi kolumny. Faza ta charakteryzuje się wysoką stabilnością termodynamiczną i jest jedną z najczęściej obserwowanych faz kolumnowych w DLC [2,28].

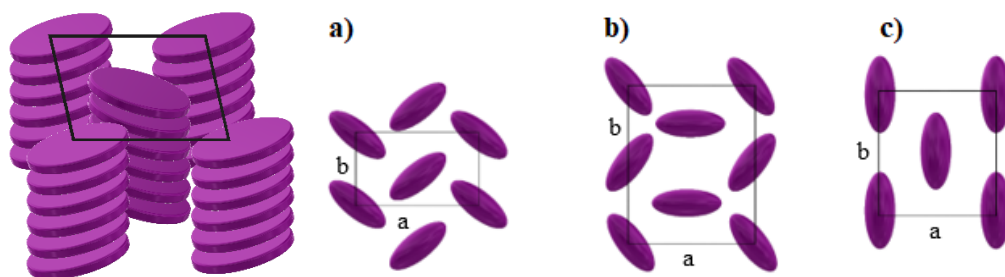


Rysunek 1.11: Struktura heksagonalnej fazy kolumnowej dyskotycznych ciekłych kryształów [2].

Analizując wyniki pomiarowe uzyskane przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich na nieuporządkowanej próbce obserwuje się pierścienie dyfrakcyjne w zakresie niskokątowym. Wzór dyfrakcyjny próbki monodomeny potwierdza sześciokątny układ. W tej próbce rejestruje się sześć idealnych odbić punktowych tworzących sześciokąt w zakresie niskokątowym [2,28].

1.4.2 Faza kolumnowa prostokątna Col_r

Prostokątna mezofaza kolumnowa (Col_r) to ułożone aromatyczne rdzenie cząsteczek tworzące kolumny, które są otoczone nieuporządkowanymi łańcuchami alifatycznymi, przy czym kolumny te są uporządkowane w sposób prostokątny. Zazwyczaj cząsteczki są nachylone względem osi kolumny, w wyniku czego przekrój poprzeczny kolumny (prostopadły do jej osi) przyjmuje kształt eliptyczny. Wyodrębniamy trzy typy prostokątnej mezofazy kolumnowej w zależności od wzajemnej orientacji cząsteczek oraz liczby przypadających na komórkę elementarną w sieci. Symetria sieci 2D jest określona przez trzy różne planarne grupy przestrzenne, tj. $P2_1/a$, $P2/a$ i $C2/m$ (Rys. 1.12) [2-3,28-29].



Rysunek 1.12: Struktura fazy kolumnowej prostokątnej oraz różne typy prostokątnych faz kolumnowych: $P2_1/a$ - a), $P2/a$ - b), $C2/m$ - c) [2].

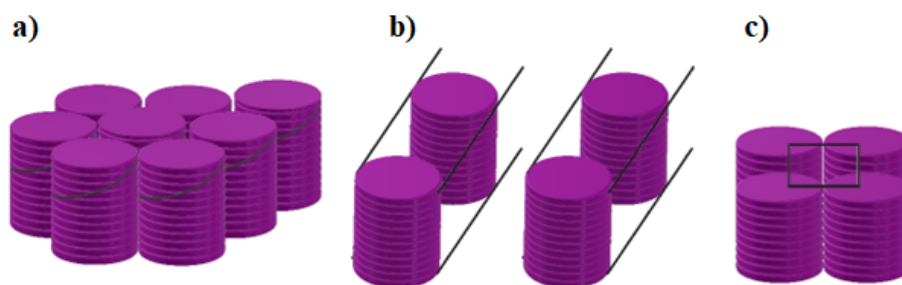
W sieci o grupie przestrzennej $P2_1/a$ (Rys. 1.12 a)) elipsy są rozmieszczone naprzemiennie w dwóch różnych kierunkach. Długie osie elips są zorientowane prostopadle do osi kolumn, a w komórce elementarnej znajdują się dwie kolumny. W przypadku sieci $P2/a$ (Rys. 1.12 b)), kolumny o przekroju eliptycznym wykazują trzy różne orientacje, a komórka elementarna zawiera cztery kolumny [5]. Natomiast w sieci o symetrii $C2/m$ (Rys. 1.12 c)), elipsy są zorientowane w jednym kierunku, a na komórkę elementarną przypadają dwie kolumny. Występowanie prostokątnej fazy kolumnowej wymaga obecności silnych oddziaływań między aromatycznymi rdzeniami molekuł, które determinują sposób ułożenia jednego rdzenia w kolumnie względem drugiego w sąsiedniej kolumnie, w tym ich pochylenie względem osi kolumny [2,28-29].

1.4.3 Spiralna faza kolumnowa Col_h^* , kolumnowo-warstwowa Col_L , kolumnowo-tetragonalna Col_{tet}

Faza kolumnowa helikalna (Col_h^*) to szczególny typ uporządkowanej fazy mezo-morficznej w dyskotycznych ciekłych kryształach, w której cząsteczki tworzą kolumny o strukturze helikalnej – czyli skręconej śrubowo wzdłuż osi kolumny (Rys. 1.13 a)). Cząsteczki dyskoidalne (zwykle aromatyczne i sztywne) układają się jedna nad drugą, tworząc stosy – tak jak w typowej fazie kolumnowej. Jednak w fazie helikalnej ich orientacja zmienia się wzdłuż osi kolumny w sposób spiralny (helikalny)[3]. Ta nietypowa organizacja może wynikać z chiralności molekuł lub z efektów sterycznych i elektrostatycznych prowadzących do spontanicznego łamania symetrii. Spiralne kolumny przyciągają uwagę ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne i elektrooptyczne, w tym zdolność do polaryzacji kołowej światła, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w nanofotonice, optoelektronice oraz jako matryce chiralne [30].

Faza kolumnowo-warstwowa (Col_L , Rys. 1.13 b)) to rzadka i interesująca forma uporządkowania w ciekłych kryształach dyskotycznych, łącząca cechy obu klasycznych typów faz – kolumnowej i lamelarnej (warstwowej). W płaszczyźnie (X–Y): kolumny tworzą uporządkowaną siatkę (zwykle heksagonalną lub prostokątną). W kierunku osi Z (pionowo): występuje periodyczne uporządkowanie warstwowe, analogicznie jak w fazie smektycznej. Możliwa kontrola grubości i orientacji warstw czyni ją atrakcyjną do zastosowań w nanoelektronice, fotonice i materiałach hybrydowych [2-3].

Faza kolumnowa, czworokątna, określana jest również jako faza tetragonalna (Col_{tet} , Rys. 1.13 c)). Kolumny ustawiają się pionowo tworząc sieć kwadratową. Podobnie jak ma to miejsce w fazie kolumnowej heksagonalnej, występuje spontaniczne homeotropowe ustawienie kolumn. Najczęściej tę fazę tworzą pochodne ftalocyjanin [31].



Rysunek 1.13: Struktura fazy kolumnowej: spiralna - a), warstwowa - b), tetragonalna - c) [2].

1.5 Uporządkowanie dyskotycznych ciekłych kryształów

Dyskotyczne ciekłe kryształy (DLC) charakteryzują się specyficznym typem uporządkowania molekularnego, które wynika z kształtu ich cząsteczek – dysków o zróżnicowanych rozmiarach i strukturach chemicznych. Uporządkowanie w DLC można rozpatrywać na dwóch głównych poziomach: orientacyjnym oraz pozycyjnym (translacyjnym) [32].

1. Uporządkowanie orientacyjne odnosi się do orientacji krótkich osi molekuł dyskowatych względem określonego, wyróżnionego kierunku w przestrzeni. W fazach nematycznych dyskotycznych (np. nematyk dyskotyczny, N_D) obserwuje się dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne krótkich osi molekularnych — są one zorientowane równolegle względem direktora, co jest osią układu orientacyjnego. Jednak molekuly zachowują swobodę translacyjną i nie wykazują dalekozasięgowego uporządkowania pozycyjnego [2,33].

W fazach bardziej uporządkowanych, takich jak fazy kolumnowe, orientacja molekuł jest ściśle powiązana z formowaniem się kolumn, w których molekuly ułożone są względem siebie w określony sposób, (np. bliskie, równoległe formując kolumny, w określony typ sieci kolumnowych) tworząc uporządkowanie zarówno orientacyjne, jak i częściowo pozycyjne.

2. Uporządkowanie pozycyjne (translacyjne) odnosi się do regularności rozmieszczenia środków mas molekuł w przestrzeni. W fazach dyskotycznych ciekłych kryształów może ono mieć różny charakter i zakres:
 - W fazach nematycznych translacyjne uporządkowanie jest krótkozasięgowe lub całkowicie nieobecne — molekuly rozmieszczone są losowo, a układ jest płynny w skali makroskopowej [32-33].
 - W fazach kolumnowych molekuly organizują się w kolumny, które z kolei układają się w dwuwymiarową sieć o określonej symetrii (np. heksagonalną, prostokątną, tetragonalną). W zależności od fazy, uporządkowanie translacyjne może dotyczyć tylko położenia kolumn (dwuwymiarowe) lub także rozmieszczenia molekuł wzdłuż osi kolumn (trójwymiarowe) [2].
 - Fazy smektyczne i warstwowe charakteryzują się uporządkowaniem translacyjnym w jednym wymiarze — molekuly układają się warstwowo, tworząc regularne struktury warstwowe o określonej grubości [34].

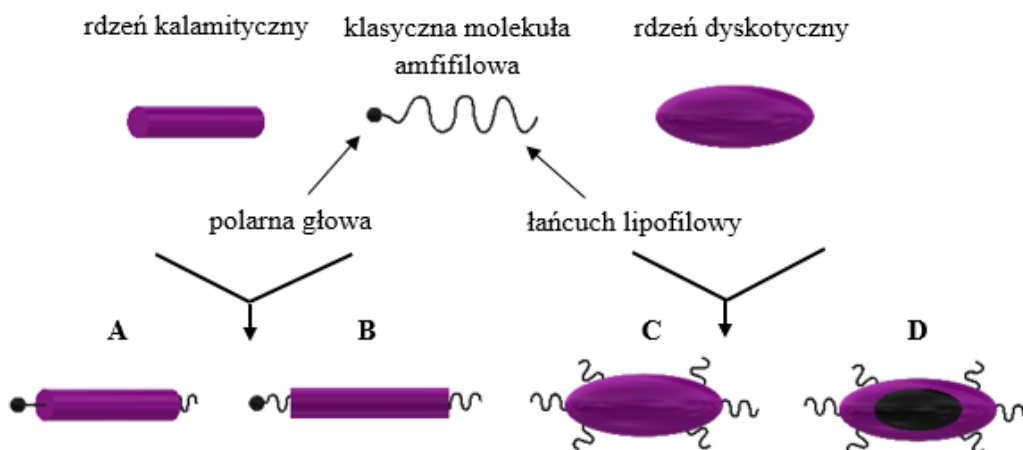
Stopień i rodzaj uporządkowania w DLC zależy także od dynamiki molekularnej, tj. możliwości ruchów rotacyjnych i translacyjnych molekuł w układzie. W mniej uporządkowanych fazach molekuly mają większą swobodę ruchu, podczas gdy w fazach kolum-

nowych czy smektycznych ruchy te są ograniczone przez silne oddziaływania między molekułami, takie jak oddziaływania $\pi - \pi$, van der Waalsa czy oddziaływania dipolowe [2,26].

Od odkrycia dyskotycznych ciekłych kryształów uwagę skupiono na badaniu i określeniu zależności wynikających z budowy związków, a ich właściwościami. W 1994 Harer i inni wykazali zależność między ułożeniem kolumnowym, a nośnikiem ładunku elektrycznego wzdłuż osi kolumny [35]. Uwidoczniono, że porządek supramolekularny fazy kolumnowej może być potencjalnie wykorzystywany w optoelektronice. By wykorzystać niestandardowe zachowanie się cząsteczek DLC w urządzeniach elektronicznych kluczowe jest, między innymi kontrolowanie ich struktury w obrębie struktur funkcjonalnych. Przewodność elektryczna oraz migracja ładunku jest istotna dla układu supramolekularnego materiału. Szczególnie wymagające jest kontrolowanie oddziaływania międzycząsteczkowego lub pomiędzy molekułami, ale także nano - i mikroskalową morfologię próbki w zależności od metody przygotowania [7].

1.6 Orientacja dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda

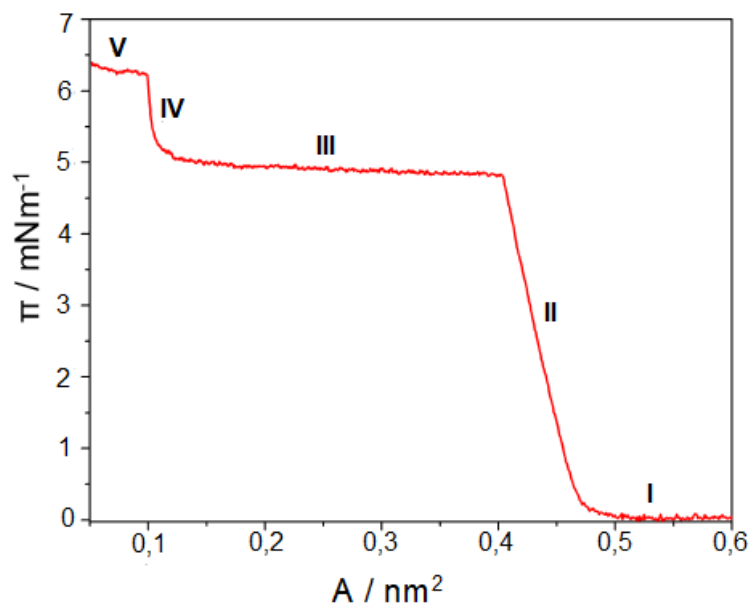
Warstwy Langmuira tworzone są przede wszystkim przez nierozpuszczalne w wodzie molekuły amfifilowe. W przypadku mezofaz, jedynie cząsteczki liotropowych ciekłych kryształów, dzięki swojej charakterystycznej budowie amfifilowej, wykazują zdolność do samoorganizacji na granicy faz, prowadząc do powstania stabilnych monowarstw. Z kolei termotropowe ciekłe kryształy zasadniczo nie tworzą klasycznych warstw Langmuira na granicy faz powietrze-woda. Układy te wytwarzają fazy mezomorficzne w odpowiedzi na zmiany temperatury, a nie w obecności rozpuszczalnika [4]. Cząsteczki termotropowych ciekłych kryształów są zazwyczaj nieamfifilowe – zawierają sztywne rdzenie aromatyczne oraz elastyczne łańcuchy alkilowe, lecz nie posiadają wyraźnie wyodrębnionych części hydrofilowej i hydrofobowej [36,37]. Mimo tego, badania przeprowadzone w grupie Zakładu Mikro- i Nanostruktur Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej wykazały, że wiele z tych związków może tworzyć stabilne warstwy na powierzchni cieczy [38-40]. Na Rys. 1.14 przedstawiony jest przykład takich molekuł, które mają właściwości mezogenne jak i amfifilowe.



Rysunek 1.14: Przykład molekuł calamitycznych i dyskotycznych ciekłych kryształów o właściwościach mezogennych i amfifilowych [41].

W przypadku cząsteczek o budowie calamitycznej grupę hydrofilową tworzy grupa polarna dołączona wzdłuż głównej osi molekularnej (Rys. 1.14 A) czasami połączona przez łącznik alkilowy (Rys. 1.14 B). Po stronie przeciwnej dołączony jest łańcuch alkilowy, który tworzy grupę hydrofobową (Rys. 1.14 A i B). Płaska geometria cząsteczek dyskotycznych ciekłych kryształów pozwala utworzyć związki o właściwościach amfifilowych na dwa sposoby. Grupa hydrofilowa może być utworzona w pozycji bocznej do rdzenia dyskotycznego (Rys. 1.14 C) lub znajdować się w środkowej części rdzenia (Rys. 1.14 D) [41].

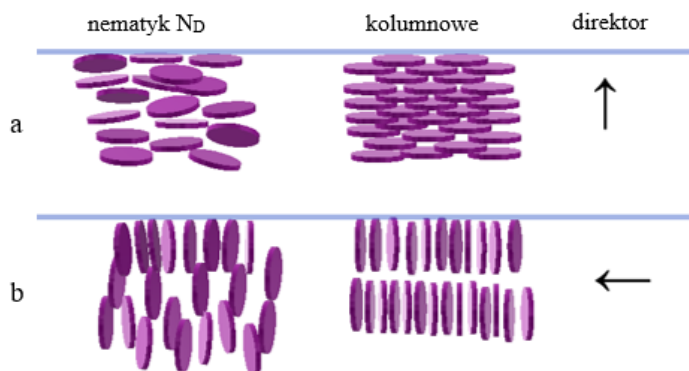
Najbardziej przebadaną grupą calamitycznych ciekłych kryształów są 4-n-alkilo-4'-cyjanobifenyle (nCB). Do sztywnego rdzenia zbudowanego z pierścieni aromatycznych dołączona jest z jednej strony grupa polarna (-CN), a z drugiej łańcuch alkilowy [42-44]. Klasycznym przykładem ciekłego kryształu z tej grupy, który tworzy sprężalne i stabilne warstwy na powierzchni wody jest 4-n-oktylo-4'-cyjanobifenyl (8CB) [42-44]. Na Rys. 1.15 przedstawiona jest typowa izoterma dla warstwy Langmuira.



Rysunek 1.15: Izoterma $\pi - A$ dla warstwy Langmuira tworzonej przez ciekły kryształ 8CB z zaznaczonymi pięcioma obszarami jej sprężania.

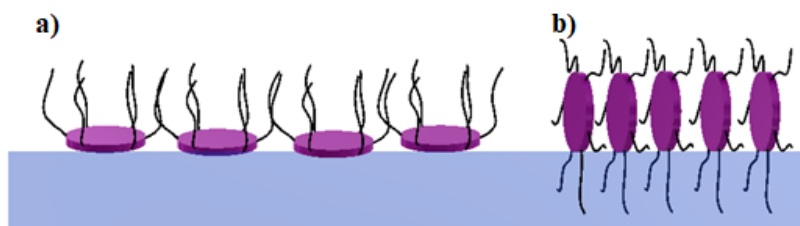
Xue i in. [43] w oparciu o różne techniki pomiarowe, na przykład elipsometrię czy generację drugiej harmonicznej, wyróżnili dla izoterm 8CB pięć obszarów sprężania monowarstwy (Rys.1.15). W obszarze I, w którym A jest większa od $0,50 \text{ nm}^2$ ciśnienie powierzchniowe jest stałe i wynosi zero, wskazując na współistnienie fazy gazowej i ciekłej. Przy dalszym sprężaniu i zmniejszaniu powierzchni poniżej $0,48 \text{ nm}^2$ (obszar II), następuje wzrost ciśnienia powierzchniowego, aż do punktu załamania izoterm, występującego dla $A_c = 0,41 \text{ nm}^2$ oraz $\pi_c = 4,7 \text{ mNm}^{-1}$. W tym obszarze formuje się jednorodna monowarstwa na granicy fazy powietrze-woda. Wartość powierzchni w punkcie załamania jest dwukrotnie większa w stosunku do teoretycznego przekroju poprzecznego molekuly, który wynosi ok. $0,20 \text{ nm}^2$. Związane to jest z występowaniem silnych oddziaływań odpychających między cyjanowymi grupami polarnymi. W konsekwencji, molekuly w monowarstwie są luźno upakowane i pochylone w taki sposób, że średni kąt względem normalnej do powierzchni wynosi ok. 60° [43]. W obszarze III, po punkcie załamania izoterm występuje charakterystyczne dla kalamitycznych ciekłych kryształów plateau. Dla tego obszaru wartość ciśnienia powierzchniowego pozostaje stała, aż do powierzchni $A = 0,11 \text{ nm}^2$. Xue i inni [43] zasugerowali, że po załamaniu monowarstwy molekuly ciekłego kryształu 8CB są wypychane do góry, układając się antyrównolegle do siebie, tworząc kolejną warstwę na powierzchni monowarstwy, która ma kontakt z wodą. Kolejny wzrost ciśnienia powierzchniowego następuje przy powierzchni $A = 0,11 \text{ nm}^2$ (obszar IV) oraz drugie plateau (obszar V) wskazując na tworzenie się regularnej wielowarstwy.

Badania wykazały, że zdolność do tworzenia warstw Langmuira wykazują również dyskotyczne ciekłe kryształy [45]. Obecność grupy polarnej w rdzeniu lub słabe oddziaływanie pomiędzy rdzeniami powoduje, że molekuły mają tendencję do ułożenia się zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 1.16 a i b.



Rysunek 1.16: Ułożenie molekuł dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda [45].

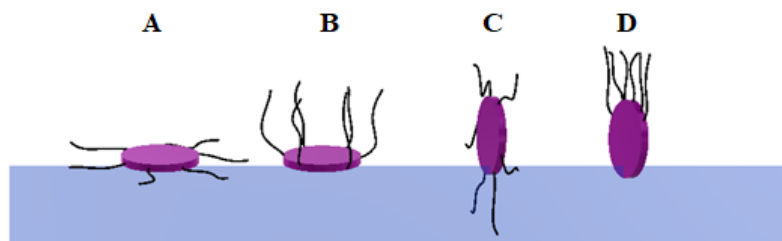
W 1992 M. V.d. Auweraer i inni [46] potwierdzili, że dyskotyczne ciekłe kryształy tworzą stabilne monowarstwy na granicy faz powietrze-woda. Struktura chemiczna molekuł wpływa na możliwe ułożenia dysków. Obecność słabych oddziaływań między rdzeniami oraz grup polarnych w pobliżu rdzenia stwarzają warunki do płaskiego ułożenia molekuł („side-on”, Rys. 1.17 a)). Natomiast silne oddziaływanie między rdzeniami, w połączeniu z brakiem oddziaływań polarnych w obrębie rdzenia powodują, że molekuły układają się pionowo względem powierzchni granicy faz („edge-on”, Rys. 1.17 b)).



Rysunek 1.17: Modele dyskotycznych ciekłych kryształów ułożonych na granicy faz powietrze-woda [46].

W 1989 roku A. Laschewsky [47] w swojej pracy stwierdził, że dzięki obecności grup hydrofobowych oraz polarnego charakteru wiele dyskotycznych ciekłych kryształów spełnia kryteria amfifilowości. Przedmiotem badań w XX wieku była możliwość modyfikowania sposobu samoorganizacji dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz

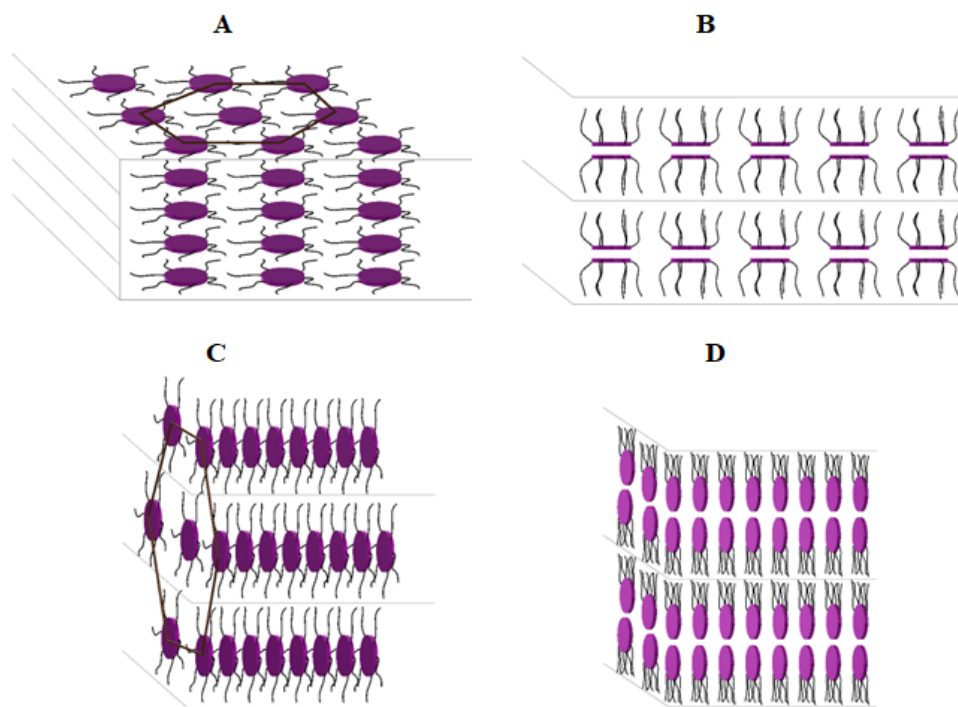
powietrze-woda, prowadząc do powstania cienkich filmów o nowej strukturze.



Rysunek 1.18: Możliwe ułożenie dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze–woda. A–płaskie z ułożonymi losowo łańcuchami (side-on), B–płaskie z uporządkowanymi łańcuchami (side-on), C–pionowe z ułożonymi losowo łańcuchami (edge-on), D–pionowe z uporządkowanymi łańcuchami (edge-on) [47].

Biorąc pod uwagę budowę molekuly, w tym przede wszystkim grupy boczne o charakterze hydrofobowym możemy wyróżnić cztery różne struktury ułożenia w monowarstwie i wielowarstwach, które odpowiadają układom A - D:

- Układ typu A utrzymuje swoją konformację w całej objętości fazy kolumnowej, wykazując uporządkowanie w dwóch wymiarach. Osadzanie monowarstw zbudowanych z cząsteczek o dyskotycznym rdzeniu mogłoby skutkować formowaniem fazy kolumnowej o ściśle określonej wysokości kolumn, wynikającej z organizacji molekularnej. (Rys.1.18 A, Rys. 1.19 A) [47].
- Układ typu B odzwierciedla klasyczne zachowanie amfifilowe, w którym dyskowaty rdzeń pełni funkcję polarnej części cząsteczki. Dominujący charakter amfifilowy znacząco wpływa na konformację cząsteczek, prowadząc do jej istotnego odstępstwa od tej obserwowanej w fazie kolumnowej. Osadzenie monowarstwy typu B odbywa się w cyklu monowarstwa po monowarstwie. Jest to struktura zbliżona do smektyków (podobne do mezofaz smektycznych obecnych w prętopodobnych dyskotycznych ciekłych kryształach). W efekcie, samoorganizacja cząsteczek wykazujących właściwości amfifilowe przyczynia się do uzyskania nieznanych dotąd smektycznych faz dyskotycznych ciekłych kryształów (Rys.1.18 B, Rys. 1.19 B).



Rysunek 1.19: Proponowane struktury otrzymane z dyskotycznych ciekłych kryształów. A-płaskie z ułożonymi losowo łańcuchami, B-płaskie z uporządkowanymi łańcuchami, C-pionowe z ułożonymi losowo łańcuchami, D-pionowe z uporządkowanymi łańcuchami[47].

- Układy typu C i D odzwierciedlają uporządkowanie, w którym rdzenie są ustawione krawędzią względem powierzchni, co sprzyja występowaniu oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy sąsiadującymi rdzeniami. W przypadku układu typu C wymagane są szczególnie silne interakcje rdzeń–rdzeń, ze względu na niekorzystny kontakt hydrofobowych grup bocznych z wodą (Rys. 1.18 C, Rys. 1.19 C) [47]. Charakter dyskotyczny przeważa nad właściwościami amfifilowymi, w wyniku czego zachowanie układu jest zdominowane przez cechy typowe dla dyskotycznych ciekłych kryształów, a nie przez amfifilową naturę cząsteczki. W rezultacie silne oddziaływania prowadzą do tworzenia się „stosów dysków”, zbliżonych do kolumnowych mezofaz. Odpowiednie uporządkowanie kolumn w obrębie monowarstwy może doprowadzić do uzyskania dwuwymiarowej nematycznej kolumnowej mezofazy.
- Układ typu D stanowi kompromis między samoorganizacją wynikającą z amfifilowej budowy, a rdzeniem w kształcie dysku. Jednocześnie oddziaływanie między hydrofobowymi grupami, a wodą są niewielkie. Natomiast relacja między rdzeniami jest dość silna. W obrębie układu możliwe jest formowanie się, podobnie jak

w układzie typu C „stosów dysków”, z możliwością formowania do dwuwymiarowej nematycznej fazy. Osadzenie monowarstwy typu D pozwala na uzyskanie hybrydowej struktury o jednoczesnym charakterze kolumnowym i smektycznym (Rys. 1.18 D, Rys. 1.19 D) [47].

1.7 Zastosowania funkcjonalne materiałów o strukturze dyskotycznej

Dyskotyczne ciekłe kryształy odgrywają istotną rolę w nowoczesnych technologiach materiałowych i optoelektronicznych. Dzięki unikalnej strukturze i właściwościom, stanowią one obiecujący materiał w wielu dziedzinach, zwłaszcza tam, gdzie ważne są przewodność elektryczna, właściwości optyczne oraz samoorganizacja molekularna. Najpopularniejszym przykładem aplikacyjności jest optyczna folia kompensacyjna do wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Chandrasekhar wraz ze współpracownikami opracowali nowe urządzenie LCD, które wykorzystuje DLC. Prosta budowa tego urządzenia zapewnia doskonały kąt widzenia. W badaniach wykorzystywano nematyczne dyskotyczne ciekłe kryształy, które domieszkowane były długimi łańcuchami alkanowymi, tak, by skrócić czas reakcji urządzenia [48].

Do tej pory prowadzone są badania, które wykorzystywałyby dyskotyczne ciekłe kryształy jako anizotropowe półprzewodniki organiczne w organicznych tranzystorach polowych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych czy organicznych urządzeniach fotowoltaicznych. Dyskotyczne ciekłe kryształy zostały wykorzystane również jako foto-przewodzące materiały organiczne, które potencjalne zastosowanie mogą znaleźć w druku laserowym czy kserografii.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na dyskotycznych ciekłych kryształach posiadających paramagnetyczny rdzeń, które wyróżniają się na tle klasycznych układów obecnością trwałych momentów magnetycznych w strukturze molekularnej. Ta cecha może prowadzić do pojawienia się nowych zjawisk, takich jak efekty magnetoptyczne oraz możliwość sterowania orientacją molekularną za pomocą zewnętrznych pól magnetycznych [49]. Właściwości te czynią tę grupę dyskotycznych ciekłych kryształów szczególnie interesującym obiektem badań w kontekście nowoczesnych technologii materiałowych.

Zdolność do zachowania spinu w strukturze molekularnej oraz obecność długożyciowych stanów paramagnetycznych powodują, że grupa materiałów może znaleźć swoje zastosowanie jako jednocząsteczkowe „magazyny” informacji, w których zapis i odczyt opierają się na stanie spinowym [50-51]. Uporządkowanie kolumnowe sprzyja tworzeniu kanałów przewodzących modulowanych zewnętrznym polem magnetycznym. Ponadto

zdolność do zmiany orientacji molekularnej w odniesieniu do obecności określonych analitów, stwarza możliwość ich zastosowania w czujnikach chemicznych, w których mogą wykrywać lotne związki organiczne [52].

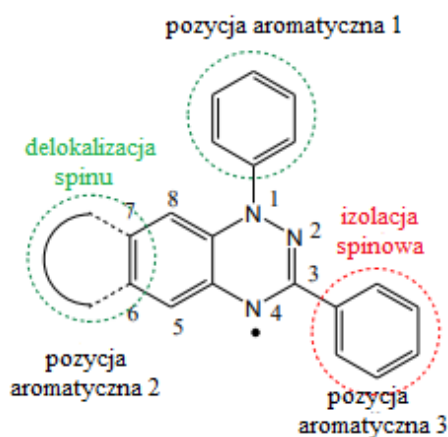
Rodniki organiczne w dyskotycznych ciekłych kryształach, które wykazują paramagnetyczne właściwości mają wpływ na relaksację protonów w tkankach, co może przyczynić się do zwiększenia kontrastu w obrazach rezonansu magnetycznego [53-54]. Właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów sprawiają, że mogą być one z powodzeniem stosowane w medycynie. W pracy [55] wykazano, że materiały te mogą pomóc w obrazowaniu biologicznym próbki. Molekuły wskazują kwaśne przedziały komórkowe, pozwalając na precyzyjne i skuteczne obrazowanie komórek. Grupa dyskotycznych ciekłych kryształów jest aktywna w zjawisku mechanoluminescencji i emisji światła, dzięki czemu mogą służyć jako nowoczesne markery w bioobrazowaniu.

Zastosowanie jądrowej spektroskopii rezonansu magnetycznego służy do badania orientacji oraz dynamiki w obrębie faz dyskotycznych ciekłych kryształów. Wykorzystanie tych związków pozwala na uzyskanie informacji o opisie cząsteczek biologicznych, ich ułożeniu przestrzennym, dynamice [56]. Dyskotyczne ciekłe kryształy z paramagnetycznym rdzeniem tworzą obiecującą grupę materiałów dla zaawansowanych zastosowań w technologii informacyjnej, takich jak pamięci magnetyczne, urządzenia spintroniczne czy molekularne przełączniki magnetyczne. Ich oryginalne właściwości umożliwiają sterowanie z wykorzystaniem programowania właściwościami magnetycznymi materiału. Badania nad związkami takimi jak Ni(II) oraz Cu(II) wykazały, że dla Ni(II) zarejestrowano zwiększenie podatności magnetycznej poniżej 23 K, wskazując na potencjalne zastosowanie w konstrukcji pamięci magnetycznej o wysokiej gęstości zapisu [57-58].

Ponadto grupa tych materiałów może pełnić rolę aktywnych komponentów w urządzeniach spintronicznych, do których zaliczymy tranzystory spinowe czy logiczne bramki spinowe. Właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem, wykazujących na zdolność do kontrolowania uporządkowania spinów oraz obecność niesparowanych elektronów zapewniają efektywny transport wzdłuż kolumnowych struktur, co jest decydujące dla funkcjonowania urządzeń spintronicznych.

1.8 Dyskotyczne ciekłe kryształy z pramagnetycznym rdzeniem

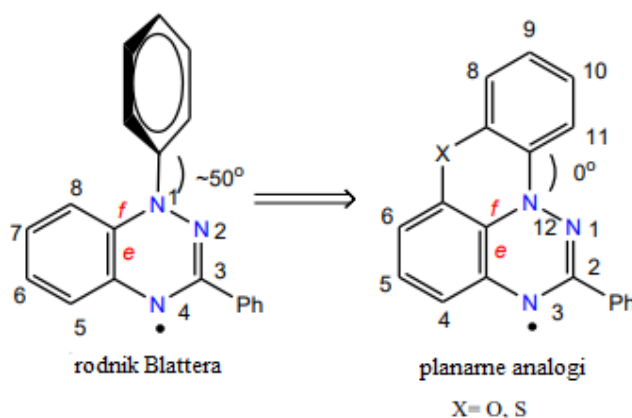
Organiczne rodniki ciekłokrystaliczne stanowią grupę związków o możliwościach łączących właściwości zachowań pramagnetycznych z fotokonduktywnością, właściwości ferroelektryczne, a także elektrooptyczne przełączanie. Do grupy rodników, wykazujących trwałość, a które tworzyłyby elementy strukturalne takich związków, można zaliczyć: nitroksyd, rodnik lokalizowany, verdazyl oraz 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl. Dzięki znikomemu sprzężeniu spin-orbita rodniki wykazują w stanie izotropowym właściwości pramagnetyczne [59]. Dodatkowo charakteryzują się wąskim oknem elektrochemicznym, niskimi energiami wzbudzenia. Swoją uwagę zwracają przede wszystkim rodniki π -delokalizowane oparte na benzo[e][1,2,4]triazin-4-ylo znanymi jako rodniki Blattera. Odznaczają się one m.in. stabilnością, delokalizacją spinową, korzystnymi właściwościami elektrochemicznymi i fotofizycznymi z wąskim oknem elektrochemicznym o wartości $\sim 1,2V$ oraz szerokim zakresem absorpcji. Cechy te przyczyniły się do ich potencjalnego wykorzystania w organicznych akumulatorach oraz rozszerzyły właściwości związków mezogennych zwiększając ich aplikacyjność [59-64]. Benzo[e][1,2,4]-triazin-4-yl po raz pierwszy został opisany przez H. Blattera w 1968 roku stając się jednym z najbardziej interesujących rodników wśród stabilnych rodników π - delokalizowanych oraz rodników opartych na heteroatomach. Struktura rodników Blattera ma trzy funkcjonalne miejsca aromatyczne, które mają wpływ na modyfikację właściwości [59].



Rysunek 1.20: Struktura rodnika Blattera [59].

Efekty steryczne występują między podstawnikiem arylowym w pozycji N(1) a rdzeniem benzo[1,2,4]triazynylowym, w których niesparowany elektron jest tylko częściowo delokalizowany do grupy aryłowej w pozycji N(1). Podstawnik wpływa na zmianę kąta

skrętu między nimi. Właściwości magnetyczne będą zależne od upakowania cząsteczek w stanie stałym, na które wpływ będą miały modyfikacje podstawników w pozycji N(1) [59-64]. Pozycja C(7) w benzo[1,2,4]triazynilu umożliwia uzyskanie chinonów w wyniku utleniania. Zapobieganie oksydacji możliwe jest po dołączeniu grupy trifluorometylowej w miejscu C(7), prowadząc do utworzenia stabilnego rodnika. Delokalizacja spinu do dodatkowych pierścieni aromatycznych ma miejsce w przypadku, gdy C(6) i C(7) są połączone z grupami aromatycznymi, jednak nie jest to możliwe w przypadku pozycji C(3). Modyfikację właściwości rodników uzyskać można po wprowadzeniu różnych podstawników w pozycji C(3) [59-64].



Rysunek 1.21: Rodnika Blattera i jego planarne analogi ($X = O, S$) [59].

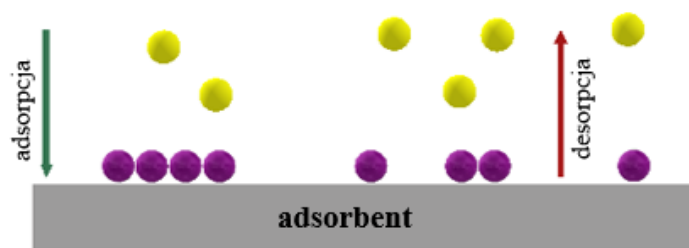
Cechą charakterystyczną pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-ylo jest obecność podstawnika aryłowego w pozycji N(1). Na skutek oddziaływań sterycznych między C(8) – H oraz C(ortho) – H tworzy się również kąt dwuścienny z heterocyklem o wartości mieszczącej się w przedziale 38° do 82° dla $1 - \text{Ph}$. Połączenie pozycji C(8) i C(ortho) siarką, bądź tlenem umożliwia uzyskanie i utrzymanie planaryzacji struktury, tym samym prowadząc do większej delokalizacji spinu [59-64]. Stabilizacja rodników odbywa się poprzez obniżenie poziomów energetycznych zajętych orbitali, a także zapobieganie reakcji rodnika z powietrzem i wilgocią.

Grupa prof. Kaszyńskiego przedstawiła koncepcję planarnych rodników Blattera [59-64] poprzez połączenie pozycji C(8) i C (ortho) atomem tlenu lub siarki. Kontrolowanie delokalizacji spinu, a tym samym właściwości elektrochemicznych oraz wymiany spino-wej międzycząsteczkowej jest możliwe za sprawą pozycji atomu azotu N(1) i dodatniej gęstości spinu.

1.9 Warstwy molekularne na granicy faz

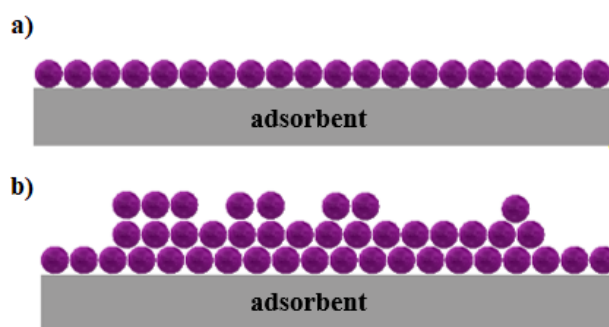
1.9.1 Adsorpcja na granicy faz powietrze-woda

Adsorpcja to zjawisko powierzchniowe polegające na spontanicznym gromadzeniu się cząsteczek na granicy faz. Proces ten prowadzi do obniżenia energii powierzchniowej układu poprzez zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Wyróżniamy dwa rodzaje adsorpcji: fizysorpcja, gdy adsorbat przylega do powierzchni na skutek oddziaływania sił van der Waalsa, bądź chemisorpcja, w przypadku, gdy adsorbat jest chemicznie związany z powierzchnią, na skutek tworzenia silnych wiązań chemicznych, np. wiązań kowalencyjnych [65]. Procesem odwrotnym jest desorpcja, polegająca na uwolnieniu zaadsorbowanych cząsteczek z powierzchni adsorbentu. Proces ten przedstawiono na Rys. 1.22.



Rysunek 1.22: Schematyczne przedstawienie procesów adsorpcji i desorpcji [65].

Adsorpcja chemiczna zachodzi wolniej niż fizyczna, zazwyczaj skutkuje to utworzeniem monowarstwy (warstwy jednocząsteczkowej) na powierzchni adsorbentu. Natomiast adsorpcja fizyczna najczęściej sprawia, że formuje się grubsza, wielowarstwowa struktura. Rys. 1.23 przedstawia schemat formowania monowarstwy i wielowarstwy.

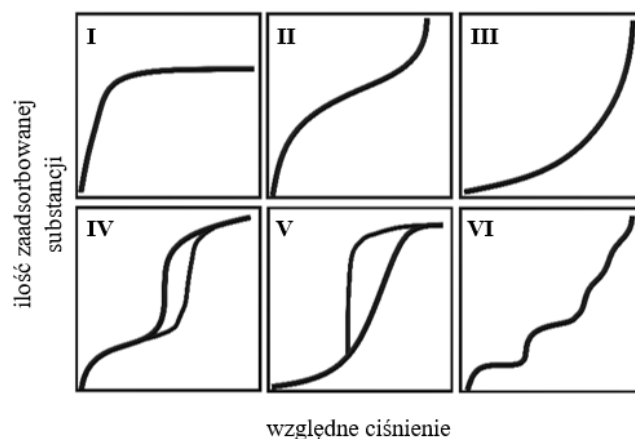


Rysunek 1.23: Adsorpcja monowarstwy - a). Adsorpcja wielowarstwowa - b) [65].

Izoterma adsorpcji dowolnego układu adsorpcyjnego jest określana jako krzywa ilości

zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni adsorbentu w funkcji stężenia, bądź stężenia adsorbentu przy stałej wartości temperatury [65].

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) wyróżniamy sześć rodzajów izoterm adsorpcji gazu na powierzchni stałych adsorbentów, które przedstawione są na Rys. 1.24.



Rysunek 1.24: Klasyfikacja izoterm adsorpcji według IUPAC [65].

Izotermy adsorpcji typu I opisują adsorpcję cząsteczek gazu na adsorbentach, których powierzchnia pokryta jest mikroporami, np. węglem aktywnym. Natomiast powierzchnia adsorbentu pokryta jest monowarstwą zaadsorbowanych cząsteczek. Izoterma typu II z kolei odnosi się do adsorpcji cząsteczek gazu na makroporowatych adsorbentach. Izoterma typu II w swoim kształcie nie ma punktu, który świadczyłby o nasyceniu materiału [65]. Wielowarstwa zostaje utworzona po pokryciu powierzchni adsorbentu monomolekularnymi cząsteczkami. Typ III izotermy charakteryzuje adsorpcję wielowarstwową, które powstaje na skutek słabych oddziaływań o niskiej energii między zaadsorbowanymi cząsteczkami, a adsorbentem, który pokryty jest makroporami. Modele adsorpcji typu IV i V charakteryzują wielowarstwową adsorpcję. Z kolei izoterma typu VI opisuje tworzenie się wielowarstw na powierzchni nieporowatego adsorbentu. Stosowane są różne modele izoterm adsorpcji: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura i Halsey, BET (Brunauer, Emmett i Teller).

W 1932 roku Irving Langmuir zaproponował model adsorpcji [65]. Główne założenia tego modelu wskazują, że:

- adsorpcja zachodzi na powierzchni adsorbentu, w określonych miejscach wiązania,
- adsorpcja we wszystkich miejscach na powierzchni adsorbentu jest jednakowa,
- monowarstwa zaadsorbowanych cząsteczek pokrywa powierzchnię adsorbentu,

- nie występuje powiązanie między zaadsorbowanymi cząsteczkami na powierzchni adsorbentu.

Równanie (1.1) opisuje model adsorpcji Langmuira [65]:

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}, \quad (1.1)$$

gdzie:

$C_e[mgL^{-1}]$ - stężenie cząsteczek w stanie równowagi,

$q_m[mgg^{-1}]$ - ilość zaadsorbowanych w dowolnym momencie cząsteczek na powierzchni adsorbentu,

$q_{max}[mgg^{-1}]$ - pojemność adsorpcyjna,

$K_L[Lmg^{-1}]$ - stała Langmuira.

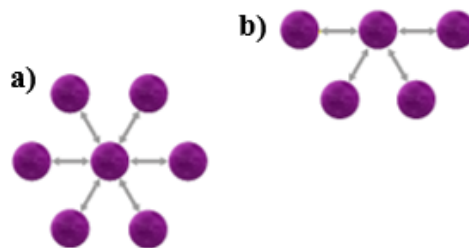
1.9.2 Granica faz

Faza to jednorodna część układu o jednakowym składzie chemicznym, jednakowych właściwościach fizycznych w całej objętości, oddzielonych od pozostałych części układu powierzchnią rozdziału [66]. W zależności od fazowych stanów skupienia graniczących ze sobą obszarów układu, można wyróżnić następujące powierzchnie graniczne:

- ciecz - gaz,
- ciecz - ciecz,
- ciecz - ciało stałe,
- ciało stałe - gaz,
- ciało stałe - ciało stałe.

Pojawienie się powierzchni granicznej jest możliwe, wówczas, gdy potencjał termodynamiczny tworzenia tej powierzchni jest dodatni. W przypadku, gdy wartość jest ujemna, bądź równa zero chaotyczne zmiany mogą doprowadzić do rozproszenia jednej substancji w drugiej. Przykładami takich powierzchni, gdy potencjał ≤ 0 są powierzchnie między dwoma gazami lub dwiema mieszającymi się cieczami, bądź substancjami stałymi.

Analizując granicę faz gaz-ciecz (np. powietrze-woda) ze względu na mniejszą liczbę cząsteczek w objętości dla gazu w stosunku do cieczy, pomijamy oddziaływania cieczy z fazą gazową [67].



Rysunek 1.25: Schemat rozkładu sił międzycząsteczkowych w objętości fazy - a) i na granicy fazy - b)[68].

Molekuły cieczy wewnątrz fazy podlegają zrównoważonym siłom ze wszystkich kierunków, ponieważ otoczone są przez statystycznie jednakową liczbę innych molekuł (Rys. 1.25 a)). W strefie przypowierzchniowej (Rys. 1.25 b)) obserwuje się niesymetryczny rozkład sił, ponieważ molekuły mają kontakt jedynie z molekułami z wnętrza fazy i warstwy powierzchniowej [68]. Występuje silne przyciąganie molekuły skierowane w głąb cieczy, prostopadle do jej powierzchni.

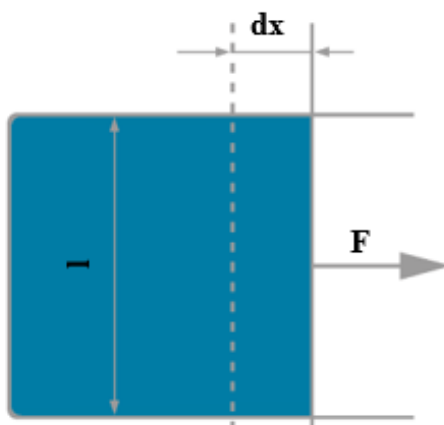
W warunkach równowagi termodynamicznej temperatura pozostaje stała w całej objętości cieczy, że molekuły w obrębie warstwy powierzchniowej mają jednakową energię kinetyczną jak molekuły, które znajdują się wewnątrz cieczy. Z kolei energia potencjalna molekuł warstwy powierzchniowej jest większa niż molekuł wewnątrz cieczy. Praca powoduje wzrost energii cząsteczek przechodzących do powierzchni cieczy. W stanie równowagi termodynamicznej układ zmierza do zmniejszenia energii swobodnej [68-69]. Ciecz, na którą nie działają siły z zewnątrz, przyjmuje taką formę, że dla ustalonej objętości jej powierzchnia jest minimalna, a zatem ma najmniejszą możliwą wartość (ciecz zawieszona swobodnie w przestrzeni gazowej przybiera kształt kuli). Zwiększenie powierzchni cieczy wymaga pracy, która jest wprost proporcjonalna do utworzonej powierzchni. Napięcie powierzchniowe σ to wartość siły zmniejszającej powierzchnię graniczną faz, przypadającą na jednostkę długości:

$$\sigma = \frac{F}{l}. \quad (1.2)$$

Miara pracy, która jest potrzebna do zwiększenia powierzchni cieczy o jednostkową wartość to napięcie powierzchniowe, wyrażone w Jm^2 lub Nm^{-1} . Zatem drugą definicją napięcia powierzchniowego jest energia, konieczna do utworzenia powierzchni wyrażona poprzez:

$$\sigma = \frac{G}{A}, \quad (1.3)$$

gdzie G oznacza entalpię swobodną, a A powierzchnię.



Rysunek 1.26: Warstwa cieczy rozpięta na ramce [69].

Rys. 1.26 przedstawia schemat napięcia powierzchniowego, w którym warstwa cieczy jest rozpięta na ramce z przesuwającym się boki o długości l pozwalającym na zmianę powierzchni na skutek przyłożonej siły F [70]. Praca W wykonana w trakcie zmiany powierzchni $dA = ldx$ opisana jest równaniem:

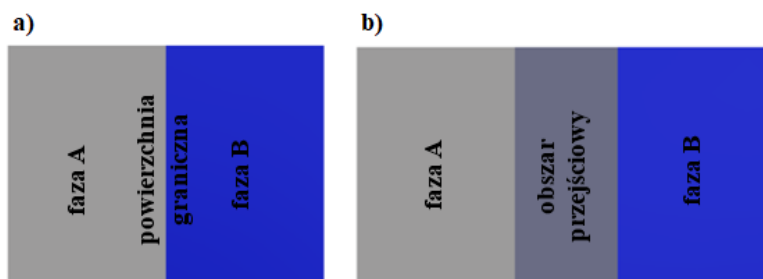
$$W = \sigma dA, \quad (1.4)$$

w związku z tym wzór na napięcie powierzchniowe przyjmuje ostateczną postać:

$$\sigma = \frac{W}{dA}, \quad (1.5)$$

co jest tożsame z podaną wcześniej definicją.

Z Rys. 1.25 wynika, że molekuly znajdujące się w pobliżu powierzchni podlegają niesymetrycznym oddziaływaniom. Na Rys. 1.27 przedstawiono granicę faz opisaną przez Gibbsa: rzeczywistą (a)) i wyidealizowaną (b)).



Rysunek 1.27: a) - konwencja Gibbsa, w której dwie fazy A i B są rozdzielone powierzchnią graniczną. b) - rozciągnięty obszar przejściowy o określonej objętości według Guggenheima [69].

O grubości obszaru powierzchniowego, w którym siły międzycząsteczkowe pozostają nierównoważone, decyduje wielkość sił. Przeważają głównie siły van der Waalsa. Siły te maleją proporcjonalnie do szóstej potęgi odległości międzycząsteczkowej, stąd istotne znaczenie mają jedynie oddziaływania pochodzące z jednej lub dwóch najbliższych warstw [69].

Adhezja jest jedną z wielkości, która łączy się z napięciem powierzchniowym. Adhezja to zjawisko, które polega na połączeniu dwóch powierzchni różnych ciał. W zjawisku adhezji mogą brać udział siły wiązań chemicznych, siły van der Waalsa i siły wiązań wodorowych. Praca adhezji określa ilość energii niezbędną do oddzielenia cieczy od jednostkowej powierzchni ciała stałego, prowadząc do utworzenia dwóch nowych powierzchni o jednakowej wielkości - powierzchnia ciecz - gaz oraz ciało stałe - gaz.

Dostarczona energii odpowiada wykonanej pracy zwanej pracą adhezji W_{adh}^{AB} , którą można opisać równaniem [68-70]:

$$W_{adh}^{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}, \quad (1.6)$$

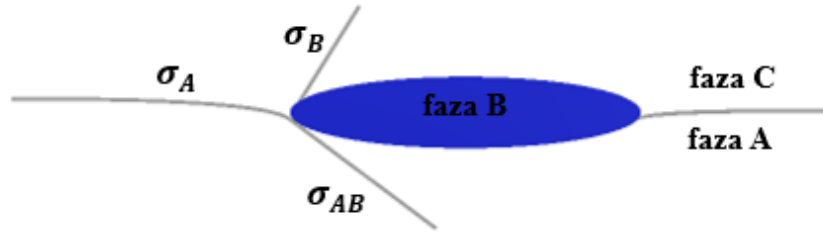
gdzie σ_A, σ_B to napięcia powierzchniowe faz A i B, a σ_{AB} odpowiada napięciu międzyfazowemu (występującemu na granicy dwóch kontaktujących się faz). W_{adh}^{AB} to miara sił przyciągania międzycząsteczkowego między fazami A i B dwóch różnych substancji.

Pracę kohezji W_{koh} można opisać równaniem (1.7) oraz określić jako pracę niezbędną do rozerwania jednorodnego słupa substancji o przekroju jednostkowym, w wyniku czego powstają dwie swobodne powierzchnie o jednakowej jednostce wielkości.

$$W_{koh}^{AA} = 2\sigma_A. \quad (1.7)$$

Kohezja jest konsekwencją działania sił międzycząsteczkowych, ale zachodzących między cząsteczkami substancji tego samego rodzaju. Najczęściej zjawiska adhezji i kohezji zachodzą podczas kontaktu niemieszających się cieczy, bądź zwilżania ciała stałego przez ciecz.

Na Rys. 1.28 przedstawiono schemat przykładu kontaktu dwóch niemieszających się cieczy w postaci kropki substancji (faza B) umieszczonej w powierzchni dowolnej cieczy (faza A), a więc na granicy faz cieczy A i gazu C. Dla tego przypadku wyróżnić można trzy rodzaje pracy na granicy faz: fazy A (faza gazowa), fazy B (faza gazowa) oraz na granicy faz A i B. Odpowiadają im napięcia powierzchniowe $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_{AB}$ [68-70].



Rysunek 1.28: Granica faz dwóch niemieszkających się cieczy A i B (faza C jest fazą gazową).

Współczynnik rozptywu $S_{B/A}$ opisuje zachowanie się kropli fazy B [67]:

$$S_{B/A} = \sigma_A - (\sigma_B + \sigma_{AB}). \quad (1.8)$$

Wartość współczynnika $S_{B/A}$ jest dodatnia, jeżeli kropla rozptywa się po powierzchni. Jest to możliwe, gdy kropla cieczy o mniejszym napięciu powierzchniowym umieszczona jest na powierzchni cieczy o większym napięciu powierzchniowym. Natomiast wartość współczynnika $S_{B/A}$ jest ujemna oraz nie dochodzi do rozptywu cieczy, w przypadku, gdy ciecz o większym napięciu powierzchniowym znajdzie się na powierzchni o cieczy o mniejszej wartości napięcia powierzchniowego. Na podstawie równań (1.6) i (1.7) wynika, że współczynnik rozptywu $S_{B/A}$ można opisać jako różnicę pracy adhezji substancji A i pracy kohezji substancji B:

$$S_{B/A} = W_{adh}^{AB} - W_{koh}^{BB}. \quad (1.9)$$

Sposób, w jaki kropla cieczy zachowuje się na powierzchni ciała stałego (Rys. 1.29) zależy od równowagi między siłami odpowiedzialnymi za adhezję i kohezję. Jeżeli siła przylegania (adhezji) między cieczą, a ciałem stałym będą większe niż siły spójności cieczy (kohezji), wówczas kropla rozplynie się po powierzchni. Proces ten nazywamy zwilżaniem [71]. W przypadku, gdy siły spójności są większe od sił przylegania między cieczą, a ciałem stałym, wówczas ciecz nie zwilża ciała stałego. Kształt jaki przyjmie kropla cieczy na powierzchni stałej, zależy od tego, jak dobrze ciecz zwilża tę powierzchnię.



Rysunek 1.29: Ciecz (faza B) na powierzchni ciała stałego (faza A) [71].

Kąt Θ utworzony między powierzchnią ciała stałego, a styczną do powierzchni cieczy w punkcie styku faz jest miarą zwilżania. Kąt zwilżania Θ charakteryzuje oddziaływania między daną cieczą, a powierzchnią ciała stałego. Równanie Younga opisuje równowagę sił powierzchniowych na granicy faz: ciecz B - ciało stałe A. Zależność tę można opisać [72]:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_A - \sigma_{AB}}{\sigma_B}. \quad (1.10)$$

Na podstawie definicji pracy adhezji i kohezji (1.6) i (1.7) równanie (1.10) przyjmuje postać:

$$W_{adh}^{AB} = \sigma_B(1 + \cos\Theta) = \frac{1}{2}W_{koh}^{BB}(1 + \cos\Theta). \quad (1.11)$$

W sytuacji, gdy kąt $\Theta = 0^\circ$ praca adhezji W_{AB} opisana równaniem (1.11) jest równa $2\sigma_A$, a ciecz zwilża całkowicie ciało stałe. W innym skrajnym przypadku, gdy $\Theta = 180^\circ$, wówczas W_{AB} jest równa 0, zatem nie następuje zjawisko adhezji i ciecz nie zwilża ciała stałego.

1.9.3 Warstwy Langmuira

Zachowanie się molekuł na granicy faz powietrze-woda od strony teoretycznej i eksperymentalnej badał Irving Langmuir. Początkowo opisał adsorpcję gazu na stałym interfejsie ukazując podobieństwo do kondensacji fazy gazowej na powierzchni cieczy. Cząsteczki gazu uderzając w powierzchnię utrzymywane są przy niej na skutek działania sił międzycząsteczkowych (podobnych do tych występujących w procesie kondensacji) przez bardzo krótki czas, aż do ponownego przejścia do stanu gazowego [73]. Kinetyczne podejście do adsorpcji, oparte na modelu zorientowanej powierzchniowej, pozwoliło na określenie zależności między stopniem pokrycia powierzchni w stanie równowagi, a ciśnieniem fazy gazowej. Langmuir sformułował trzy założenia [73]:

- szybkość padania cząsteczek w fazie gazowej na jednostkowej powierzchni adsorbentu, r_{inc} jest proporcjonalne do ciśnienia przy stałej wartości ciśnienia,
- szybkość adsorpcji, r_{ads} zależna jest zarówno od szybkości padania cząsteczek na powierzchnię jak i od prawdopodobieństwa zajścia adsorpcji p_{ads} oraz prawdopodobieństwa padania na wolne przestrzenie w procesie adsorpcji p_{vac} ,
- szybkość desorpcji jest równa szybkości desorpcji w przypadku maksymalnego pokrycia powierzchni $r_{des,sat}$, pomnożona przez część zajętej powierzchni zaadsorbowanych molekuł.

Przytoczone założenia pozwalają wnioskować, że faza gazowa jak i zaadsorbowana w każdym miejscu wiązania są identyczne. Wyrażenie dla równowagi ułamkowej obciążenia miejsc adsorpcji w fazie gazowej przy określonej wartości ciśnienia P przyjmuje postać [73]:

$$\theta = \frac{r_{inc}p_{ads}}{r_{des,sat} + r_{inc}p_{ads}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.12)$$

Stała K zależy tylko od temperatury. W przypadku, gdy temperatura nie ulega zmianie, to K wyznaczamy eksperymentalnie, przyjmując postać [73]:

$$K = \frac{1}{\sqrt{2\pi mRT}} \frac{p_{ads}}{r_{des,sat}} \quad (1.13)$$

Warstwa Langmuira to nierozpuszczalna warstwa monomolekularna, która tworzy się na skutek sprężania substancji powierzchniowo czynnej umiejscowiony na powierzchni fazy nośnej, zwanej subfazą. Tradycyjna koncepcja zakłada, że stabilna monowarstwa Langmuira może być tworzona z amfiflowych cząsteczek na granicy faz powietrze–woda. Takie cząsteczki zbudowane są z dwóch części, które różnią się powinowactwem do wody, części hydrofilowej i hydrofobowej. Część hydrofobowa zawiera najczęściej łańcuch węglowodorowy, fluorowodorowy lub łańcuch zawierający pierścienie benzenowe. Ta część ma słabą rozpuszczalność w wodzie. Natomiast część hydrofilowa (dobrze rozpuszczalna w wodzie zawiera grupę polarną np. $-OH$, $-CN$, $-COOH$). Do molekuł amfiflowych należą m.in. kwasy tłuszczowe, ich pochodne, fosfolipidy oraz alkohole. Wytwarza się wówczas monomolekularna warstwa, czyli warstwa o grubości pojedynczej molekuly. Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej na powierzchnię subfazy skutkuje obniżeniem napięcia powierzchniowego. Obserwowany efekt wynika z budowy molekuł amfiflowych i wpływa na ułożenie cząsteczek na powierzchni rozdzielającej powietrze od wody. Badania wykazały, że związki, które nie mają klasycznej budowy amfifilowej, również mogą tworzyć warstwy Langmuira-samodzielnie lub z pomocą amfifilowego związku pełniącego rolę matrycy stabilizującej. Do takich substancji zaliczają się m.in. barwniki, ciekłe kryształy, polimery oraz fulereny.

Do opisu warstw na granicy faz służy równanie izotermy Gibbsa [74]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad (1.14)$$

gdzie:

c – stężenie adsorbantu,

σ - napięcie powierzchniowe,

Γ - nadmiar powierzchniowy, czyli stosunek liczby moli adsorbentu do całkowitej powierzchni adsorbentu ($\Gamma = \frac{n}{A}$).

Równanie (1.14) to ma bardzo duże znaczenie dla fizykochemii powierzchni. Jego analiza prowadzi do wniosku, że cząsteczki substancji obniżających napięcie powierzch-

niowe - zwanych związkami powierzchniowo czynnymi, wykazują tendencję do gromadzenia się na swobodnej powierzchni roztworu. W rezultacie ich nadmiar powierzchniowy przyjmuje wartość dodatnią. Molekuły substancji zwiększających napięcie powierzchniowe przemieszczają się do objętości cieczy, co powoduje ujemną wartością nadmiaru powierzchniowego. Dla rozpuszczalnika, zgodnie z definicją Gibbsa, nadmiar powierzchniowy wynosi zero. Dla rozcieńczonych roztworów nadmiar powierzchniowy opisuje równanie:

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT}. \quad (1.15)$$

Wyrażenie przedstawione w liczniku równania to ciśnienie powierzchniowe określane jako różnica między napięciem powierzchniowym czystej wody i subfazy pokrytej molekułami amfifilowymi:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma. \quad (1.16)$$

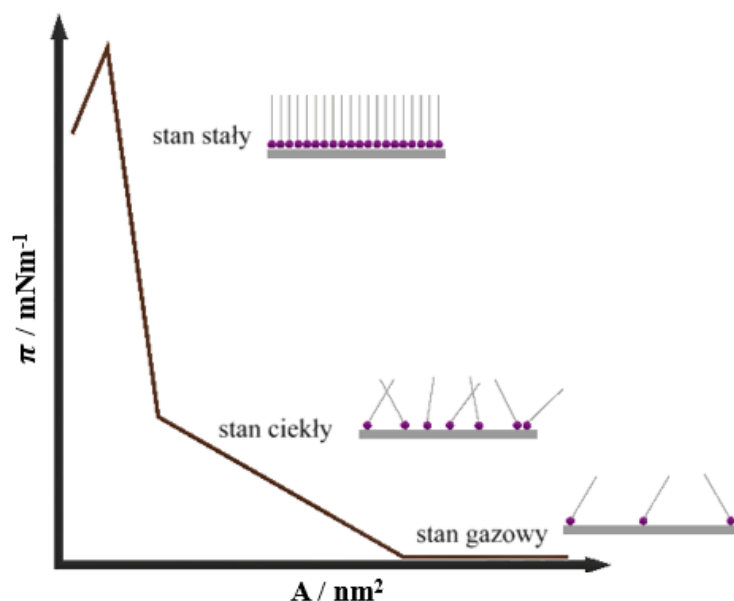
Powierzchnię przypadającą na pojedynczą molekułę definiujemy jako odwrotność nadmiaru powierzchniowego, liczby Avogadra oraz liczby moli:

$$A = \frac{1}{\Gamma n N_A}. \quad (1.17)$$

Otrzymujemy równanie, które nazywamy równaniem gazu dwuwymiarowego:

$$\pi A = RT. \quad (1.18)$$

Z równania wynika, że niewielką ilość cząstek adsorbowanych na powierzchni subfazy można uznać jako gazową warstwę powierzchniową. W trakcie sprężania, które odbywa się przy stałej temperaturze rejestrowana jest zależność ciśnienia powierzchniowego od powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę (izoterma $\pi - A$). Przebieg izotermy informuje o stabilności monowarstwy na powierzchni subfazy, przejść fazowych, ułożenia cząsteczek. Izoterma jest podstawowym kryterium oceny stanu i jakości otrzymanej warstwy. Zmiana powierzchni przypadająca na pojedynczą molekułę, która ma miejsce w trakcie procesu sprężania umożliwia określenie stanu fazowego. Najprostszy model wyróżnia trzy stany skupienia, jednak należy pamiętać, że tych stanów można wyróżnić więcej [75-76].



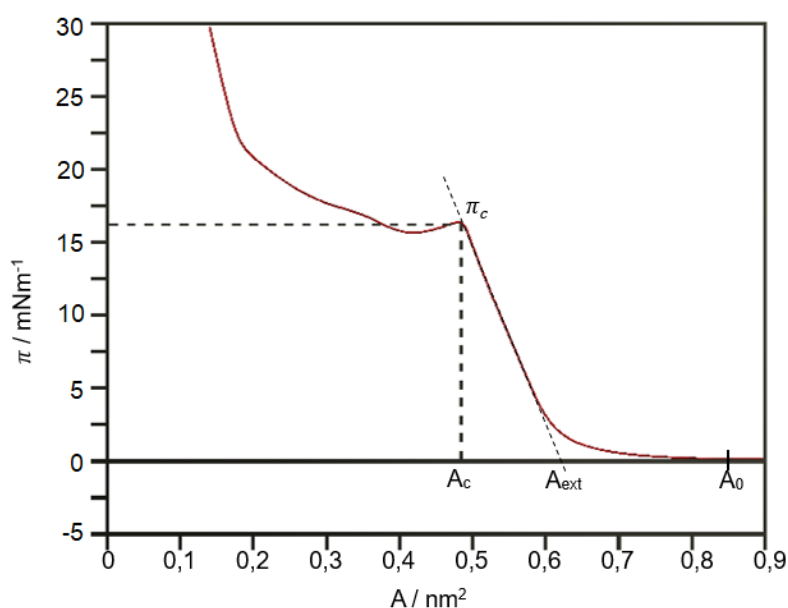
Rysunek 1.30: Schemat ułożenia molekuł w warstwie Langmuira w zależności od stanu fazowego [77].

Rys. 1.30 przedstawia schematycznie najprostszy przypadek izotermy $\pi - A$ wraz z sytuacją fazową w warstwie Langmuira. W początkowej fazie sprężania oddziaływanie między cząsteczkami jest znikome, a powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę jest duża, związane to jest z obecnością warstwy Langmuira w fazie dwuwymiarowego gazu. Jednakże w przypadku, gdy powierzchnia własna cząsteczek jest znikomo mała względem powierzchni międzyfazowej spełnione jest równanie $\pi A = RT$. Dalsze sprężanie powoduje zmniejszanie się powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę, co skutkuje pojawieniem się oddziaływań między cząsteczkami oraz wzrostem ciśnienia powierzchniowego. Zmiany te obserwowane są w nachyleniu izotermy $\pi - A$, informując o przejściu do fazy ciekłej. W przypadku niektórych monowarstw można wyróżnić dwie fazy ciekłe: rozprężoną i skondensowaną. W fazie ciekłej rozprężonej cząsteczki mogą swobodnie się ruszać, a orientacja na powierzchni subfazy ma charakter przypadkowy. W przypadku fazy ciekłej skondensowanej molekuły są gęściej upakowane oraz zorientowane w jednakowy sposób. Podczas dalszego sprężania molekuły znajdują się w stanie stałym, tworząc dwuwymiarowy kryształ, w którym części alifatyczne są uporządkowane. Dalsze sprężanie prowadzi do załamania monowarstwy, któremu towarzyszy gwałtowny spadek ciśnienia powierzchniowego.

1.9.4 Analiza izoterm napięcie powierzchniowe - powierzchnia

Analiza zależności między ciśnieniem powierzchniowym a powierzchnią przypadającą na pojedynczą molekułę pozwala na ocenę jakości monowarstwy Langmuira. Pomiar tej zależności wymaga niezmienniej wartości temperatury, stąd jej zwyczajowa nazwa izoterma $\pi - A$. Z jej przebiegu można otrzymać informacje, między innymi o powstawaniu (bądź nie) monowarstwy na powierzchni wody, powierzchni molekularnej, fazach występujących w obrębie monowarstwy, module ściśliwości, mieszalności składników w układach wieloskładnikowych.

Rys. 1.31 przedstawia przykładową izotermę $\pi - A$ oraz oznaczone charakterystyczne parametry, gdzie π_c oznacza wartość ciśnienia powierzchniowego w punkcie załamania monowarstwy, A_c to średnia powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę w punkcie załamania monowarstwy. A_0 oznacza średnią powierzchnię, która przypada na pojedynczą molekułę w momencie wzrostu ciśnienia powierzchniowego w trakcie sprężania, a A_{ext} to powierzchnia uzyskana wskutek ekstrapolowania do wartości $\pi = 0$ prostoliniowego odcinka izotermy, który przedstawia tworzenie uporządkowanej warstwy.



Rysunek 1.31: Przykładowa izoterma $\pi - A$ wraz z jej charakterystycznymi parametrami.

Analiza zależności modułu ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dostarcza dodatkowych informacji na temat przejść fazowych w warstwie Langmuira. Wielkość tą definiujemy wzorem [78]:

$$C = -\frac{1}{A_1} \frac{A_2 - A_1}{\pi_2 - \pi_1}, \quad (1.19)$$

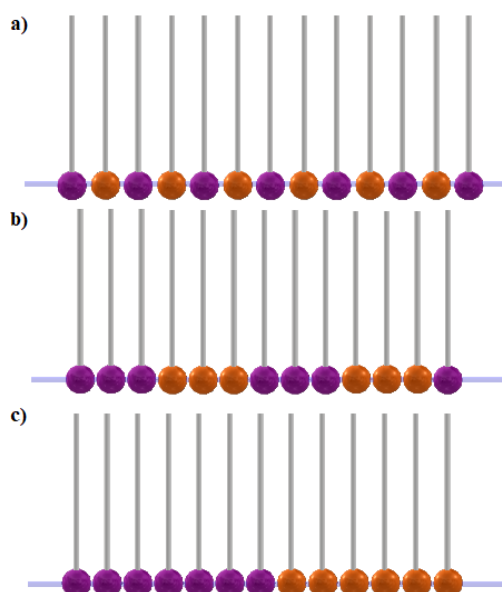
gdzie A_1 i A_2 – to średnia powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę przy początkowym i końcowym punkcie liniowego wzrostu ciśnienia π_1 i π_2 .

Charakterystyczne minima występujące na wykresie modułu kompresowalności informują o przejściach fazowych zachodzących przy określonej wartości ciśnienia powierzchniowego. Tabela 1.1 przedstawia podział faz warstwy Langmuira ze względu na wartość modułu ściśliwości przyjęty przez Daviesa i Ridela [79-80].

Tabela 1.1: Wartości modułu ściśliwości faz warstw Langmuira

Faza warstwy Langmuira	C_S^{-1} / mNm^{-1}
Gazowa (G, <i>gaseous</i>)	0 - 12,5
Ciekła rozprężona (LE, <i>liquid expanded</i>)	12,5 - 50,0
Ciekła (L, <i>liquid</i>)	50 - 100
Ciekła skondensowana (LC, <i>liquid condensed</i>)	100 - 250
Stała (S, <i>solid</i>)	> 250

Warstwa Langmuira może zostać wytworzona przez mieszaninę różnych substancji. Na rysunku 1.32 ukazano schematyczny rozkład molekuł dwóch związków chemicznych w trakcie sprężania monowarstwy.



Rysunek 1.32: Rozkład molekuł na granicy faz. Całkowita mieszalność, jednorodna warstwa - a), niemieszalne składniki, niejednorodna warstwa - b), całkowita niemieszalność, separacja faz - c) [81-82].

Możliwy jest rozkład cząsteczek analogiczny do stanów przyjmowanych przez cząsteczki w mieszaninach objętościowych: od całkowitej mieszalności, wtedy powstała war-

stwa jest jednorodna (Rys. 1.32 a)), poprzez częściową mieszalność, wówczas można zaobserwować utworzone domeny (Rys. 1.32 b)), aż po separację faz (Rys. 1.32 c)). Na mieszalność wpływ ma skład mieszaniny oraz stężenie składników tworzących mieszaninę. Mieszalność składników w próbce objętościowej nie musi przejawiać mieszalności w monowarstwie Langmuira [66,81]. Zgodność lub odstępstwo od addytywności służy do analizy interakcji i kompatybilności składników w monowarstwie. Umożliwia ocenę, czy właściwości mieszaniny zmieniają się liniowo wraz ze składem, co wskazuje na idealne mieszanie składników w monowarstwie. Dla średniej powierzchni przypadającej na molekułę zasada przyjmuje postać:

$$A_{12} = X_{M1}A_1 + X_{M2}A_2, \quad (1.20)$$

gdzie:

X_{M1} , X_{M2} - ułamki molowe pierwszego i drugiego składnika,

A_{12} - powierzchnia zajmowana przez monowarstwę dwuskładnikową,

A_1 , A_2 - wartości powierzchni przypadające na jedną molekułę w monowarstwach dwuskładnikowych. Wartości powierzchni zarówno dla układu dwuskładnikowego, jak i warstwy jednoskładnikowej wyznacza się przy takiej samej wartości ciśnienia powierzchniowego. Celem oceny mieszalności składników w monowarstwie wyznacza się powierzchnię nadmiarową, definiowaną jako:

$$A_E = A_{12} - (X_{M1}A_1 + X_{M2}A_2). \quad (1.21)$$

Gdy wartość powierzchni nadmiarowej wynosi zero, oznacza to, że składniki w monowarstwie Langmuira albo mieszają się idealnie albo są całkowicie niemieszalne. Wartość $A_E \neq 0$ informuje o częściowej mieszalności, co więcej ujemna wartość powierzchni nadmiarowej wskazując na dominację sił przyciągających między molekułami, natomiast wartość dodatnia odnosi się do sił odpychających [66,81].

Stopień mieszalności składników w monowarstwie można również ocenić poddając analizie zgodność lub odchylenia od reguły addytywności ciśnień powierzchniowych, które można opisać wzorem:

$$\pi_{12} = X_{M1}\pi_1 + X_{M2}\pi_2, \quad (1.22)$$

gdzie:

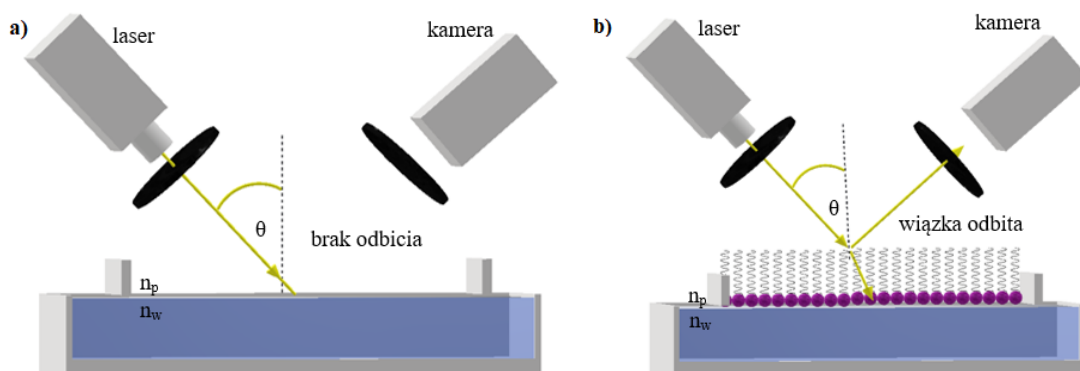
π_{12} , π_1 , π_2 - wartości ciśnienia powierzchniowego dla warstwy dwuskładnikowej i jednoskładnikowej, przy czym wartości te muszą być wyznaczone dla jednakowej wartości średniej powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę.

Idealna mieszalność, bądź całkowita separacja składników w monowarstwie Langmuira charakteryzuje się liniową zależnością ciśnienia powierzchniowego mieszaniny π_{12} od jej

składu. Odstępstwo od liniowego charakteru zależności wskazuje na częściową mieszalność składników sugerując obecność interakcji międzycząsteczkowych, które wpływają na strukturę monowarstwy [66,81]. Drugim kryterium, które pozwala na określenie mieszalności składników mieszaniny jest wartość ciśnienia powierzchniowego π w punkcie załamania izotermy dla mieszaniny o różnej zawartości ułamka molowego X_M . Składniki mieszaniny separują się, gdy dla wszystkich mieszanin punkt załamania występuje przy tej samej wartości ciśnienia powierzchniowego. W innym przypadku molekuły składników mieszaniny częściowo lub całkowicie się ze sobą mieszają.

1.10 Zasada działania mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera

Informacji o zachowaniu molekuł substancji amfifilowych na granicy faz powietrze-woda w trakcie sprężania możemy uzyskać wykorzystując mikroskop kąta Brewstera (BAM, *Brewster Angle Microscope*). W przypadku tej metody, w trakcie obserwacji domen powierzchniowych nie jest konieczne zastosowanie dodatkowych amfifilowych barwników fluorescencyjnych. Mikroskop kąta Brewstera stanowi uzupełnienie charakterystyki warstw Langmuira dla zarejestrowanych izoterm ciśnienia powierzchniowego w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę. Technika dostarcza również informacji dotyczących przemian fazowych w trakcie kompresji, cech o powstających domenach, ich wielkości, gęstości powierzchniowej [78,82]. Analiza wewnętrznych tekstur domen skondensowanych umożliwia wyciągnięcie wniosków dotyczących orientacji cząsteczek tworzących te domeny względem normalnej do granicy międzyfazowej. Podstawą działania mikroskopu jest prawo Brewstera. Rys. 1.33 przedstawia zasadę działania BAM.



Rysunek 1.33: Ilustracja zasady działania mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera. a) nie został naniesiony związek, b) na granicy faz powietrze-woda utworzona została monowarstwa Langmuira [82].

Kąt padania światła oraz polaryzacja wpływają na intensywność światła odbitego od oświetlanej powierzchni. Dla polaryzacji światła spolaryzowanego w płaszczyźnie padania istnieje taki kąt, zwany kątem Brewstera, kiedy promieniowanie odbite od granicy międzyfazowej pozostaje całkowicie wygaszone. Założenia te dotyczą granicy, kiedy na powierzchni nie ma monowarstwy i znajduje się między dwoma przezroczystymi ośrodkami o różnym współczynniku załamania światła. Współczynnik załamania światła dla granic rzeczywistych nie ulega zmianie w sposób skokowy, zatem intensywność wiązki odbitej nie jest maksymalna, a osiąga minimum. Cienka monowarstwa utworzona na powierzchni subfazy wprowadza dodatkowy współczynnik załamania światła, odmienny od współczynnika zarówno wody, jak i powietrza. Prowadzi to do niewielkiej zmiany wartości kąta Brewstera, zwiększając przy tym intensywność promieniowania odbitego. Właściwości granicy międzyfazowej determinują o intensywności promieniowania odbitego. Obserwacje monowarstwy w czasie rzeczywistym z wykorzystaniem BAM było możliwe dzięki zmianom intensywności promieniowania odbitego domen znajdujących się na granicy międzyfazowej. Ulega on zmianie w zależności od właściwości monowarstwy, do których należą, m.in. gęstość, grubość oraz anizotropia monowarstwy [83-84]. Umieszczenie analizatora pozwala na uzyskanie informacji o anizotropii optycznej, pozwalając określić relację i orientację cząsteczek względem normalnej do granicy międzyfazowej.

Posługując się poniższym wzorem można wyznaczyć wartość kąta Brewstera:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1.23)$$

gdzie n_1 i n_2 – to współczynniki załamania światła dla przezroczystych ośrodków. Dla granicy ośrodka powietrze-woda, kąt Brewstera wynosi $53,1^\circ$.

1.11 Pomiar potencjału powierzchniowego

Zmiana orientacji molekuł posiadających grupy polarne prowadzi do zmiany potencjału elektrycznego warstwy. Informacji o polarności monowarstwy oraz orientacji powierzchniowej (jeżeli znany jest moment dipolowy) dostarcza pomiar potencjału powierzchniowego (SPOT, *surface potential sensor*). Pomiar polega na rejestracji (podczas sprężania monowarstwy), zależności potencjału powierzchniowy–powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę (izoterma $\Delta V - A$). Potencjał powierzchniowy określa różnicę potencjału elektrycznego subfazy pokrytej zaadsorbowanymi cząsteczkami oraz potencjału czystej fazy nośnej. W ujęciu teoretycznym efekt ten opisuje się, modelując monowarstwę jako kondensator płaski. Zastosowana teoria opiera się na równaniu Helmholtza (równanie 1.24), które wiąże potencjał powierzchniowy z momentami dipolowymi cząsteczek tworzących monowarstwę [85-86]. W opisie różnicy potencjałów należy rozważyć pły-

wającą monowarstwę zbudowaną z jednorodnego zespołu dipoli molekularnych wpływających w sposób jednakowy na polaryzację monowarstwy, a opisuje je równanie Helmholtza [87]:

$$\Delta V = V_0 - V_m = \frac{\mu_{\perp}}{A\epsilon_m\epsilon_0}, \quad (1.24)$$

gdzie:

$\mu_{\perp}$ – składowa prostopadła momentu dipolowego,

ϵ_m, ϵ_0 – przenikalność dielektryczna monowarstwy i próżni,

A – powierzchnia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów dokonuje się rejestracji różnicy potencjałów (ΔV) pomiędzy potencjałem subfazy przed naniesieniem badanego związku (V_0) oraz po nakropleniu na powierzchnię subfazy substancji wykazującej tendencję do tworzenia warstw (V_m) w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę. Wiele cząsteczek amfifilowych jest słabo zjonizowanych, a efekty związane z podwójną warstwą elektryczną są niewystarczające [87]. Wówczas informacje o potencjale powierzchniowym wynikają z molekularnych momentów dipolowych cząsteczek, które tworzą monowarstwę. Konieczne jest powiązanie zmierzonych potencjałów powierzchniowych z momentami molekularnymi. Wartość ΔV zależy od gęstości upakowania cząsteczek w monowarstwie oraz ich orientacji na granicy faz woda – powietrze. Wartość przenikalności dielektrycznej dla monowarstwy nie jest znana, a jej wartość będzie ulegała zmianie w czasie sprężania monowarstwy. W związku z tym wprowadza się zastępczy moment dipolowy, zdefiniowany:

$$\mu_z = \frac{\mu_{\perp}}{\epsilon_m}. \quad (1.25)$$

Równanie Helmholtza nie uwzględnia różnicy w udziale momentu dipolowego grupy głównej jak i momentu dipolowego grupy hydrofobowej. Założono, że moment dipolowy grupy głównej jest dobrze skorelowany przez subfazę wodną, że jego znaczenie w przypadku potencjału powierzchniowego jest pomijalnie małe. Natomiast Vogel i Möbius w oparciu o równanie Helmholtza zdefiniowali efektywny moment molekularny w równaniu Helmholtza jako sumę dwóch członów:

$$\mu_n = \mu_{\alpha} + \mu_{\omega}, \quad (1.26)$$

gdzie μ_{α} i μ_{ω} – reprezentują udział grupy głównej oraz hydrofobowej (ogonowej).

Natomiast Davies i Rideal [88] zaproponowali model, który zakładał, że udział grupy hydrofobowej oraz hydrofilowej znajdującej się poniżej subfazy można traktować niezależnie, tak, by pojedynczy kondensator, który jest opisywany równaniem Helmholtza można zastąpić modelem kondensatora trójwarstwowego.

Demchak i Fort udoskonaliли ten model oraz wprowadzili zależność na zastępczy model dipolowy substancji amfifilowych, które składają się z trzech składników:

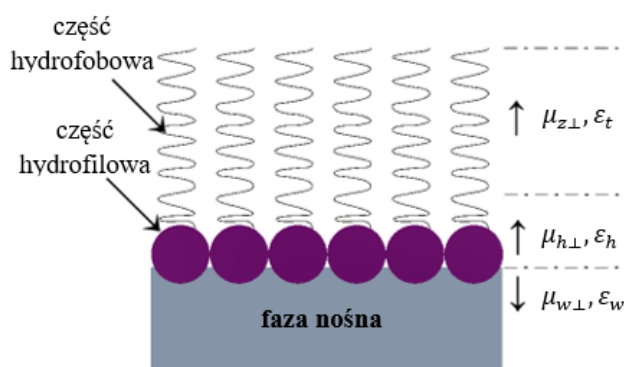
$$\mu_z = \frac{\mu_{w\perp}}{\epsilon_w} + \frac{\mu_{h\perp}}{\epsilon_h} + \frac{\mu_{t\perp}}{\epsilon_t}. \quad (1.27)$$

$\frac{\mu_{w\perp}}{\epsilon_w}$ - przegrupowane dipole wody, które spowodowane są istnieniem monowarstwy Langmuira,

$\frac{\mu_{h\perp}}{\epsilon_h}$ - dipole grup hydrofilowych materiału tworzącego warstwę,

$\frac{\mu_{t\perp}}{\epsilon_t}$ - dipole grup hydrofobowych materiału tworzącego warstwę.

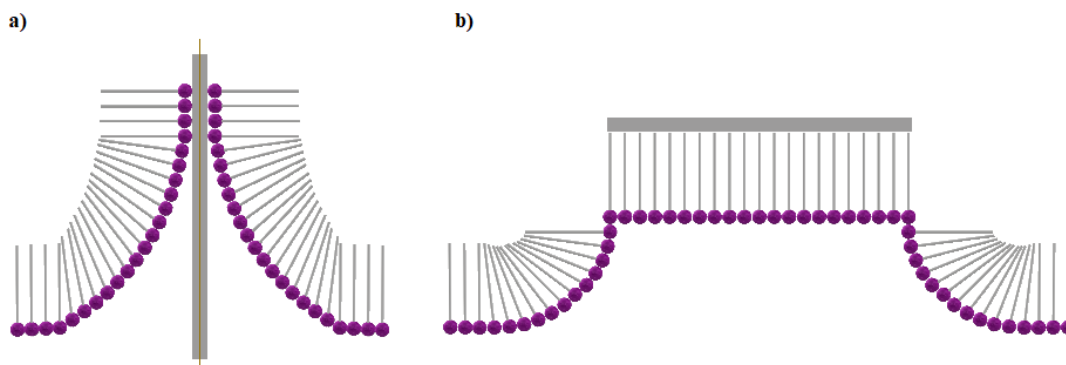
Rys. 1.34 przedstawia model Daviesa i Rideala.



Rysunek 1.34: Schematycznie przedstawiony model Demchaka i Forta [88].

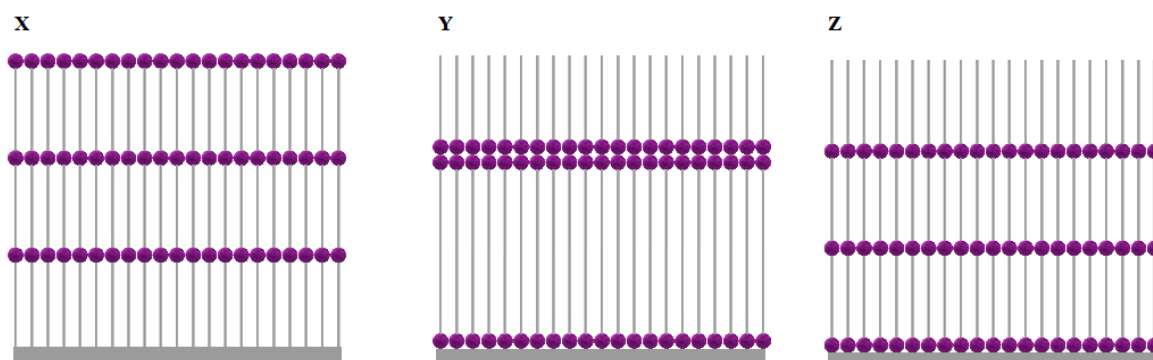
1.11.1 Warstwy Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera

Utworzona na powierzchni subfazy monowarstwa Langmuira może zostać osadzona na podłożu stałym. Proces osadzania może zostać przeprowadzony w oparciu o dwie metody Langmuira–Blodgett (LB), bądź Langmuira–Schaefera (LS). Aby przenieść utworzoną monowarstwę z powierzchni subfazy na powierzchnię ciała stałego podłoże mocuje się w uchwycie windy zanurzającej i wynurzającej podłoże ze stałą prędkością. W trakcie procesu osadzania bariery pozostają nieruchome, utrzymując jednakową wartość ciśnienia powierzchniowego. Ciśnienie powierzchniowe dobiera się w sposób eksperymentalny, tak, by na podłożu stałym osadzić monowarstwę, która charakteryzuje się jednakowym uporządkowaniem jak na powierzchni subfazy. Wykorzystuje się dwa typy przenoszenia pionowe i poziome [89]. Rys. 1.35 przedstawia schemat nanoszenia monowarstw metodą pionowego, bądź poziomego przenoszenia.



Rysunek 1.35: Schemat nanoszenia monowarstw metodą pionowego a) i poziomego b) przenoszenia [89].

W przypadku techniki Langmuira–Blodgett podłoże przechodzi przez granicę faz pionowo (Rys. 1.35 a)), natomiast w przypadku techniki Langmuira–Schaefera (Rys. 1.35 b)) poziomo. Technika Langmuira–Blodgett umożliwia osadzenie warstwy na podłożu stałym przez wielokrotne wynurzanie i zanurzenie wcześniej hydrolizowanego podłoża. Zakłada się, że w pierwszej fazie zanurzenia część hydrofilowa amfiflowej cząsteczki skierowana jest w stronę podłoża, natomiast hydrofobowa na zewnątrz. W trakcie zanurzania osadzana jest druga warstwa, w której cząsteczki zorientowane są przeciwnie niż w warstwie pierwszej. Proces osadzania wykorzystując wielokrotne osadzanie i wynurzanie prowadzi do powstania wielowarstwy o nieparzystej liczbie monomolekularnych warstw typu Y. Należy pod uwagę wziąć również przypadek, w którym materiał nie będzie osadzał się na podłożu tworząc wielowarstwę [89-90]. Jest to rodzaj osadzenia typu X, kiedy warstwa jest przenoszona na modyfikowane hydrofobowo podłoże podczas procesu zanurzania. Natomiast w trakcie procesu wynurzania uzyskuje się monowarstwę typu Z. Te trzy typy warstw przedstawia Rys. 1.36.



Rysunek 1.36: Orientacja molekuł na powierzchni podłoża stałego [89].

Technika ta, uznana jako metoda horyzontalna, cechuje się charakterystycznym przebiegiem procesu oraz ułożeniem podłoża, które jest równoległe do powierzchni monowarstwy utworzonej na granicy faz. Monowarstwa zostaje przeniesiona po zetknięciu całego podłoża z warstwą, a następnie pionowym uniesieniu. Metoda poziomego przeniesienia (LS) służy do otrzymywania monowarstw i wielowarstw na podłożu o charakterze hydrofobowym [78,89-90]. W konsekwencji po wykorzystaniu metody uzyskiwana warstwa odpowiada warstwom LB typu X. Technika LS jest rzadziej wykorzystywana ze względu na charakter podłoża, a także trudniejszą w kontroli parametryzację podczas osadzania mono i wielowarstw. Oddziaływania różnego rodzaju między pierwszą, a kolejną warstwą skutkują trudnościami w uzyskaniu idealnych struktur. Kilka czynników decyduje o ciągłości oraz jednorodności filmu Langmuira, należą do nich m.in., procedura przygotowania podłoża jak i sam jego rodzaj, na który ma zostać osadzona mono i wielowarstwa, czystość użytych substancji i rozpuszczalników, szybkość nanoszenia, dobór ciśnienia powierzchniowego dla pożądanej fazy, temperatura prowadzenia procesu nanoszenia. W przypadku osadzania więcej niż jednej warstwy kluczową rolę odgrywa fizysorpcja między warstwami oraz stopień pokrycia powierzchni.

1.12 Absorpcja i emisja światła

1.12.1 Wprowadzenie

Foton światła oddziałuje z materią na trzy sposoby: może zostać odbity, rozproszony lub pochłonięty. Absorpcja zachodzi wówczas, gdy foton zostaje pochłonięty przez cząsteczkę lub atom. Zgodnie z postulatem Bohra warunkiem zajścia tego procesu jest zdolność energii fotonu z różnicą energii pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi atomu lub cząsteczki:

$$h\nu = E_W - E_N, \quad (1.28)$$

gdzie $h\nu$ jest energią padającego fotonu, natomiast E_W i E_N to wartości energii odpowiadające stanom wzbudzonego i podstawowego. Warunek ten jest konieczny, ale niewystarczający do zaistnienia absorpcji. Reguły wyboru czy szerokość pasma również mają wpływ na możliwość zaistnienia absorpcji. Molekuła znajduje się w stanie wzbudzonym po absorpcji kwantu promieniowania. Stan nie jest trwały i w odstępie czasowym molekula powinna przejść do stanu równowagi. Emisja spontaniczna i wymuszona, to dwa rodzaje procesów poza innymi procesami niepromienistymi, które sprowadzają molekułę do stanu podstawowego.

Liczba przejść między poziomami W_{NW} w jednostce czasu jest proporcjonalna do liczby molekuł w stanie podstawowym n_N i jest proporcjonalna do gęstości padającego promie-

niowania [91]. Równanie 1.29 przedstawia tę zależność:

$$W_{NW} = B_{NW} n_N \rho(\nu), \quad (1.29)$$

gdzie B_{NW} określa prawdopodobieństwo zajścia absorpcji, określane również jako współczynnik absorpcji Einsteina. Natomiast gęstość promieniowania $\rho(\nu)$, która jest miarą stężenia objętościowego fotonów i jest powiązana z intensywnością promieniowania poprzez:

$$J = \rho(\nu)c. \quad (1.30)$$

1.12.2 Absorpcja światła

Kwant promieniowania jest zaabsorbowany przez molekułę, umożliwiając jej przejście na wyższy poziom energetyczny. Zjawisko absorpcji promieniowania trwa ok. 10^{-15} s. Molekuła ulega w tym czasie wzbudzeniu kosztem energii promieniowania. Natężenie zaabsorbowanego promieniowania opisane jest prawem Lamberta-Beera, zgodnie z którym względne osłabienie natężenia promieniowania przechodzącego przez warstwę o grubości dl i stężeniu c molekuł absorbujących, znajdujących się w jednostce objętości, wyraża się wzorem:

$$\frac{-dJ}{J} = \alpha c dl, \quad (1.31)$$

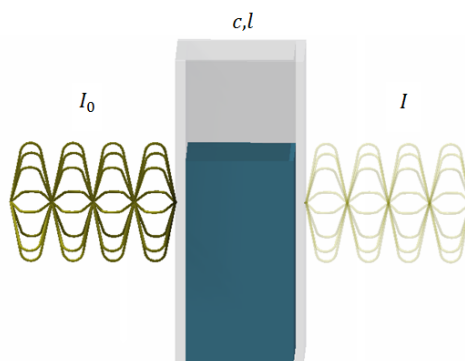
gdzie α jest współczynnikiem absorpcji, który jest charakterystyczny dla danej substancji i zależy od częstotliwości padającego promieniowania. Całkując po grubości warstwy uzyskujemy:

$$\int_{J_0}^J \frac{dJ}{J} = \alpha c \int_0^l dl, \quad (1.32)$$

Zmianę natężenia promieniowania padającego z I_0 do I po przejściu przez próbkę o grubości l i stężeniu molowym c opisuje prawo prawem Lamberta-Beera [92]:

$$\ln \frac{J_0}{J} = \alpha c l. \quad (1.33)$$

Prawo to obrazuje Rys. 1.37:



Rysunek 1.37: Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego przez roztwór.

Mierzoną wielkością jest absorbancja **A** lub transmitancja **T**, które definiujemy [93]:

$$A(\nu) = \log \frac{J_0}{J} = -\log \frac{J}{J_0} = -\log T(\nu) = \varepsilon(\nu)cl, \quad (1.34)$$

gdzie $\varepsilon(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{2,303}$, który jest współczynnikiem absorpcji.

Prawo Lamberta-Beera można zapisać używając wielkości kwantowomechanicznych. Jeśli w jednostkowej objętości znajduje się N' absorbujących cząsteczek, z których każda może pochłonąć jeden foton o energii $h\nu$, to ubytek energii promieniowania na drodze dl , oznaczony jako $-dJ$ jest proporcjonalny do długości tej drogi dl , liczby cząsteczek N' , energii fotonu $h\nu$ oraz prawdopodobieństwa przejścia wymuszonego $B_{NW}\rho(\nu)$

$$-dJ = B_{NW}\rho(\nu)h\nu N' dl. \quad (1.35)$$

Wiedząc, że $N' = N_A c$ i $J = \rho(\nu)c$ otrzymujemy:

$$-dJ = B_{NW} \frac{J}{c} h\nu N_A c dl, \quad (1.36)$$

po scałkowaniu w granicach od 0 do l uzyskujemy:

$$\ln \frac{J_0}{J} = B_{NW} \frac{h\nu}{c} N_A c l, \quad (1.37)$$

bądź w innej postaci:

$$\log \frac{J_0}{J} = \frac{B_{NW} h\nu}{2,303c} N_A c l. \quad (1.38)$$

Zależność 1.38 przedstawia prawo Lamberta-Beera, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest wyrażenie:

$$\frac{B_{NW} h\nu}{2,303c} N_A \quad (1.39)$$

Pojawiający się w powyższym wzorze współczynnik nie jest jednakowy z tym, którego zapis widnieje we wzorze (1.34). Współczynnik Einsteina B_{NW} dla absorpcji uwzględnia wszystkie możliwe przejścia związane z absorpcją promieniowania elektromagnetycznego, która zachodzi pomiędzy dwoma rozmytymi poziomami energetycznymi N i W . Rozmycie poziomów energetycznych może być konsekwencją efektów, do których należą poszerzenie naturalne, ciśnieniowe, a przejścia nie są ograniczone do pojedynczej częstotliwości, ale rozciągają się na wybrany zakres energii. Oznacza to, że wyrażenie (1.39) jest tożsame z integralnym współczynnikiem A_i zdefiniowanym jako:

$$A_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon d\nu, \quad (1.40)$$

W związku z tym (1.39) można wyrazić jako:

$$A_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon d\nu = \frac{B_{NW} h \nu}{2,303c} N_A. \quad (1.41)$$

1.12.3 Emisja światła

Po absorpcji promieniowania elektromagnetycznego wzbudzona molekula dąży do powrotu do stanu podstawowego. Może to osiągnąć na dwa sposoby: bezpromienisty przez przekazywanie energii na skutek zderzeń między molekułami oraz promienisty oparty na emisji fotonu. W procesach bezpromienistych oddawana jest nadmiarowa energia rotacyjna i oscylacyjna, gdyż wymiana energii w trakcie zderzeń spowodowanych ruchem translacyjnym i rotacyjnym molekuł jest bliska wartości różnicy energii pomiędzy poziomami rotacyjnymi i oscylacyjnymi. Z kolei energia wzbudzenia elektronowego jest wyższa w zakresie niskich temperatur, w związku z czym molekule nie jest łatwo pozbyć się jej w sposób bezpromienisty. Wówczas w takiej sytuacji przeważa mechanizm promienisty, kiedy to po upływie określonego czasu obecności na wzbudzonym poziomie elektronowym, molekula emituje foton, który odpowiada energii wcześniejszej absorpcji. Proces ten określa się jako luminescencję [95-96]. Fluorescencją nazywamy krótkoczasową fotoluminescencję, która jest efektem emisji światła po wzbudzeniu cząsteczek promieniowania optycznym. Zgodnie z zasadą Francka - Condon [93-94] oraz w następstwie relaksacji termicznej stanów oscylacyjnych widmo fluorescencji przesuwają się w kierunku dłuższych fal względem widma absorpcyjnego. Zjawisko to, znane jest jako przesunięcie Stokesa, wskazująca, że energia emitowanego fotonu jest większa niż energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania. Zarówno charakterystyka widma fluorescencyjnego jak i jego intensywność nie zależą od długości fali światła wzbudzającego, co opisuje reguła Kashy [93,97]. Natężenie emitowanej fluorescencji zależne jest od ilości pochłoniętych kwantów promieniowania oraz jest proporcjonalna do stężenia

absorbujących molekuł, co opisane jest równaniem [98]:

$$I_F = \Phi_F I_0 \varepsilon_\nu c l, \quad (1.42)$$

gdzie: Φ_F - jest wydajnością kwantową fluorescencji, I_0 - natężenie światła padającego, ε_ν - molowy współczynnik ekstynkcji, c - stężenie substancji, l - grubość warstwy.

Wydajność kwantowa fluorescencji definiowana jako stosunek liczby fotonów emitowanych do liczby fotonów zaabsorbowanych jest funkcją prawdopodobieństwa przejść promienistych i bezpromienistych, wyrażając ją wzorem:

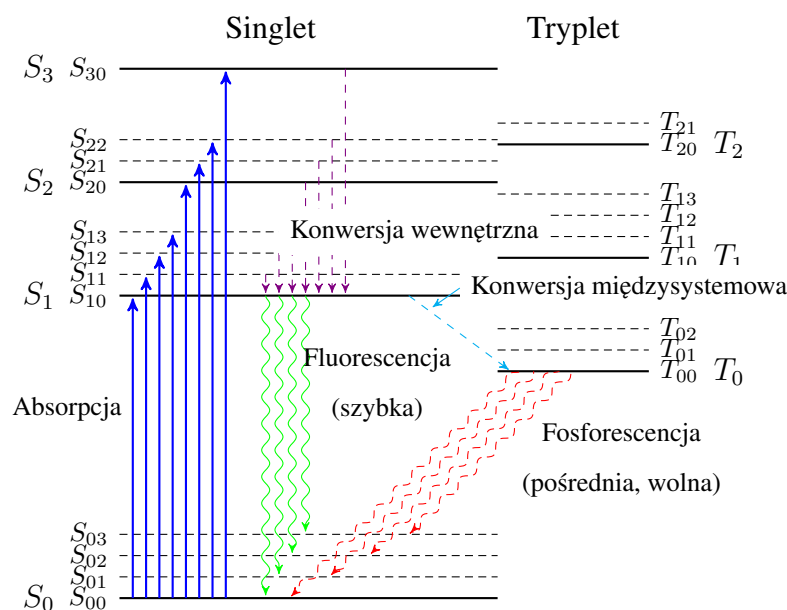
$$\Phi_F = \frac{k_p}{k_p + k_{bp}}, \quad (1.43)$$

gdzie: k_p i k_{bp} oznaczają odpowiednio stałe szybkości przejścia promienistego oraz bezpromienistego [98]. Dla większości cząsteczek organicznych wieloatomowych, wartość Φ_F nie jest zależny od długości fali wzbudzającej, zgodnie z regułą Wawilowa. Cząsteczki zawierające ciężkie atomy stanowią wyjątek od tej reguły, do których należą brom, jod czy metale. Wpływ na wydajność emisji powiązana jest z obecnością tych pierwiastków, które zwiększają prawdopodobieństwo przejść międzysystemowych.

W przypadku, gdy wzbudzona molekula oddaje nadmiar energii na skutek emisji spontanicznej ($k_{bp} = 0$), czas życia nazywa się naturalnym czasem życia molekuly w tym stanie i jest odwrotnością stałej procesów termicznych:

$$\tau_n = \frac{1}{k_p}. \quad (1.44)$$

Analizy mechanizmów procesów fotofizycznych zachodzących w cząsteczkach wieloatomowych można dokonać przy użyciu diagramów poziomów energetycznych. Najczęściej stosowany jest diagram Jabłońskiego.



Rysunek 1.38: Diagram Jabłońskiego.

Przejścia promieniste zaznaczono prostymi strzałkami dla absorpcji oraz falistymi strzałkami dla fluorescencji i fosforescencji. Natomiast bezpromieniste oznaczono przerywanymi strzałkami falistymi poziomymi i ukośnymi.

Dla diagramu Jabłońskiego cechą charakterystyczną jest obecność metastabilnego poziomu trypletowego T_1 , który powstaje na skutek bezpromienistego przejścia elektronu z pierwszego stanu singletowego wzbudzonego S_1 . Emisja promieniowania o długości fali większej niż dla fluorescencji ($S_1 \rightarrow S_0$) zachodzi podczas powrotu elektronu z poziomu T_1 do stanu podstawowego S_0 .

Po zaabsorbowaniu kwantu promieniowania, cząsteczka posiada nadmiar energii oscylacyjnej, który jest przekazywany otoczeniu na skutek zderzeń z innymi cząsteczkami, nim nastąpi proces promienisty, bądź niepromienisty. Proces ten nazywany jest relaksacją oscylacyjną, prowadząc do osiągnięcia stanu równowagi termicznej cząsteczki z otoczeniem [66,95]. Po tym etapie cząsteczka może ulec dalszym procesom dezaktywacji.

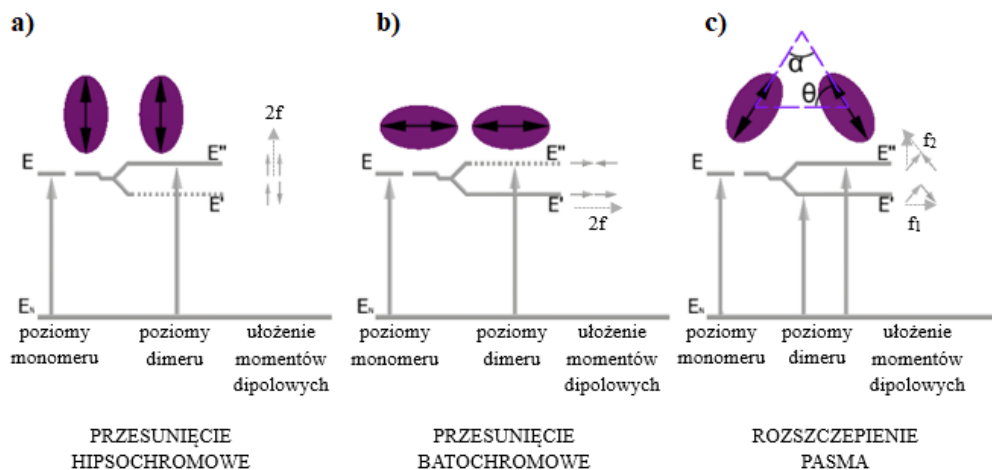
Wskazane na diagramie (1.38) przejścia bezpromieniste między stanami elektronowymi o jednakowej multipletowości ($S_2 \rightarrow S_1$, $T_2 \rightarrow T_1$) noszą nazwę konwersji wewnętrznej. Z kolei jeżeli przejścia bezpromieniste zachodzą między stanami o różnej krotności ($S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$) nazywamy je przejściami międzysystemowymi [104-105]. Przejścia bezpromieniste zachodzą, gdy wielowymiarowe hiperpowierzchnie energii potencjalnej odpowiadających sobie stanów elektronowych zbliżają się do siebie lub nawet przecinają w określonym obszarze przestrzeni konfiguracji cząsteczek. Cząsteczka, która znajduje się w stanie wzbudzonym może oddać energię poprzez przejście do metastabilnego stanu trypletowego na skutek konwersji międzysystemowej $S_1 \rightarrow T$. Proces po-

lega na bezpromienistym przejściu między stanami elektronowymi, które posiadają różną multipletowość spinową [66,98]. Takie przejścia są w zasadzie zabronione zgodnie z regułami wyboru (ze względu na zmianę spinów elektronów), oznacza to, że zachodzą z mniejszym prawdopodobieństwem i wolniej niż przejścia dozwolone. Powrót do stanu podstawowego (S_0) ze stanu trypletowego następuje na skutek emisji fotonu w procesie fosforescencji, który zachodzi wolniej niż fluorescencja [99-100].

Wszystkie wymienione procesy następują w charakterystycznych dla siebie czasach. Fluorescencja jest procesem o czasie życia $10^{-9} - 10^{-7}$ s, natomiast zanik danego stanu wykazuje charakter wykładniczy. Opóźniona fluorescencja charakteryzuje się dłuższym czasie życia w zakresie $10^{-6} - 10^{-3}$ s, a fosforescencja posiada najdłuższy czas życia dochodzącym do sekund.

1.12.4 Model ekscytonowy układów molekularnych

Silne oddziaływania elektronowe występujące między cząsteczkami mogą prowadzić do powstania nowej formy molekularnej, określanej jako agregat molekularny. Taka konfiguracja cząsteczek formuje się wskutek oddziaływań van der Waalsa, wiązań wodorowych lub kowalencyjnych. Widmo agregatu (dimeru czy też trimeru), różni się od widma pojedynczej cząsteczki, czyli monomeru. Najczęściej przejawia się to rozdzieleniem pasma monomeny (pojedynczego) na dwa pasma absorpcyjne, chociaż nie jest to zasada. Aby dokonać analizy takich widm, Kasha i in. [101-102] zaproponowali zastosowanie modelu sprzężenia ekscytonowego. W tych widmach obserwowano rozszczepienie stanu wzbudzonego, zwanym rozszczepieniem Davydowa [108-109], bądź przesunięciem spektralnym pasma absorpcyjnego molekuł, które tworzą agregaty. Kasha początkowo zastosował teorię sprzężenia ekscytonowego do układów, które znajdują się poza fazą krystaliczną [101-102]. Model ekscytonowy bazuje na teorii interakcji stanów i odpowiada założeniom teorii zaburzeń. Ma on swoje zastosowanie, przy słabym pokrywaniu się chmur elektronowych między cząsteczkami jest niewielkie, przez co każda z nich zachowuje indywidualny charakter. Ponadto model zakłada, że dipolowy moment przejścia ulokowany jest w centrum cząsteczki, a jego oś polaryzacji pokrywa się z dłuższą osią cząsteczki. Na skutek oddziaływania dipol-dipol między dwiema molekułami dochodzi do rozszczepienia stanu wzbudzonego układu binarnego na dwa poziomy energetyczne E' i E'' .



Rysunek 1.39: Schemat rozszczepienia ekscytonowego dla różnych konfiguracji momentów przejść: a) równoległych, b) ułożonych liniowo, c) ułożonych skośnie.

W modelu ekscytonowym można wyróżnić kilka wariantów wzajemnego ustawienia kierunków dipolowych momentów przejścia w cząsteczkach monomerycznych: układ równoległy, liniowy, skośny (Rys. 1.39).

W pierwszym układzie (Rys. 1.39 a)), przejście do stanu E' jest niedozwolone ze względu na antyrównoległe ułożenie momentów dipolowych, które powoduje, że ich wypadkowy moment przejścia wynosi zero. W konsekwencji możliwe jest jedynie przejście do stanu E'' . Skutkiem utworzenia dimeru z równoległym ustawieniem momentów dipolowych jest przesunięcie maksimum absorpcji w widmie dimeru w kierunku krótszych długości względem widma monomeru, nazywane jest przesunięciem hipsochromowym.

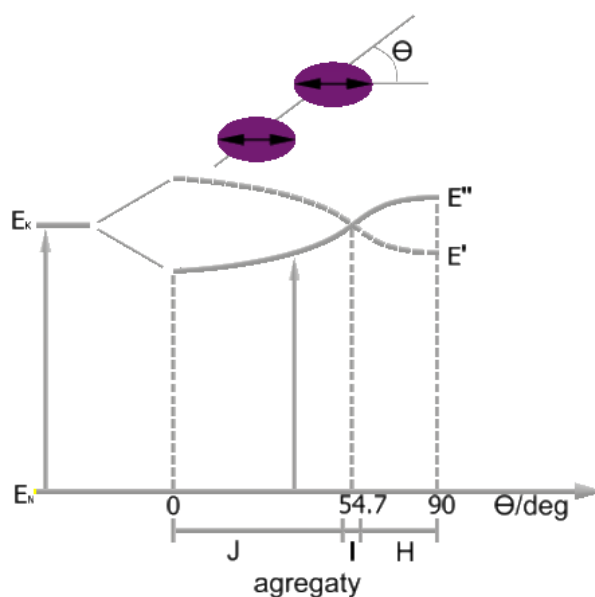
Przy liniowym ustawieniu dipoli przejście do stanu E'' (Rys. 1.39 b)) jest zabronione ze względu na wartość wypadkowego momentu przejścia, które wynosi zero. W konsekwencji możliwe jest jedynie przejście do stanu E' . Prowadzi to do przesunięcia pasma absorpcji dimeru w stronę dłuższych fal względem pasma absorpcji monomeru (przesunięcie bathochromowe).

Z kolei przy skośnym ułożeniu (Rys. 1.39 c)) momentów dipolowych wypadkowy moment przejścia jest zawsze różny od zera, co skutkuje pojawieniem się w widmie absorpcji dimerów dwóch maksimów.

Ekscytonowe rozszczepienie energii $\Delta E = E'' - E'$ dla opisanych przypadków opisane jest równaniem:

$$\Delta E = \frac{2|\vec{\mu}|^2}{R_{12}^3}(\cos\alpha - 3\cos^2\theta), \quad (1.45)$$

gdzie μ jest dipolowym momentem przejścia, R_{12} jest odległością między środkami molekuł, α to kąt między kierunkami momentów przejść, natomiast θ jest kątem utworzonym między kierunkiem momentu przejścia i linią, która łączy środki molekuł [101].



Rysunek 1.40: Diagram energii rozszczepienia ekscytonowego dla dimeru molekularnego przy kapilarnym ustawieniu dipolowych momentów przejścia.

Rys. 1.40 przedstawia przypadek kapilarnego ustawienia dipolowych momentów przejść. Dipolowe momenty przejścia leżą w płaszczyznach równoległych, a kąt między kierunkiem tych momentów, a osią łączącą ich środki zmienia się w zakresie 0° do 90° . Dla tego ustawienia molekuł energia rozszczepienia ekscytonowego opisana jest równaniem [102,105]:

$$\Delta E = \frac{2|\vec{\mu}|^2}{R_{12}^3}(1 - 3\cos^2\theta). \quad (1.46)$$

Ze wzoru (1.46) wynika, że dla wartości kąta $\theta = 54,7^\circ$, wówczas rozszczepienie ΔE będzie równe zero i w takim układzie nie rejestrujemy przesunięcia pasma absorpcji w stosunku do pasma absorpcji monomeru. Agregaty te nazwano agregatami typu *I* [106]. Natomiast $0 < \theta < 54,7^\circ$, to pasmo ekscytonowe jest położone poniżej pasma monomeru, obserwuje się to jako przesunięcie pasma absorpcji w stronę długofalową. Agregaty o takim ułożeniu nazywane są agregatami typu *J* [107]. Z kolei agregaty, dla których $54,7^\circ < \theta < 90^\circ$ nazwane są agregatami typu *H* [108-109]. Dla tego typu agregatów obserwuje się przesunięcie pasma absorpcji w stronę krótkofalową względem pasma absorpcji monomeru.

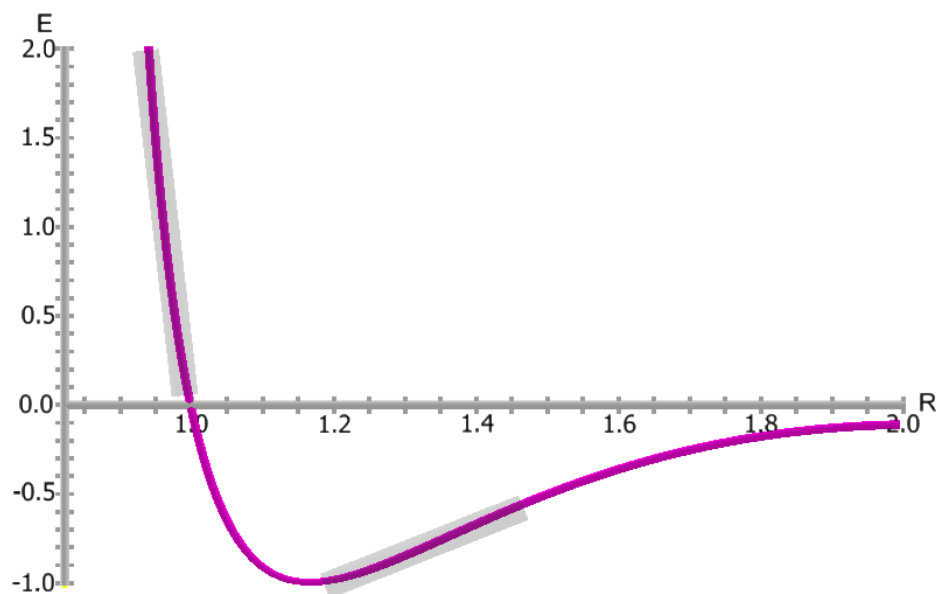
1.13 Mikroskop sił atomowych

Mikroskop sił atomowy (AFM, *Atomic Force Microscope*) ma swoje zastosowanie w badaniu właściwości fizycznych powierzchni. Jest odmianą skonstruowanego w 1981 roku przez Binniga i Rohrera mikroskopu ze skanującą sondą [110-112]. Zasada działania AFM opiera się na oddziaływaniu międzyatomowym między ostrzem a sondą, znajdującej się na końcu mikrobilki, a atomami powierzchni próbki.

Przy rejestrowaniu zmian ugięcia dźwigienki przyczyniają się przede wszystkim siły coulmbowskiego oddziaływania dipoli, dyspersyjne oraz kapilarne. Energię tych oddziaływań można przybliżyć za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa [70,74]:

$$V_{LJ} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (1.47)$$

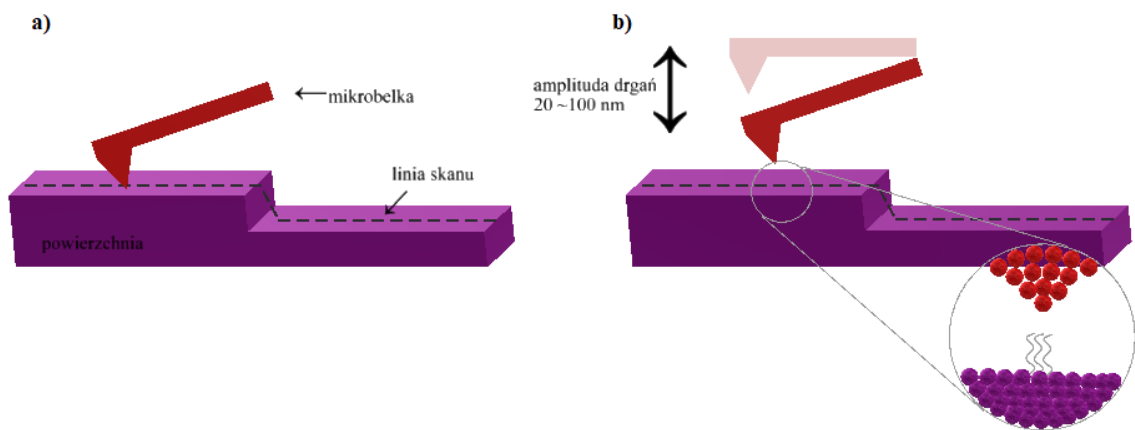
Rys. 1.41 przedstawia dwa obszary krzywej potencjału. W zakresie dodatniej energii oddziaływań, ostrze sondy znajduje się w bezpośrednim, fizycznym kontakcie z powierzchnią próbki, wywierając na nią nacisk. To tzw. tryb kontaktowy pracy mikroskopu sił atomowych (Rys. 1.42 a)). Dystans między ostrzem a powierzchnią próbki wynosi wówczas kilka angstromów. W tym zakresie potencjału Lennarda-Jonesa przeważają oddziaływania odpychające, które wynikają przede wszystkim z nakładania się funkcji falowych (zakaz Pauliego) oraz elektrostatycznego odpychania rdzenia atomowego.



Rysunek 1.41: Potencjał Lennarda-Jonesa [70].

Drugi wyróżniony fragment krzywej potencjału Lennarda-Jonesa (Rys. 1.41) odnosi się do odległości między ostrzem a próbka, która wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu

angstrémów. W tym obszarze energia oddziaływań przyjmuje wartości ujemne, zatem siły przyciągania są dominującymi. Mikroskop pracuje w tych warunkach w tzw. trybie bezkontaktowym. Mikrobeltka jest wprawiana w drgania o częstotliwości zbliżonej do rezonansowej f_0 , natomiast obraz powierzchni odtwarzany jest na podstawie zmian w amplitudzie lub fazie tych drgań. Siły działające między ostrzem a próbką, ale również ich gradienty, są znacząco mniejsze ($F \approx 10^{-12}\text{N}$) niż w trybie kontaktowym ($F \approx 10^{-7}-10^{-6}\text{N}$). Z jednej strony stanowi to zaletę, ponieważ minimalne oddziaływanie z próbką znacznie redukuje prawdopodobieństwo jej uszkodzenia. Jednakże wiąże się to również z pogorszeniem zdolności rozdzielczej. Jest ona również zaniżona przez konieczność stosowania mikrobetek o większej wartości stałej sprężystości, które będą zapobiegały przywieraniu ostrza do powierzchni [113].



Rysunek 1.42: Tryby pracy mikroskopu AFM: a) tryb kontaktowy, b) tryb przerywanego kontaktu [114].

W trybie przerywanego kontaktu (Rys. 1.42 b)) mikrobeltka wprawiana jest w drgania w pobliżu swojej częstotliwości rezonansowej (podobnie jak w trybie bezkontaktowym). Odległości w jakich znajdują się atomy ostrza od powierzchni próbki prowadzą do występowania oddziaływania przyciągającego jak i odpychającego [115-116]. Częstotliwość rezonansowa i amplituda drgań mikrobeltki zmieniają się proporcjonalnie do gradientu siły oddziaływania między ostrzem a próbką. Amplituda drgań w trybie przerywanego kontaktu podlega większym zmianom niż w trybie bezkontaktowym, zwiększając czułość pomiaru. Dodatkowo praca mikroskopu w trybie przerywanego kontaktu pozwala na ograniczenie siły działającej wzdłuż kierunku skanowania, które pojawiają się na skutek lepkości i tarcia. Okresowy, a nie stały kontakt z próbką zmniejsza ryzyko jej uszkodzenia. Środowisko, w którym dochodzi do skanowania próbki, wywiera wpływ na charakter występujących oddziaływań [115-116].

W atmosferze powietrza podczas skanowania próbki, na jej powierzchni pojawia zaad-

sorbowana warstwa wody lub zanieczyszczeń [117]. Drgania mikrobekki mają energię większą niż oddziaływania kapilarne, pozwalając na ograniczenie zakłóceń związane z obecnością zanieczyszczeń na powierzchni próbki. Te właściwości prowadzą do tego, że tryb przerywanego kontaktu znajduje szerokie zastosowanie w badaniach nad miękkimi materiałami [118-119].

Obrazowanie powierzchni próbki w trybie kontaktowym polega na zasadzie zbliżonej do działania profilometru. Przy skanowaniu powierzchni sondą rejestrowane jest ugięcie mikrobekki, zgodnie z prawem Hooke'a. Podczas skanowania w trybie bezkontaktowym i przerywanego kontaktu ostrze porusza się względem próbki po ustalonej linii skanu, a system sprzężenia zwrotnego utrzymuje stałą amplitudę drgań, bądź określone przesunięcie fazowe. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie trójwymiarowego obrazu powierzchni zgodnie z ruchami piezoskanera, który przemieszcza on próbkę względem mikrobekki [120].

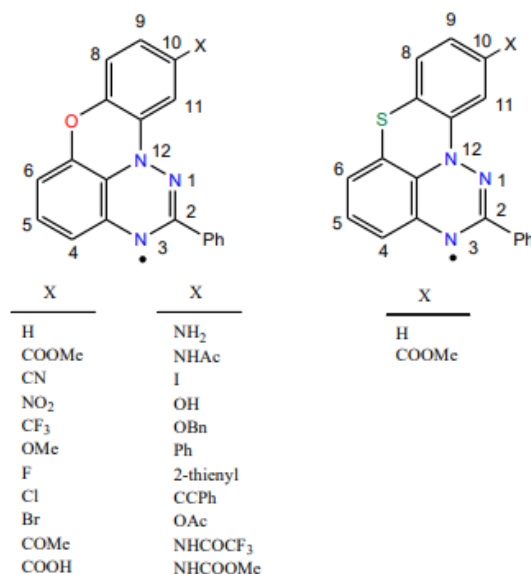
Właściwości mechaniczne badanej powierzchni wpływają na przesunięcie fazowe mikrobekki. W trybie wibracyjnym, przy zachowaniu stałej amplitudy drgań, możliwe jest rozróżnianie materiałów o różnej twardości lub sztywności przez jednoczesny pomiar przesunięcia fazowego. Technika jest stosowana w badaniach materiałowych [120]. Dodatkowo technika pozwala na pomiar innych właściwości, takich jak magnetyczne, elektryczne, które wymagają dwukrotnego przeskanowania powierzchni próbki.

Materiały i metody

2.1 Badane materiały

2.1.1 Dyskotyczne ciekłe kryształy z rdzeniem paramagnetycznym

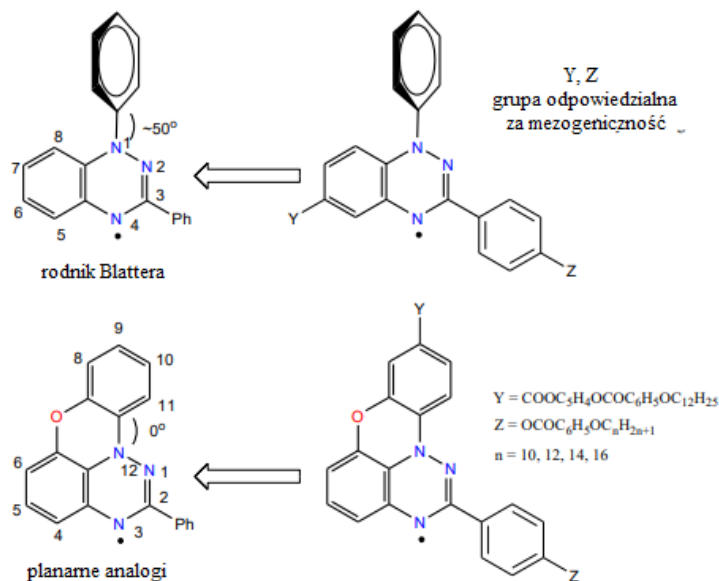
Planarne rodniki Blattera syntezowane w grupie prof. Kaszyńskiego zawierają podstawnik siarki lub tlenu w pozycji C(10), które zostały przedstawione na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1: Struktura planarnych rodników Blattera z podstawnikami *O*, *S* [59].

Do uzyskania takiej struktury geometrycznej wykorzystano różne metody syntezy, m.in. cyklizację typu Pschorra, cyklizację arylowych jodków, reakcje funkcjonalizacji *C* – *C*, które katalizowane były palladem z udziałem pochodnych C(10) – jodu oraz transformacje grup funkcyjnych [59].

Funkcjonalizacje planarnych rodników zostały wykorzystane jako elementy strukturalne ciekłych kryształów.



Rysunek 2.2: Struktura rodnika Blattera, planarnego rodnika Blattera oraz dwóch klas pochodnych ciekłokrystalicznych [59].

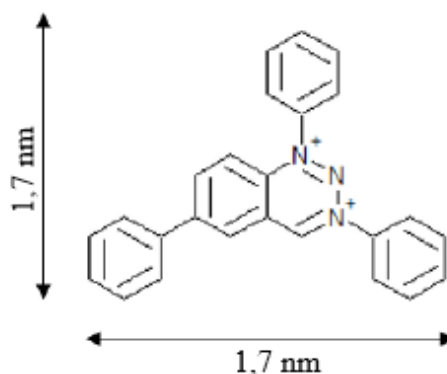
Oddziaływanie $\pi - \pi$ z niesparowanym elektronem umożliwia uzyskanie planarności rdzenia oraz powstanie mezogenów, mających zakrzywione rdzenie, w których faza krystaliczna pojawia się powyżej 100°C . Planarność rodnika Blattera, uzyskano przez cyklizację dwóch pierścieni benzenowych decyduje o anizotropii. W konsekwencji uzyskuje się stabilne pochodne rodników o zorganizowanej fazie laminarnej z bliskim oddziaływaniem $\pi - \pi$ centralnych katowych elementów. W konsekwencji występują silne oddziaływania spin – spin, a także wysoka mobilność ładunków [59,60,62-63].

Planarność rodnika Blattera, uzyskano w wyniku cyklizacji dwóch pierścieni benzenowych,

Zwiększając możliwość donacji elektronów poprzez umieszczenie podstawnika w mezogenach o zgiętym rdzeniu prowadzi do obniżenia energii wzbudzenia przejścia $\pi - \pi^*$, przesunięcia potencjału redoks w kierunku katodowym oraz zwiększenie delokalizacji spinu poza pierścień [1,2,4]triazynylowy. Badania grupy prof. Kaszyńskiego wykazały [59,60,62-63], że podstawniki, które wykazują właściwości donorowe elektronów zwiększają stabilność rodnika dzięki zwiększeniu delokalizacji spinu elektronowego przy jednoczesnym zmniejszeniu energii dysocjacji wiązania N – H.

Miejsce podstawnika wpływa na widma absorpcji, które jest charakterystyczne dla pochodnych rodnika Blattera. W zakresie pomiarowym UV-vis wyróżniamy: intensywny pas absorpcji przy około 300 nm, pasmo o średniej intensywności przy około 400 nm

oraz szerokie pasmo o niskiej intensywności przy około 600 nm. Materiał w próbce izotropowej przyjmuje ciemnobrązowy kolor [60].



Rysunek 2.3: Wymiary rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu wykazującego właściwości paramagnetyczne.

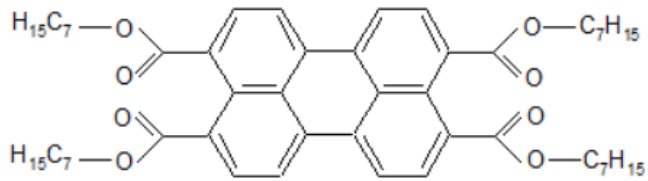
Tabela 2.1: Struktury cząsteczek dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem oraz ich masa molowa i przyjęte oznaczenia.

Oznaczenie związku	Wzór strukturalny	Masa molowa <i>g/mol</i>
DS3		1764
DS4		1512

2.1.2 Barwnik perylenowy

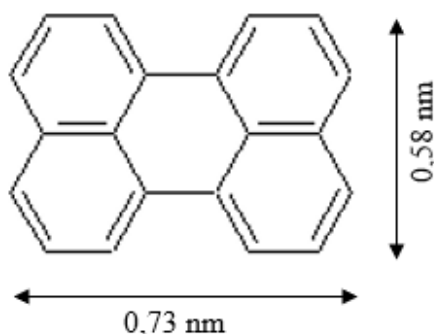
Wykazano, że niektóre homologe 3,4,9,10-tetra-(n-alkoksykarbonylo)-perylenów są zdolne do tworzenia kolumnowej fazy ciekłokrystalicznej o układzie heksagonalnym w określonym zakresie temperatur [20,121-122]. Z punktu widzenia celu pracy doktorskiej barwnik ten umożliwi przeprowadzenie badań, które pozwolą na obserwację i charakteryzację utworzonej wielowarstwy składającej się z na przemian utworzonych monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu i barwnika perylenowego jak i ich mieszanin w odpowiednim stosunku ułamka molowego. W pracy wykorzystano pochodną peryleny o nazwie 3,4,9,10-tetra(heptyloksykarbonylo)perylen. Chromofor ten bardzo dobrze rozpuszcza się w matrycy ciekłokrystalicznej, właściwość ta jest zapewniana przez estry alkoholi mające 5 – 7 atomów węgla. Długość łańcuchów alkilowych wpływa na ich rozpuszczalność, a agregaty pojawiają się przy wysokich stężeniach ($5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$). Dodatkowo pochodne nieimidowe mają wysoką wydajność kwantową fluorescencji (QY) ze stanów singletowych. Pochodna perylenotetrakarboksylowa wykazuje mniejszą tendencję do agregacji w roztworach, jak również w warstwach Langmuira–Blodgett, zachowując wysoką wydajność kwantową fluorescencji [20,123].

Tabela 2.2: Struktura cząsteczki barwnika perylenowego oraz masa molowa i przyjęte oznaczenie.

Oznaczenie związku	Wzór strukturalny	Masa molowa <i>g/mol</i>
C7		820

Stosowany w badaniach barwnik (3,4,9,10-tetra-(7-alkoksy-karbonylo)-perylen) ma strukturę opartą na pierścieniu perylenowym z przyłączonymi czterema łańcuchami alkilowymi, które składają się z siedmiu atomów węgla. Po syntezie występuje w postaci żółtego polikrystalicznego proszku [124-125]. W rozcieńczonych roztworach wykazuje wysoką wydajność kwantową fluorescencji, która praktycznie jest niezależna od długości łańcucha alkilowego, $QY = 87,5\%$ [126], natomiast dla proszku polikrystalicznego wynosi $QY = 18,2\%$ [127-128]. Barwnik został zsyntetyzowany i oczyszczony za po-

mocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC, *thin layer chromatography*) na Politechnice Łódzkiej [126,130].



Rysunek 2.4: Wymiary rdzenia barwnika perylenowego.

Badania na przestrzeni lat wskazywały, że perylen oraz jego pochodne jako barwniki organiczne mają dobre właściwości fluorescencyjne, wysoka fotostabilność sprawia, że może być stosowany jako sonda do badania uporządkowania orientacyjnego w polimerach, błonach komórkowych czy ciekłych kryształach. Filmy LB umożliwiają badanie tych właściwości. Mimo, że grupa tych barwników nie wykazuje cech amfifilowych, mogą tworzyć stabilne filmy na granicy powietrze-woda. Badania wykazały, że w filmach Langmuira-Blodgett pochodne perylenu tworzą agregaty. Z kolei w innych pracach potwierdzono obecność dwóch rodzajów ekscimerów, w zależności od stopnia nakładania się układów aromatycznych. Obserwowano również emisję typu Y i E [131-133]. Niektóre pochodne perylenu o długich łańcuchach alkilowych wykazywały obecność agregatów typu J oraz szerokie pasma emisji ekscimerowej [122].

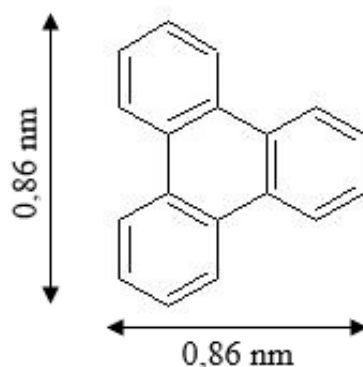
W Zakładzie Mikro i Nanostruktur Politechniki Poznańskiej z powodzeniem uzyskano stabilne filmy Langmuira i Langmuira-Blodgett 3,4,9,10-tetra-(7-alkoksy-karbonylo)-perylenów obserwując samorzutne agregowanie cząsteczek. Analizie poddano uzyskane widma absorpcji i emisji światła. Zauważono wyraźne poszerzenie pasma absorpcji 3,4,9,10-tetra-(7-alkoksy-karbonylo)-perylenów w filmach LB z niewielkim przesunięciem maksimum absorpcji w stronę czerwieni, sugerując, że w stanie podstawowym przeważają agregaty typu J [122]. Z widm absorpcji monowarstw LB wynika, że wraz ze wzrostem ciśnienia powierzchniowego absorpcja mono- i wielowarstw osadzonych na podłożu kwarcowym rośnie. Założono, że zmniejszając dostępne pole, cząsteczki przyjmują pionowe ustawienie, zwiększając gęstość materii w filmie [20,122-123]. Badania absorpcyjne w świetle spolaryzowanym wykazały, że kąt nachylenia cząsteczki pozostaje stały, a zmieniająca się absorpcja jest wynikiem procesu kompresji cząsteczek w filmach Langmuira.

2.1.3 Dyskotyczny ciekły kryształ niewykazujący właściwości magnetycznych

2,3,6,7,10,11-hexakis(hexyloxy)trifenyleń, nazywany jako HAT6 jest związkiem, którego struktura oparta jest na sześciokątnym, zwartym pierścieniu trifenyleńowym. Do rdzenia dołączonych jest sześć bocznych łańcuchów n – heksyloksy, które rozmieszczone są symetrycznie w pozycjach 2,3,6,7,10 i 11 pierścienia. Pozycja grup zwiększa rozpuszczalność cząsteczki w rozpuszczalnikach organicznych oraz gęstość elektronową aromatycznego rdzenia [4,134-135]. Wykazano, że ruchliwość centralnej części cząsteczki oraz bocznych łańcuchów alkilowych jest silnie powiązana. Badania nad właściwościami HAT6 potwierdziły, że związek ten uznany jest za modelową cząsteczkę w badaniach nad dyskotycznymi ciekłymi kryształami.

W temperaturze pokojowej HAT6 ma postać kryształu plastycznego, gdzie cząsteczki rdzenia są pochylone względem osi kolumnowych. Badania różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) wskazały temperatury przejść fazowych – przy 65°C odpowiadającej (Col_h) do plastycznego kryształu. Drugie przejście fazowe odnotowano przy temperaturze 100°C , to przejście do fazy izotropowej [135-136]. Pasma absorpcji dla HAT6 rozpuszczonego w dichlorometanie przypada na długość fali $\lambda = 278\text{ nm}$. HAT6 znajduje zastosowanie w technologii ogniw słonecznych z perowskitem, gdzie odpowiadał za transport dziur. Jego obecność przyczynia się do stabilności termicznej i środowiskowej takich ogniw.

Dotychczas HAT6 badany był pod kątem: tworzenia uporządkowanych faz ciekłokrystalicznych, właściwości transportu ładunku w obrębie faz kolumnowych, a także modyfikacji strukturalnych, które mogą wpłynąć na jego zastosowanie w elektronice molekularnej [136]. Związek został otrzymany i oczyszczony na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelą krzemionkowym na Uniwersytecie Wrocławskim w grupie prof. Galewskiego. Synteza HAT6 została opisana w pracy doktorskiej U. Jarek-Mikulskiej w 2011 roku [137].



Rysunek 2.5: Wymiary rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu, który nie wykazuje właściwości paramagnetycznych.

Tabela 2.3: Struktura cząsteczki dyskotycznego ciekłego kryształu, który nie wykazuje właściwości paramagnetycznych oraz masa molowa i przyjęte oznaczenie.

Oznaczenie związku	Wzór strukturalny	Masa molowa <i>g/mol</i>
HAT6	The chemical structure of HAT6 is a triphenylmethane derivative. It features a central carbon atom bonded to three phenyl rings. Each of the six ortho positions on these rings is substituted with a hexyloxy group, represented as OC_6H_{13}.	829

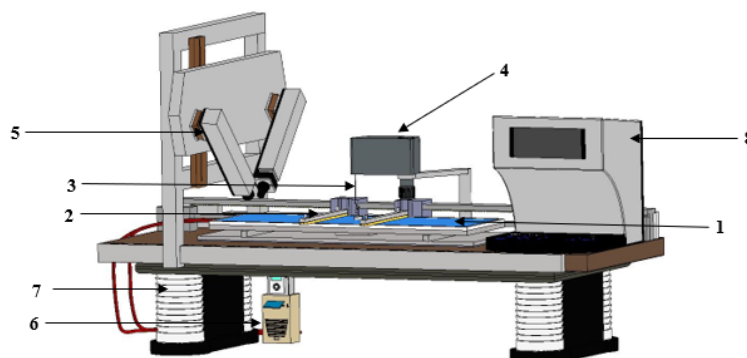
Związek ten wybrano do badań w celu porównania zdolności do tworzenia monowarstw na powierzchni interfejsu powietrze-woda dyskotycznych ciekłych kryształów o różnych właściwościach magnetycznych rdzenia i próby określenia jego wpływu na powstawanie i trwałość homogenicznej monowarstwy z rdzeniami molekuł leżących płasko na powierzchni wody. Drugim celem było sprawdzenie możliwości wytwarzania wielowarstw na podłożach stałych z tego typu monowarstw Langmuira poprzez wielokrotne przenoszenie.

2.2 Metody eksperymentalne

2.2.1 Metody wytwarzania warstw molekularnych

2.2.1.1 Wprowadzenie

Do wytworzenia warstw Langmuira i naniesienia ich na wybrane podłoże stałe metodą Langmuira-Schaefera wykorzystano zestaw Minitrough 2 firmy KSV Ltd. Podstawowym elementem jest koryto wykonane z hydrofobowego teflonu w kształcie prostokąta o wymiarach $75 \times 350 \text{ mm}^2$ oraz głębokości 5 mm. Na środku koryta znajduje się kwadratowa studnia o głębokości 50 mm, wykorzystywana do nanoszenia warstw Langmuira-Blodgett. Nad korytem znajduje się waga elektroniczna Langmuira, na której zawieszona jest platynowa płytka o wymiarach $3 \times 20 \times 0,1 \text{ mm}^3$. Służy ona do rejestracji zmian napięcia powierzchniowego metodą Wilhelmgiego. Natomiast winda z uchwytem umożliwia zamontowanie podłoża. Hydrofobowy charakter koryta pozwala na powstanie menisku wypukłego po wypełnieniu dostępnej przestrzeni wodą. Dzięki temu cząsteczki, które poddawane są badaniom pozostają na powierzchni wody, podczas sprężania warstwy. Ruchome bariery wykonane są z poliacetalu H (POM-H), o hydrofilowym charakterze, dzięki czemu woda tworzy na nich menisk wklęsły, a warstwa cząsteczek nie jest wypychana pod bariery w trakcie sprężania warstwy. Na spodzie koryta zamontowana jest wężownica przez którą przepływa woda o regulowanej temperaturze, zapewniając stałe warunki sprężania. Temperatura jest stabilizowana przez cyrkulator F12-ED (Julabo, Niemcy). Zestaw jest izolowany od drgań podłoża poprzez system antywibracyjny VarioControl. Zestaw Minitrough 2 jest sterowany za pomocą komputera PC, który magazynuje i prezentuje graficznie dane eksperymentalne.



Rysunek 2.6: Aparatura badawcza do wytwarzania i charakteryzacji warstw Langmuira. 1–koryto Langmuira, 2–bariery, 3–płytki Wilhelmy'ego, 4–waga Langmuira, 5–mikroskop BAM, 6–cyrkulator, 7–system antywibracyjny, 8–sterownik.

2.2.1.2 Technika wytwarzania warstw Langmuira

Badanie oddziaływania między molekułami dyskotycznego ciekłego kryształu oraz ich orientacji na granicy faz powietrze–woda wykonano za pomocą zestawu Minitrough 2. Przed każdą serią pomiarową koryto poddane było oczyszczaniu. Po zsunieciu barier zgromadzone zanieczyszczenia na powierzchni były odsysane przy użyciu aspiratora membranowego firmy KNF (Niemcy). Koryto jak i bariery czyszczone były za pomocą chusteczek niepylnych KimWipes, firmy Kiberly–Clark, które były nasączone dichlorometanem. Następnie koryto zalewano wodą z systemu Mili-Q, ponownie zsuwano bariery, a następnie odsysano wodę z powierzchni pomiędzy barierami. Poziom czystości koryta był sprawdzony poprzez rejestrowanie ciśnienia powierzchniowego w trakcie zsuwania się barier od maksymalnej do minimalnej dostępnej powierzchni. Powierzchnię uznawano za czystą, jeżeli zmiana ciśnienia powierzchniowego nie była większa niż $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$. Subfazą stosowaną we wszystkich eksperymentach stanowiła dejonizowana, oczyszczona dwustopniowo woda. Pierwszym etapem było filtrowanie wody przez złoża jonowymienne firmy Rohm and Haas S.A.S., a drugim etapem było zastosowanie systemu oczyszczania Mili-Q (Millipore Corporation, Austria). Oczyszczona woda posiadała opór właściwy o wartości $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Subfaza powinna mieć też wysoką wartość napięcia powierzchniowego $\sigma = 72,8 \text{ mNm}^{-2}$ umożliwiając naniesienie na jej powierzchnię związku aktywnego powierzchniowo.

Naniesienie związku powierzchniowo czynnego zmniejsza napięcie powierzchniowe na granicy faz. Badany dyskotyczny ciekły kryształ rozpuszczono w spektralnie czystym dichlorometanie (Merck) uzyskując roztwór o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Stężenie dyskotycznego ciekłego kryształu było tak dobrane, by objętość roztworu powodowała umieszczenie tak małej liczby molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu, by powstająca warstwa molekularna była w fazie dwuwymiarowego gazu (cząsteczki na tyle odległe od siebie by teoretycznie nie oddziaływały za sobą). Objętość roztworu była nakroplona na powierzchnię wody za pomocą szklanej mikrolitrowej strzykawki (Hamilton, Bonaduz, Szwajcaria). Naniesiony materiał na powierzchni subfazy pozostawiono na 15 minut, tak, by zapewnić całkowite wyparowanie rozpuszczalnika i relaksację filmu. W przypadku warstw dwuskładnikowych sporządzono roztwory wyjściowe każdego składnika o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Następnie dokonując mieszania odpowiednich objętości roztworów wyjściowych uzyskiwano mieszaniny o następujących ułamkach molowych MF: 0, 0; 0, 4; 0, 6; 0, 8; 1, 0. Technika nanoszenia roztworu dwuskładnikowego na powierzchnię subfazy była identyczna jak w przypadku roztworu jednoskładnikowego.

2.2.2 Wytwarzanie warstwy Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera

Monowarstwy Langmuira wytworzone na granicy faz gaz–ciecz można przenieść na podłoże stałe. Proces przygotowania układu pomiarowego był zbliżony do tego w jaki sposób wytwarzamy warstwy Langmuira. Wybór podłoża zależał od zastosowanych metod charakteryzacji osadzonych monowarstw. Jako stałych podłoży użyto kwarcu o wymiarach $35 \times 35 \times 1 \text{ mm}^3$ oraz krzemu (100) o wymiarach $17 \times 17 \times 1 \text{ mm}^3$. Przed osadzeniem monowarstw i wielowarstw podłoże poddane było procesom obróbki chemicznej, uzyskując odpowiedni stopień czystości. Podłoża miały charakter hydrofilowy oraz hydrofobowy. Hydrofilowość podłoża uzyskuje się poprzez zastosowanie odpowiedniej procedury opracowanej przez firmę RCA. Wstępnie, dwukrotnie przemyto podłoża w acetonie. Kolejno poddano je w trwającej 60 minut kąpieli mieszaniny, składającej się z 30% H_2O_2 (cz.d.a., POCH, Polska), 27% roztworu NH_3 (cz.d.a., POCH, Polska) oraz wody z systemu Milli-Q w stosunku objętości 1:1:5. Ostatnim etapem było wielokrotne przepłukanie podłoża w ultraczystej wodzie Milli-Q. Tak przygotowane podłoża wykorzystywano natychmiast lub przechowywane były maksymalnie do 48h w ultraczystej wodzie Milli-Q.

Po oczyszczeniu płytek poddano je procesowi hydrofobizacji za pomocą silanów. Hydrofobizację wykonano przy użyciu polimidu VA HT211 przy użyciu techniki powlekania obrotowego (spin – coating) наносzono $9 \mu\text{l}$ roztworu polimeru na podłoże i nawirowywano dla wytworzenia ultracienkiej warstwy ($\approx 30 \text{ nm}$).

Parametry nawirowywania kropli polimeru dobrano doświadczalnie i wynosiły kolejno:

- 500 obr/min; czas trwania: 4 sekundy;
- 1500 obr/min; czas trwania: 5 sekund;
- 3500 obr/min; czas trwania: 25 sekund.

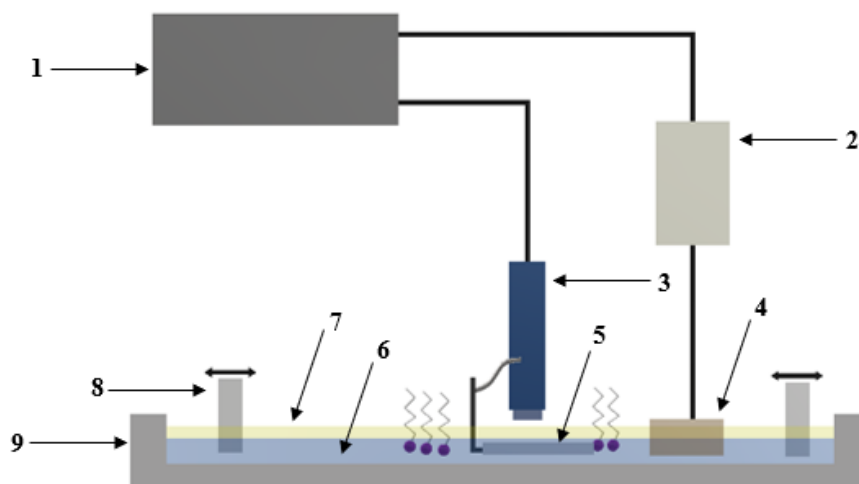
Po trzech etapach nawirowywania przygotowane podłoża z naniesioną warstwą polimerową wygrzewano w temperaturze 70°C przez 30 minut, a następnie w temperaturze 180°C przez 90 minut.

Do osadzenia mieszaniny jednoskładnikowej dyskotycznego ciekłego kryształu oraz mieszaniny dwuskładnikowej, składającej się z dyskotycznego ciekłego kryształu oraz barwnika perylenowego zastosowano metodę Langmuira-Schaefera (LS). To metoda horyzontalnego przeniesienia warstwy. Umożliwia zachowanie uporządkowania cząsteczek utworzonych pierwotnie na granicy faz woda–powietrze. Wcześniej przenoszono warstwy Langmuira dyskotycznego ciekłego kryształu metodą Langmuira-Blodgett (LB) na

podłoża hydrofilowe i hydrofobowe, lecz warstwy wykazały niejednorodność. W związku z tym zaniechano tej metody przenoszenia warstw na podłoże stałe. W trakcie osadzania warstw Langmuira-Schaefera na podłoże stałe (krzem, kwarc) utrzymywane było stałe ciśnienie powierzchniowe. Osadzenia monowarstwy wykonywano przy niskich wartościach ciśnienia powierzchniowego.

2.2.3 Rejestracja zmian potencjału powierzchniowego w zależności od średniej powierzchni na pojedynczą molekułą

W celu uzyskania informacji o właściwościach elektrycznych warstw, przeprowadzono pomiary potencjału powierzchniowego monowarstwy Langmuira. Określenie zmian orientacji cząsteczek, tworzących monowarstw Langmuira na granicy faz woda–powietrze, jest możliwe dzięki zmianom ułożenia momentów dipolowych cząsteczek podczas sprężania monowarstwy. Do pomiaru powierzchniowego wykorzystano metodę Kelwina. Technika pomiaru oparta jest na zmianie potencjału kondensatora płasko równoległego z drgającą elektrodą. Górna elektroda o średnicy 20 mm umiejscowiona jest 1 – 2 mm nad powierzchnią subfazy, natomiast dolna zanurzona jest w subfazie. Górna elektroda wprowadzana jest w drgania przez cewkę elektromagnetyczną pracującą w układzie rezonansowym (dla $\nu \approx 140 \div 180$ Hz). Rysunek 2.7 przedstawia schemat aparatury badawczej wykorzystanej do pomiaru potencjału powierzchniowego monowarstwy Langmuira.



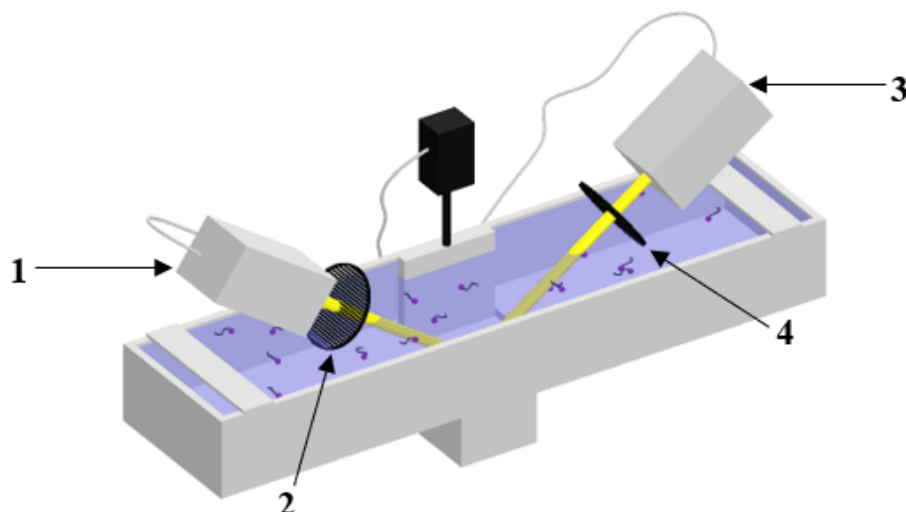
Rysunek 2.7: Schemat układu do rejestracji izotermi $\Delta V(A)$.

1-komputer, 2-waga Langmuira, 3-głowica, 4-płytki Wilhemy'ego, 5-elektrody, 6-subfaza, 7-monowarstwy, 8-ruchome bariery, 9-wanna Langmuira.

Powstanie prądu zmiennego związane jest z drganiami elektrody, które wywołują zmiany pojemności układu. Wartość prądu zmiennego związana jest z właściwościami elektrycznymi monowarstwy sprężonej między elektrodami. Oprogramowanie komputerowe rejestruje zmiany potencjału elektrycznego w funkcji pola powierzchni przypadającego na pojedynczą molekułę - izotermę $\Delta V(A)$. Z przebiegu izotermy można uzyskać informacje o orientacji dipoli elektrycznych molekuł podczas sprężania monowarstwy.

2.2.4 Obserwacja tekstur warstw Langmuira pod kątem Brewstera

W celu obserwacji tekstur sprężanych molekularnych warstw Langmuira zastosowano mikroskop o monochromatycznym oświetleniu monowarstwy światłem spolaryzowanym w płaszczyźnie padania padającym pod kątem Brewstera i rejestracji światła odbitego pod kątem Brewstera (BAM). Zmiana tekstur podczas sprężania dyskotycznych ciekłych kryształów dostarcza kluczowych informacji na temat organizacji molekularnej. Do rejestracji obrazów tekstur sprężonych warstw zastosowano mikroskop BAM (*Brewster Angle Microscope*) skonstruowanym w Katedrze Spektroskopii Optycznej Politechniki Poznańskiej [138]. Mikroskop został wyposażony w zielony laser o długości fali $\lambda = 523 \text{ nm}$ o mocy 80 mW, polaryzator, analizator oraz kamerę CCD (Basler AG, Ahrensburg, Niemcy). Zastosowano polaryzatory Glana–Taylora polaryzujące światło padające i odbite od granicy faz, umożliwiające uzyskanie kontrastowych obrazów. Kalibracja mikroskopu na czystej wodzie polega na precyzyjnym ustawieniu kąta Brewstera dla obu niezależnych mechanicznie osi optycznych oświetlenia i odbicia. Część światła ulegała odbiciu w trakcie sprężania, na skutek zmiany współczynnika załamania światła na granicy faz, spowodowaną rosnącą koncentracją cząsteczek warstwy molekularnej. Schemat aparatury pomiarowej przedstawiony jest na rysunku 2.8.

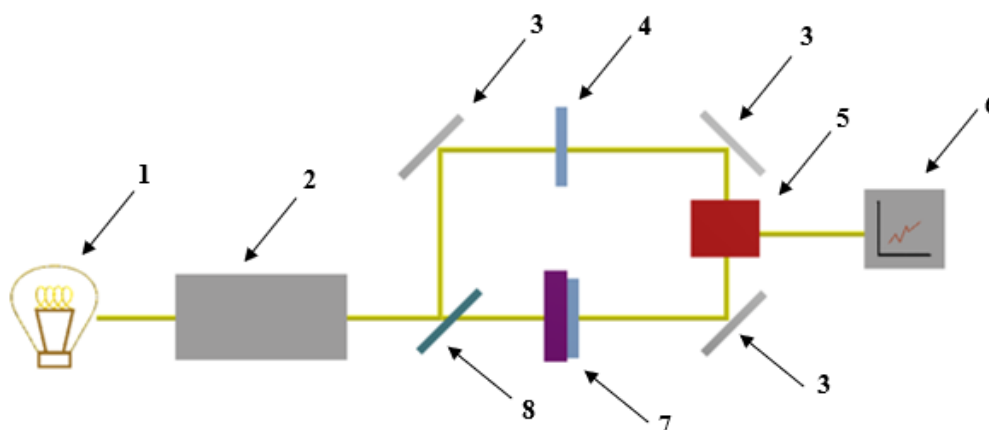


Rysunek 2.8: Schemat układu do obserwacji tekstur monowarstw pod kątem Brewstera: 1-laser półprzewodnikowy, 2-polaryzator, 3-analizator, 4-kamera CCD.

2.3 Metody charakteryzacji warstw Langmuira-Schaefera

2.3.1 Absorpcja światła

Do rejestracji widm absorpcji światła roztworów oraz monowarstw i wielowarstw na podłożach kwarcowych użyto spektrofotometru dwuwiązkowego Cary 400. Urządzenie posiada dwa źródła promieniowania: dla zakresu UV jest to lampa deuterowa, dla zakresu widzialnego lampa halogenowa. Zakres spektralny absorpcji to przedział 200 – 900 nm. Zakres pomiaru absorbancji mieścił się od 0,001 do 10 co jest wystarczającą czułością do rejestracji absorpcji światła przez monowarstwę molekularną. Warstwy Langmuira-Schaefera umieszczono prostopadle do biegu wiązki światła. Próbką referencyjną była płytka kwarcowa oczyszczona tą samą techniką jak podłoże przed naniesieniem mono- i wielowarstw. Z uwagi na bardzo małą absorpcję światła przez monowarstwę LS rejestrowano linię bazową dla każdej pary podłoży przed naniesieniem monowarstwy. W ten sposób wyeliminowano znaczące zmiany linii bazowej przy rejestracji widm absorpcji badanych warstw.



Rysunek 2.9: Schemat biegu wiązki światła w spektrofotometrze Cary 400.

1-źródło światła UV-vis, 2-monochromator, 3-zwierciadło, 4-próbka referencyjna, 5-fotodetektor, 6-komputer, 7-próbka pomiarowa, 8-dzielnik wiązki.

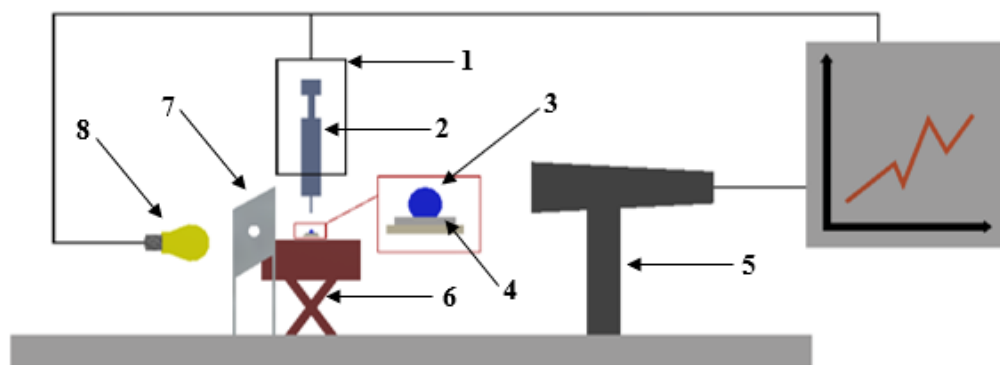
2.3.2 Kąt zwilżania

Pomiaru kąta zwilżania w celu określenia energii powierzchniowej czystych podłoży i z naniesionymi warstwami LS przeprowadzono za pomocą Drop Shape Analyzer – DSA25 (KRÜSS Scientific-Kruss, Hamburg, Niemcy) i oprogramowaniu KRÜSS ADVANCE (wersja 1.5.1.0, KRÜSS Scientific-Kruss, Hamburg, Niemcy). Pomiarów dokonano na krzemie, który został oczyszczony metodą RCA. Pomiarzy kąta zwilżania wykonano dla monowarstw i wielowarstw badanych związków naniesionych na krzem metodą LS. Cieczą pomiarową była woda destylowana [139].

Pomiar przeprowadzono o następujące parametry:

- objętość kropli: $2\ \mu\text{l}$;
- prędkość dozowania: 0,16 ml/min;
- czas pomiaru: 20 s;
- częstotliwość sondowania dla pomiarów wielokrotnych: 10 fps.

Odcięcie podstawy automatyczne lub ręczne, dopasowano metodą Young Laplace.

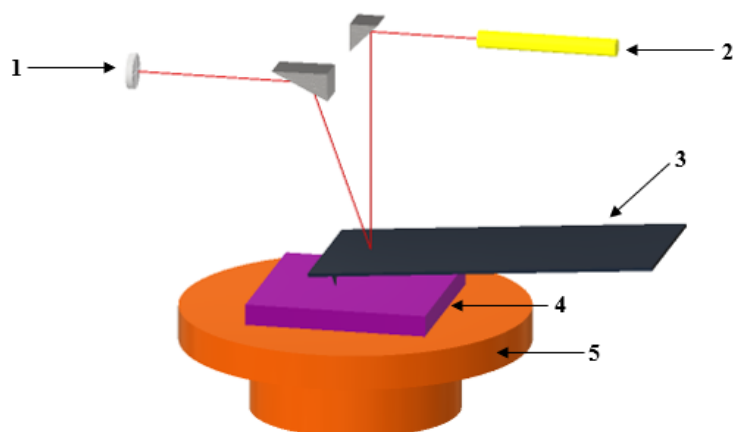


Rysunek 2.10: Schemat aparatury do pomiaru kąta zwilżania.

1-system dozujący, 2-strzykawka, 3-tworząca się kropla, 4-podłoże, 5-kamera, 6-regulowany stół, 7-diafragma, 8-źródło światła [140].

2.3.3 Mikroskop sił atomowych

Obserwacje tekstur mono- i wielowarstw naniesionych na podłoże krzemowe metodą Langmuira-Schaefera w skali nanometrycznej wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych Innova SPM (Veeco Inster, obecnie Bruker, USA), w którym skaner piezoelektryczny z próbką poruszał się pod nieruchomym ostrzem. Takie rozwiązanie eliminuje dodatkowe, niepożądane drgania przenoszone do mikrobilki. Obszar skanowania powierzchni w płaszczyźnie poziomej (XY) wynosi maksymalnie $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, a przemieszczenie w płaszczyźnie pionowej (Z) $7,5 \mu\text{m}$. Wszystkie analizowane obszary wykonano w trybie przerywanego kontaktu (intermittent contact mode). Głowica skanująca mikroskopu zamontowana jest na masywnej płycie granitowej, którą dodatkowo zamieszczono na stole antywibracyjnym 50BM-4 (Minus K Tech., USA) tłumiąc drgania w zakresie od 0,5 do 100 Hz. Urządzenie izolowane było od drgań zewnętrznych umieszczając go na pływającej betonowej podłodze w odizolowanym i termostatowanym pomieszczeniu. Warstwy LS naniesione na podłoże krzemowe były zamocowane do metalowych dysków za pomocą taśmy dwustronnej. Takie zamocowanie umożliwiło jej ułożenie na magnetycznym stoliku piezoskanera. Skanowany obszar usytuowany był na środku wytworzonej mono- i wielowarstwy, tak, by zniwelować możliwość pojawienia się efektów związanych z niejednorodnościami monowarstw molekularnych występujących na krawędziach podłoża stałych. Kontroler Nanodrive sterował mikroskopem oraz nadzorował sprzężenie zwrotne.

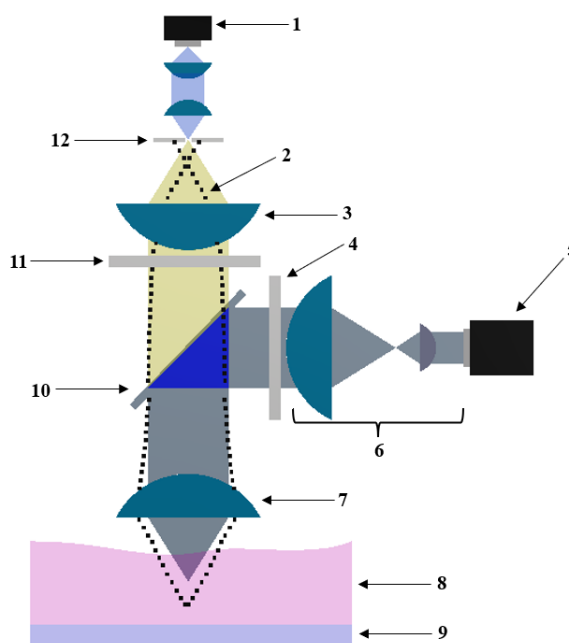


Rysunek 2.11: Schemat mikroskopu sił atomowych (AFM).

1-fotodioda czterosekcyjna, 2-laser, 3-mikrodźwignia z ostrzem, 4-próbka, 5-skaner piezoelektryczny.

2.3.4 Mikroskop konfokalny fluorescencyjny

Po osadzeniu warstw LS dyskotycznych ciekłych kryształów domieszkowanych barwnikiem perylenowym jednorodność została oceniona za pomocą konfokalnego laserowego mikroskopu (Zeiss SM710). Mikroskop wyposażony jest w laser wzbudzający: argonowy o liniach wzbudzenia 458, 488, 514 nm, helowo-neonowy 543, 633 nm. Obserwacja możliwa jest w zakresie długości fal 400 – 800 nm. Mikroskop wyposażony jest w lampę halogenową do obserwacji w świetle przechodzącym i odbitym.



Rysunek 2.12: Schemat mikroskopu konfokalnego fluorescencyjnego.

1-detektor, 2-światło spoza ogniskowej, 3-soczewka tubusu, 4-filtr wzbudzający, 5-źródło promieniowania laserowego, 6-rozszerzacz wiązki laserowej, 7-soczewka obiektywu, 8-osadzony materiał poddany analizie, 9-podłoże, 10-półprzepuszczalne dichroiczne zwierciadło, 11-filtr emisyjny, 12-przesłona szczelinowa.

2.3.5 Spektrofotometr HITACHI F – 4500

Rejestracji widm fluorescencji oraz widma wzbudzenia wykonana była za pomocą spektrofotometru HITACHI F – 4500. Źródłem światła jest lampa ksenonowa. Dla rejestracji widm wzbudzenia wykorzystano długość fali emisji $\lambda = 575 \text{ nm}$ a widma fluorescencji rejestrowano w zakresie pomiarowym $350 - 565 \text{ nm}$ przy szybkości skanowania 240 nm/min . Natomiast widma stacjonarne fluorescencji wzbudzane były długością fali 480 nm , w zakresie pomiarowym $490 - 900 \text{ nm}$.

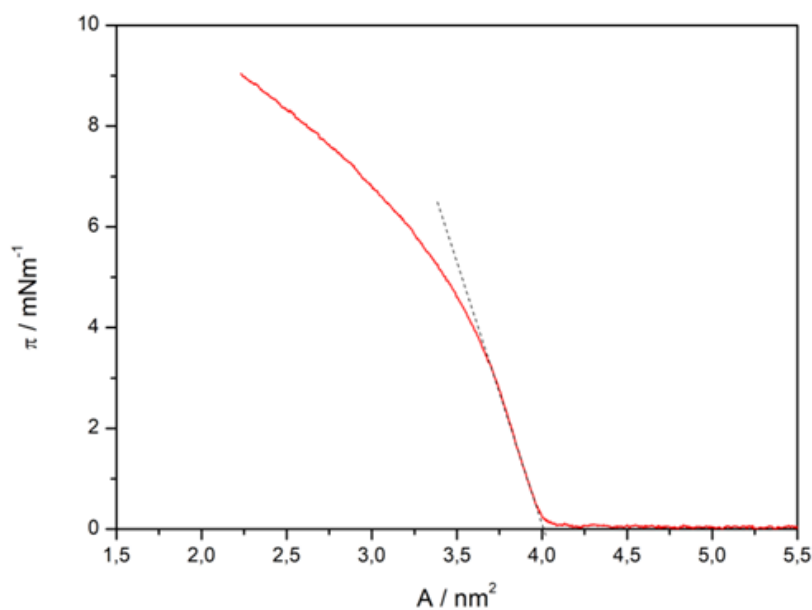
Wyniki i dyskusja

3.1 Organizacja molekularna w warstwach Langmuira

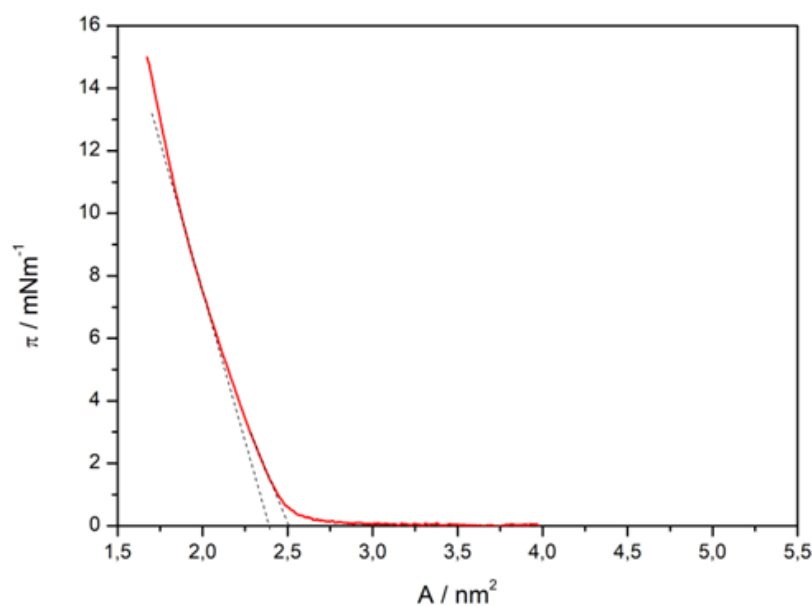
3.1.1 Izoterma $\pi - A$ dla DS3 i DS4

Dyskotyczne ciekłe kryształy (DLC) nie są typowymi związkami amfifilowymi lecz w zależności od budowy sztywnego planarnego rdzenia i długości hydrofobowych łańcuchów bocznych są zdolne do tworzenia stabilnych kompresowalnych monowarstw na granicy faz powietrze-woda. Badane dyskotyczne ciekłe kryształy z paramagnetycznym rdzeniem posiadają zdolności do tworzenia warstw na powierzchni wody. Zbadano stabilności monowarstw w zależności od typu rozpuszczalnika (chloroform, dichlorometan) oraz stężenia roztworu w szerokim zakresie ciśnień powierzchniowych w trakcie sprężania. Warstwy sprężano do ciśnienia, w którym następowało załamanie izotermy co zwykle oznacza tworzenie się wielowarstw lub/i krystalitów. Do dalszych badań wybrano dichlorometan, ponieważ okazał się najstabilniejszym rozpuszczalnikiem dla badanych dyskotycznych ciekłych kryształów.

Na rysunku 3.1 i 3.2 przedstawiono zarejestrowane izotermy dla dyskotycznych ciekłych kryształów DS3 i DS4. Przebieg zmian ciśnienia powierzchniowego π w funkcji pola powierzchni przypadającego na molekułę (pod uwagę brana jest powierzchnia sztywnego rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu). Optymalne stężenie roztworu do nanoszenia (*spreading solution*) wynosi $c = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, tak by w roztworze nie powstawały agregaty dyskotycznych ciekłych kryształów, a naniesiona na powierzchnię wody warstwa molekuł była w stanie gazowym (gaz dwuwymiarowy - 2D). Izotermy sprężania monowarstw z zachowaniem powyższych warunków były powtarzalne.



Rysunek 3.1: Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS3 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext} = 4,0 \text{ nm}^2$.



Rysunek 3.2: Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS4 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext1} = 2,5 \text{ nm}^2$, $A_{ext2} = 2,6 \text{ nm}^2$.

Jak wynika z rysunku 3.1 i 3.2 izotermy badanych dyskotycznych ciekłych kryształów różnią się zasadniczo co świadczy o dominującej roli struktury cząsteczek na aranżację molekularną na powierzchni wody. Wzrost ciśnienia powierzchniowego dla DS3 następuje przy powierzchni około $4,0 \text{ mN m}^{-1}$ na molekułę, a dla DS4 $2,5 \text{ mN m}^{-1}$. Zaznaczone liniowe obszary wzrostu ciśnienia wyznaczają powierzchnie ekstrapolowane dla poszczególnych faz sprężanej warstwy i wskazują na znacząco mniejszą wartość A_{ext} dla DS4 w porównaniu z DS3. Pole powierzchni rdzenia DS4 jest porównywalne z $A_{ext1} = 2,5 \text{ nm}^2$ izotermy DS4. Wskazuje to na ułożenie cząsteczek DS4 płasko na powierzchni wody z łańcuchami alkilowymi skierowanymi prostopadłe do powierzchni wody. W przypadku DS3 uwidacznia się wpływ łańcuchów alkilowych, które stanowią zawadę dla zbliżania się do siebie sztywnych rdzeni DS3 w trakcie sprężania. Dalsze sprężanie monowarstw prowadzi do zmian organizacji molekularnej obu dyskotycznych ciekłych kryształów.

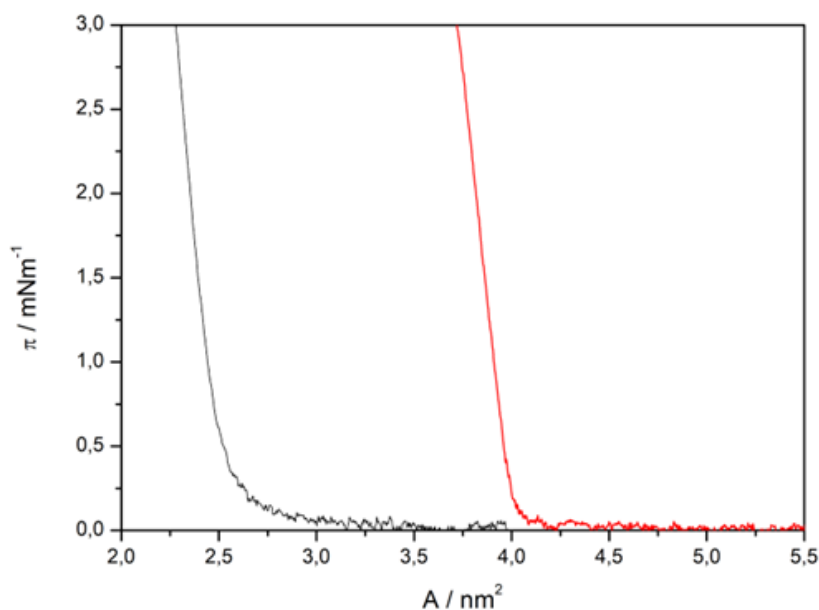
W przypadku DS4 następuje wzrost nachylenia izotermy przy ciśnieniu $8,2 \text{ mN m}^{-1}$, a dla DS3 powyżej ciśnienia $3,5 \text{ mN m}^{-1}$ nachylenie izotermy maleje nieliniowo. Zmiany nachylenia izoterm świadczą o zachodzących przejściach fazowych pierwszego rodzaju w warstwie DS4, a dla DS3 mają charakter przejścia drugiego rodzaju. Analiza kształtu izoterm dla dużych wartości ciśnień powierzchniowych (powyżej $3,5 \text{ mN m}^{-1}$ i $8,2 \text{ mN m}^{-1}$) nie pozwala na określenie orientacji rdzenia molekuł ani ułożenia łańcuchów alkilowych. Na podstawie danych o analizie ułożenia molekuł w fazach objętościowych [60-62] można wywnioskować, że przy wyższych ciśnieniach, gdy powierzchnia przypadająca na molekułę jest mniejsza od pola powierzchni rdzenia molekuły następuje przykrywanie się cząsteczek dyskotycznych ciekłych kryształów i powstawanie ułożenia molekuł w kolumny.

W tabeli 3.1 umieszczono parametry charakterystyczne dla obu dyskotycznych ciekłych kryształów utworzonych na granicy faz.

Tabela 3.1: Parametry warstw Langmuira utworzonych przez dyskotyczne ciekłe kryształy DS3 i DS4.

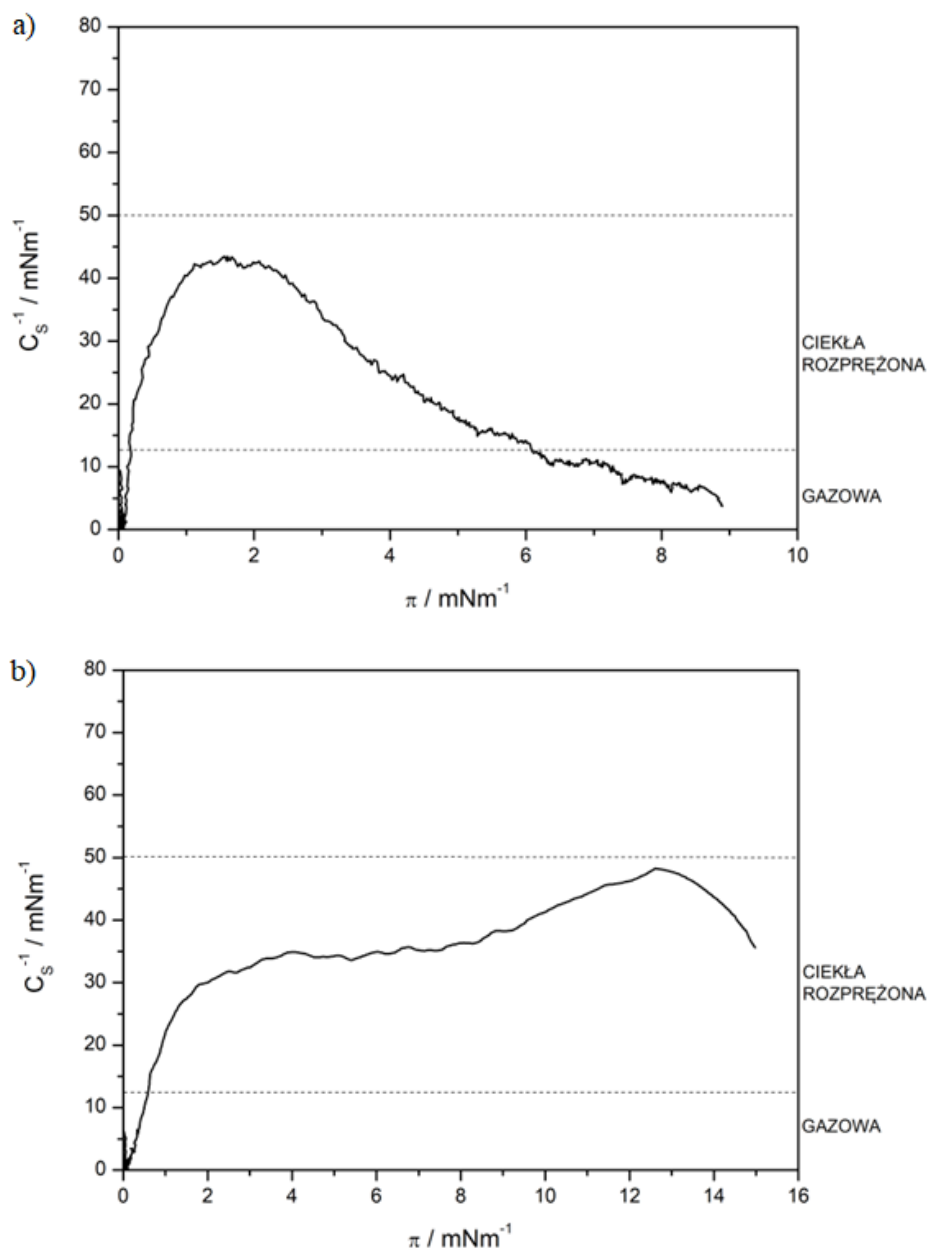
Związek	A_{ext} / nm^2	A_c / nm^2	$\pi_c / \text{mN m}^{-1}$
DS3	4,0	3,5	3,5
DS4	2,6	2,5	8,0

Na rysunku 3.3 przedstawiono dla porównania fragmenty izoterm sprężania DS3 i DS4 w zakresie ciśnień powierzchniowych od $\pi = 0,0 \text{ mNm}^{-1}$ do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$ (z Rys. 3.1 i Rys. 3.2). Ciśnienie monowarstwy DS3 pozostaje stałe w trakcie sprężania, a następnie gwałtownie rośnie, gdy molekuly przechodzą do fazy ciekłej. Izoterma DS4 pokazuje dłuższe trwanie fazy gazowej i wolniejsze przejście do fazy ciekłej. W trakcie dalszych badań monowarstwy Langmuira utworzone przez DS4 były przenoszone na podłoże stałe dla bardzo niskich wartości ciśnień $1,0 \text{ mNm}^{-1}$ i $3,0 \text{ mNm}^{-1}$.



Rysunek 3.3: Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS3 (—) i DS4 (—) rozpuszczonych w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$.

Dla dokładniejszej analizy izoterm i określenia właściwości sprężystych warstw wyznaczono moduły kompresowalności C_s^{-1} . Wartość tego parametru jest proporcjonalna pochodnej $\frac{\delta\pi}{\delta A}$, czyli nachylenia izotermy. Wartość modułu ściśliwości zależy od upakowania molekuł w monowarstwie i przyjmuje większe wartości dla najbardziej upakowanych struktur. To kluczowy parametr przy doborze odpowiedniej wartości ciśnienia dla osadzenia stabilnej monowarstwy na podłożu stałym. Przebieg zmian modułu dla obu badanych dyskotycznych ciekłych kryształów przedstawia rysunek 3.4.



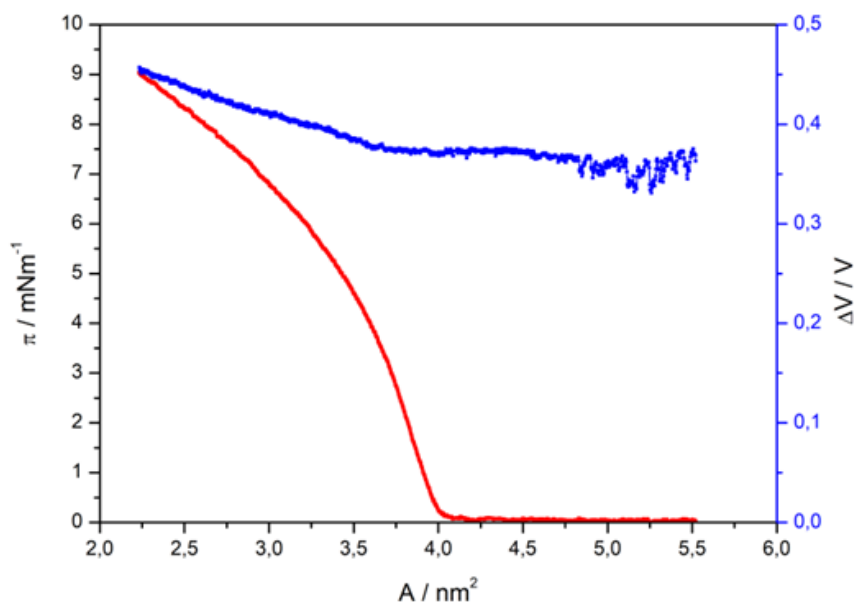
Rysunek 3.4: Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla warstw Langmuira: DS3-a), DS4-b).

Wartości C_s^{-1} dla obu dyskotycznych ciekłych kryształów nie są duże, co świadczy o luźnym upakowaniu molekuł i niewielkich siłach oddziaływania w całym zakresie sprężania. Zaznaczone na rysunkach wartości granic faz ciekłej rozproszonej i ciekłej skondensowanej są wartościami wyznaczonymi dla typowych molekuł amfifilowych, takich jak wyższe kwasy tłuszczowe czy fosfolipidy. Monowarstwy molekuł dyskotycznych na granicy faz gaz-ciecz nie są tak gruntownie przebadane, zatem dla nich nie ma ustalonych wartości granicznych modułów kompresowalności, a co za tym idzie, określonego typu faz.

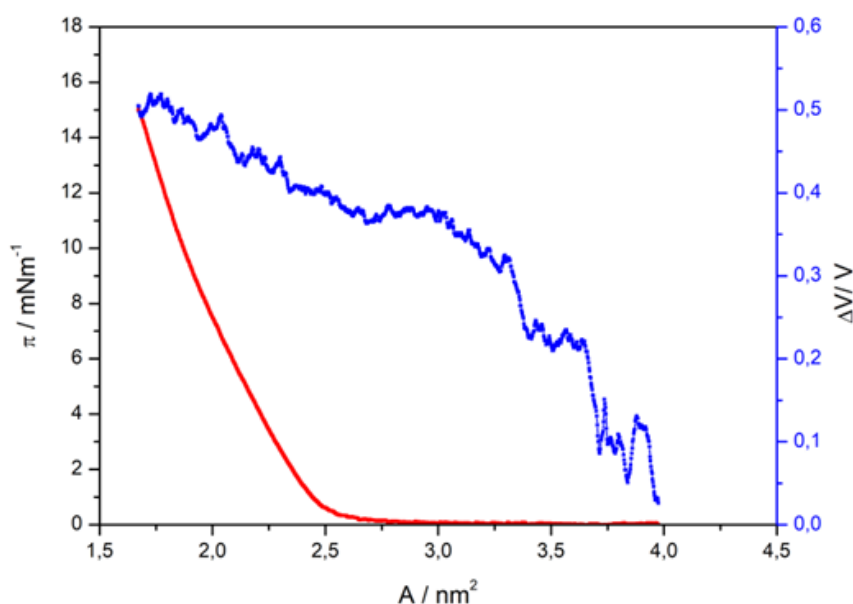
Istotna jest analiza izoterm sprężania dyskotycznych ciekłych kryształów dla dużych powierzchni przypadających na pojedynczą molekułę oraz minimalnych ciśnień powierzchniowych. W przypadku materiału DS3 rejestruje się krótką obecność fazy gazowej oraz przejście fazowe II-go rodzaju. Przy ciśnieniu $3,5 \text{ mNm}^{-1}$ dyskotyczny ciekły kryształ DS4 bardzo wolno ewoluuje do nowej organizacji molekularnej, a przejście fazowe przy $\pi = 8,0 \text{ mNm}^{-1}$ ma charakter przejścia I rodzaju. Na podstawie izoterm zależności ciśnienia powierzchniowego od powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę można wywnioskować, że molekuły DS4 są płasko ułożone na powierzchni wody, aż do momentu wzrostu ciśnienia powierzchniowego. Wartości modułów kompresowalności potwierdzają te wnioski. DS3 charakteryzuje się niskimi wartościami C_s^{-1} , wskazując niską wartość gęstości warstwy, w przeciwieństwie do DS4, który osiąga wartości C_s^{-1} blisko fazy ciekłej skondensowanej. Molekuły DS3 zmieniły swoje ułożenie na powierzchni wody już przy bardzo małych wartościach ciśnienia powierzchniowego. Prawdopodobnie ustawiły się pod kątem do powierzchni wody i zaczynają agregować.

3.1.2 Potencjał powierzchniowy warstw Langmuira DS3 i DS4

W celu uzyskania dodatkowych informacji o orientacji molekuł badanych pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-ylo – DS3 i DS4, zarejestrowano izotermę zmian potencjału powierzchniowego ΔV symultanicznie z $\Delta\pi$ w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę A . Zależność $\Delta V - A$ dostarcza informacji o zachowaniu się molekuł we wczesnym etapie sprężania monowarstwy, kiedy to nie obserwuje się wzrostu ciśnienia powierzchniowego. Zmiana potencjału elektrycznego monowarstwy zachodzi w wyniku orientacji momentów dipolowych cząsteczek naniesionych na wodną subfazę, co wskazuje na ułożenie molekuł badanych dyskotycznych ciekłych kryształów zaraz po ich naniesieniu. Przebieg typowych izoterm sprężania DS4 i DS3 przedstawiono na rysunku 3.5 i 3.6.



Rysunek 3.5: Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe π (—) w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę dla warstwy Langmuira dla DS3.



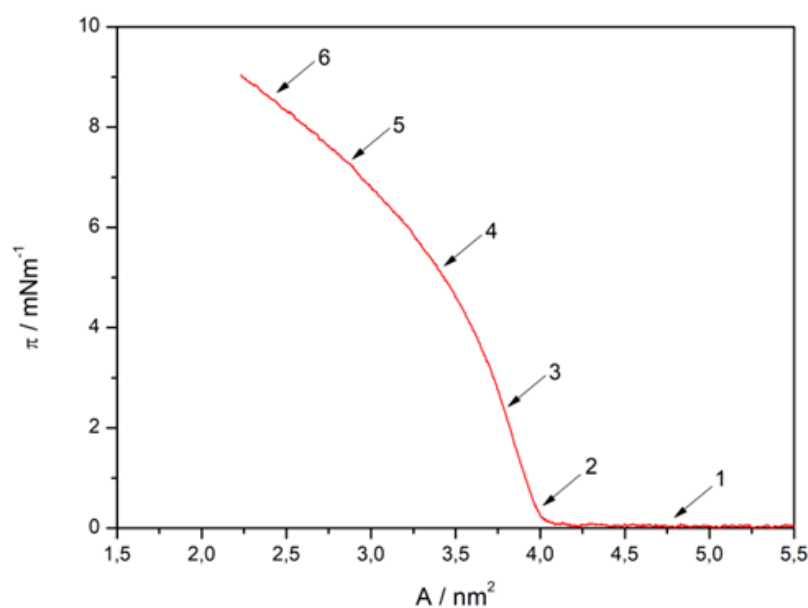
Rysunek 3.6: Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe π (—) w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę dla warstwy Langmuira dla DS4.

W trakcie sprężania warstwy DS3 dla wartości pola powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę A większej od $3,5 \text{ nm}^2$ i wartości ciśnienia $\pi = 0$ potencjał powierzchniowy jest duży i wynosi $\Delta V = 0,36 \text{ V}$. W zakresie sprężania od $5,0$ do $4,3 \text{ nm}^2$ początkowe zmiany potencjału powierzchniowego są dość chaotyczne, co wiąże się z fluktuacjami gęstości molekuł w obrębie kondensatora głowicy pomiarowej. W fazie gazowej molekuły zachowują określoną orientację, z powodu dużej dostępnej powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę. Następnie wartość ΔV pozostaje niemal niezmienna do powierzchni $A = 4,0 \text{ nm}^2$. Dla pola powierzchni mniejszej od $A = 4,0 \text{ nm}^2$ wartość potencjału powierzchniowego rośnie liniowo do uzyskania wartości $\Delta V = 0,40 \text{ V}$, co może świadczyć o istnieniu uporządkowanej struktury molekularnej warstwy, w których orientacja dipoli pozostaje stała.

Potencjał ΔV warstw DS4 rośnie począwszy od początku sprężania naniesionych cząsteczek wtedy, gdy $\Delta\pi = 0$, aż do wartości $0,35 \text{ V}$. Podczas dalszej kompresji, gdy π zaczyna rosnąć widoczny jest dalszy wolniejszy wzrost ΔV . Wartość ΔV jest niemal stała w obszarze pierwszego liniowego wzrostu $\Delta\pi = 0,4$ (między $2,5$ a $2,0 \text{ nm}^2$). Oznacza to brak zmian ułożenia momentów dipolowych cząsteczek DS4, a zmiany $\Delta\pi$ wskazują jedynie na zwiększanie upakowania molekuł. Począwszy od pola powierzchni przypadającego na pojedynczą molekułę $A = 2,0 \text{ nm}^2$ zmiana potencjału powierzchniowego w trakcie dalszego sprężania jest większa i osiąga wartość $\Delta V = 0,55 \text{ V}$. Oznacza to, że molekuły DS4 zmieniają swoje ułożenie w stosunku do powierzchni wody.

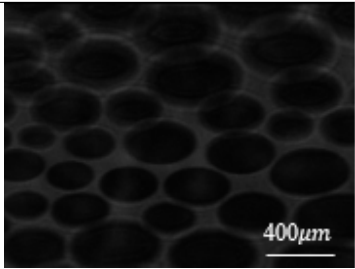
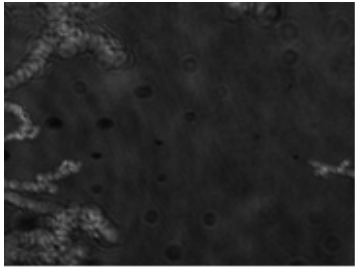
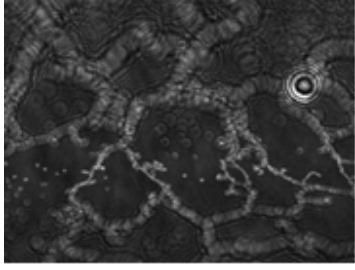
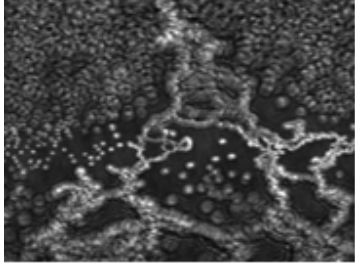
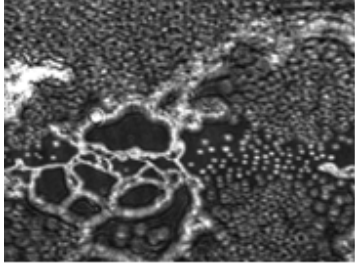
3.1.3 Określenie tekstur warstw DS3 i DS4 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera

W celu określenia zachowania się molekuł na danej powierzchni wody dokonano rejestracji tekstur tworzącej się monowarstwy Langmuira za pomocą mikroskopu Brewstera. Technika ta pozwala na określenie morfologii warstw, a często również na istnienie przejść fazowych w trakcie sprężania monowarstwy. W połączeniu z wyznaczeniem modułu kompresyjności umożliwia określenie przy jakiej wartości ciśnienia powierzchniowego możliwe będzie przeniesienie monowarstwy na podłoże stałe.

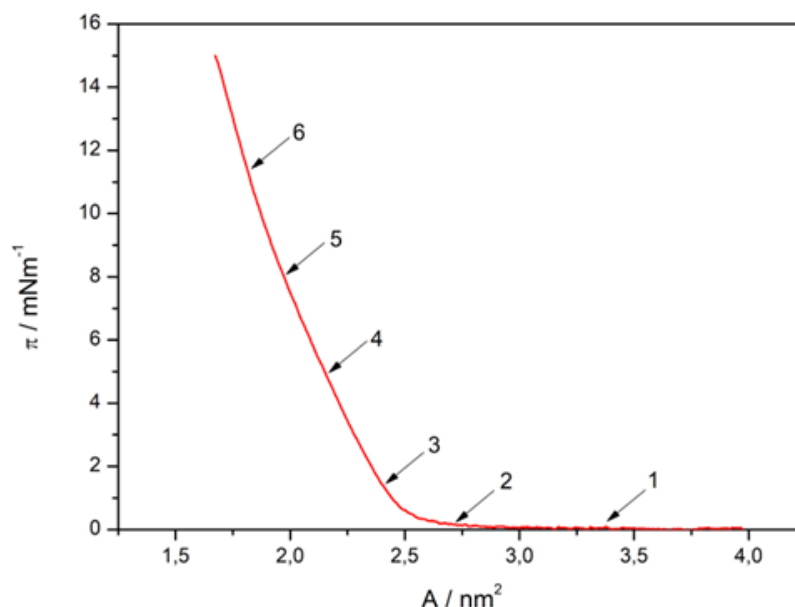


Rysunek 3.7: Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu DS3 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.

Tabela 3.2: Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS3.

Numer obrazu	Ciśnienie / mNm^{-1}	Obraz BAM
1	0,0	
2	0,4	
3	2,4	
4	5,1	
5	7,0	
6	8,2	

W tabeli 3.2 zamieszczono obrazy BAM zarejestrowane podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS3. Na izotermie $\pi - A$ (Rys. 3.7) zaznaczono punkty, które odpowiadają numerom zdjęć zamieszczonej powyżej izotermie. Obrazy BAM dla dużych powierzchni (od $A = 5,5 \text{ nm}^2$ do $4,0 \text{ nm}^2$) uwiadcniają występowanie piany dwuwymiarowej molekuł DS3, co świadczy o ułożeniu rdzeni DS3 płasko na powierzchni wody. W dalszym etapie sprężania, wraz z nieznacznym wzrostem ciśnienia powierzchniowego uwiadczenia się warstwa homogeniczna, z drobnymi obszarami jaśniejszymi wskazującymi na pojawianie się agregatów DS3 (Tab. 3.2, obrazy 2 i 3). Jest dowodem na dużą tendencję do agregacji występującą już w fazie gazowej monowarstwy. Podczas dalszego sprężania warstwy DS3 uwiadcniają się jasne nici co oznacza, że molekuły DS3 zaczynają silnie agregować i tworzyć obszary o bardzo dużej gęstości (Tab. 3.2, obrazy 4-6). Można zakładać że agregaty mają postać kolumn leżących na powierzchni wody – jest to jednak tylko spekulacja.

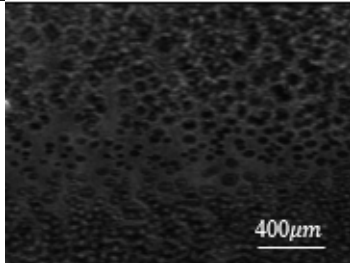
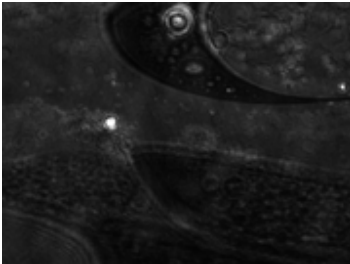
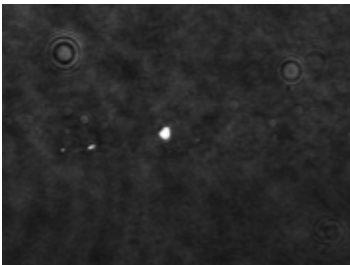
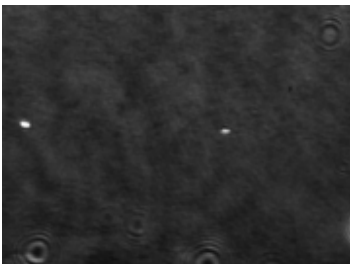
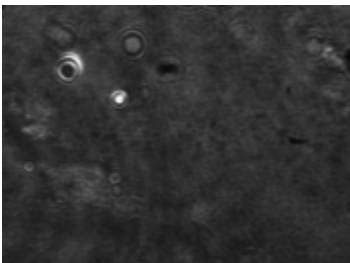
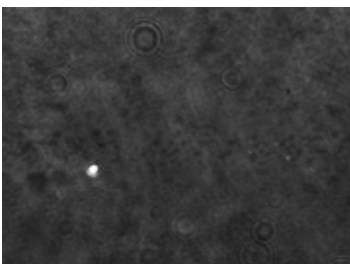


Rysunek 3.8: Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.

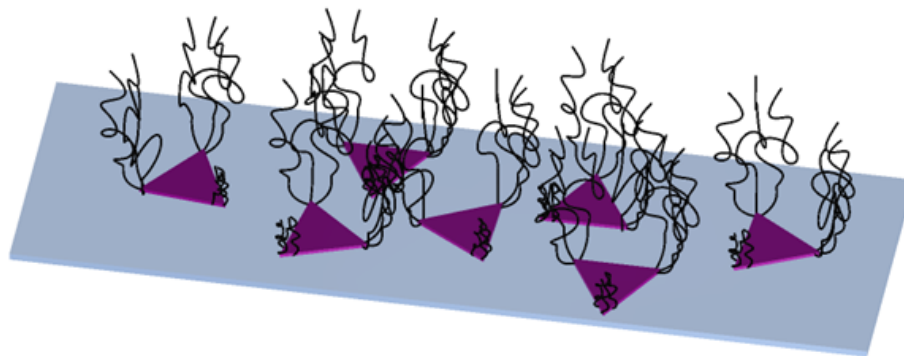
Rysunki umieszczone w tabeli 3.3 przedstawiają obrazy tekstur uzyskanych za pomocą BAM zarejestrowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS4. Na izotermie $\pi - A$ (Rys. 3.8) zaznaczono punkty, które odpowiadają numerom zdjęć zamieszczonej powyżej izotermie. Po naniesieniu roztworu DS4 w dichlorometanie na powierzchnię wody i odparowaniu rozpuszczalnika, obrazy mikroskopowe BAM ujawniają formowanie się piany dwuwymiarowej (Tab. 3.3, obrazy 1,2), która zagęszcza się w miarę sprężania monowarstwy (od $5,0 \text{ nm}^2$ do $3,2 \text{ nm}^2$). Obraz 2 (Tab. 3.3) pokazuje ostatnie stadium piany, która tworzy homogeniczną monowarstwę o wyraźnie

zarysowanej linii brzegowej. Przy dalszym sprężaniu rośnie ciśnienie powierzchniowe, a obrazy są jednorodnie szare, co wskazuje jednoznacznie na homogeniczną teksturę monowarstwy DS4. Drobne niejednorodności jasności obrazu wskazują na niewielkie zmiany w gęstości monowarstwy lub uwidaczniające się agregaty kolumnowe. Na obrazach BAM przeważają ciemne obszary, co może wskazywać, że w monowarstwie przeważała faza ciekła rozprężona (LE). Obrazy 4–5 w Tabeli 3.3, przedstawiają ewolucję tekstury podczas dalszego sprężania. Monowarstwa staje się niehomogeniczna z rosnącymi obszarami o większej gęstości upakowania molekuł, co objawia się rozjaśnieniami na obrazach BAM. Wskazuje to na rosnącą ilość zagregowanych cząsteczek DS4.

Tabela 3.3: Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS4.

Numer obrazu	Ciśnienie / mNm^{-1}	Obraz BAM
1	0,0	
2	0,2	
3	1,4	
4	5,0	
5	8,0	
6	11,3	

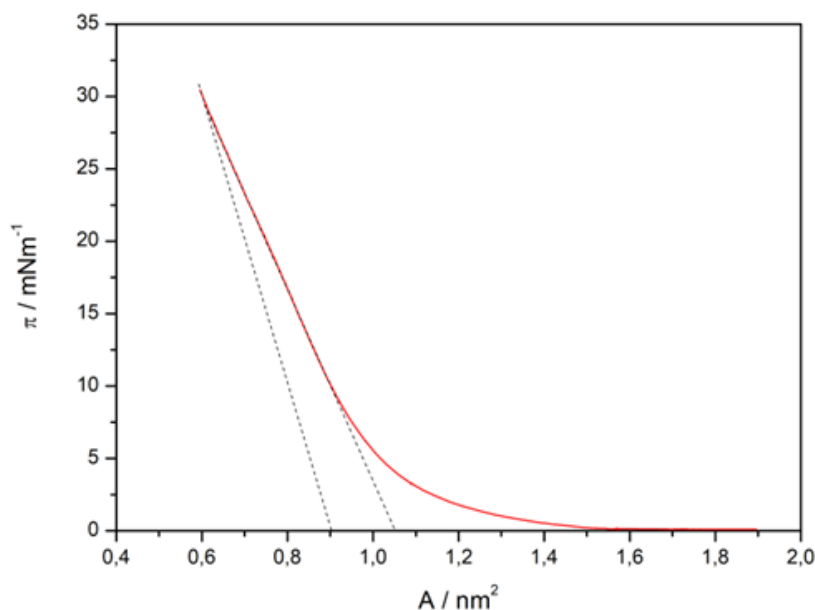
Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych można zaproponować model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w warstwie Langmuira dla bardzo niskich wartości ciśnienia powierzchniowego (do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$), który schematycznie jest przedstawiony na rysunku 3.9.



Rysunek 3.9: Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w warstwach Langmuira przy wartościach ciśnień do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$.

3.1.4 Izoterma $\pi - A$ dla HAT6

Kolejnym związkiem ciekłokrystalicznym badanym w trakcie pracy doktorskiej, który posiada dyskotyczny rdzeń z sześcioma długimi łańcuchami alkilowymi był 2,3,6,7, 10,11-hexakis(hexyloxy)trifenylen zsyntetyzowany w laboratorium kierowanym przez dr. hab. Zbigniewa Galewskiego z Uniwersytetu Wrocławskiego. W grupie prof. Galewskiego przebadano właściwości tego związku, a zwłaszcza sekwencję faz ciekłokrystalicznych dla próbek objętościowych [137]. HAT6 nie posiada rdzenia wykazującego właściwości paramagnetyczne. Związek ten wybrano do badań w celu porównania zdolności do tworzenia monowarstw na powierzchni interfejsu powietrze-woda dyskotycznych ciekłych kryształów o różnych właściwościach magnetycznych rdzenia. Podjęto próbę określenia jego wpływu na powstawanie i trwałość homogenicznej monowarstwy z rdzeniami molekuł leżących płasko na powierzchni wody. Drugim celem było sprawdzenie możliwości wytwarzania wielowarstw na podłożach stałych z tego typu monowarstw Langmuira poprzez wielokrotne przenoszenie.



Rysunek 3.10: Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z HAT6 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext1} = 1,1 \text{ nm}^2$, $A_{ext2} = 0,9 \text{ nm}^2$.

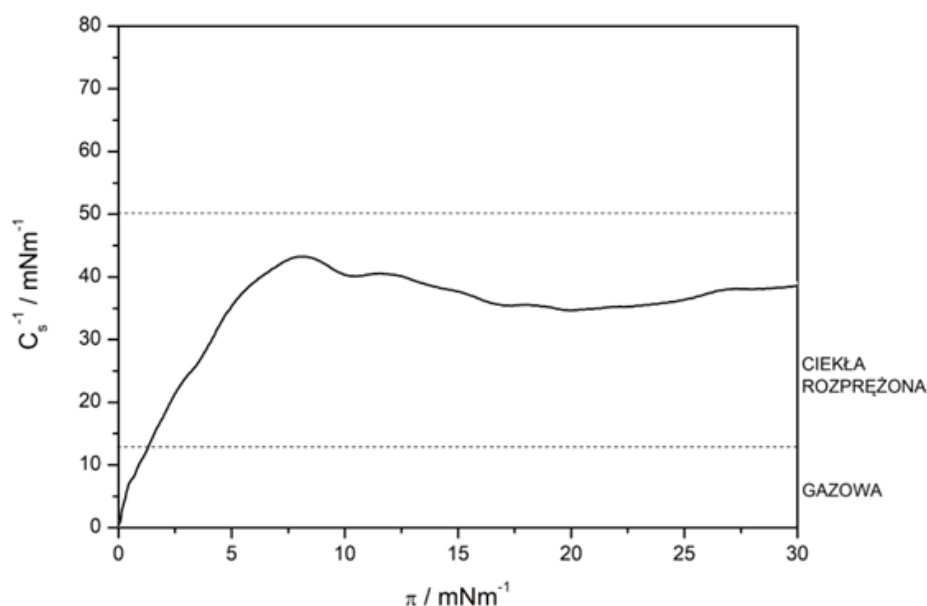
Na Rysunku 3.10 przedstawiono zarejestrowaną izotermę dla dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6. Początkowo wytworzono monowarstwy w szerokim zakresie stężeń i dobrano warunki sprężania tak, by uzyskać powtarzalne izotermy sprężania $\pi - A$, $\Delta V - A$ oraz charakterystyczne obrazy BAM tekstur monowarstw. Optymalne stężenie roztworu do nanoszenia (*spreading solution*) wynosi $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, tak by w roztworze nie powstawały agregaty dyskotycznego ciekłego kryształu, a jednocześnie naniesiona na powierzchnię subfazy warstwa molekuł występowała w stanie gazowym. Jak widać na Rysunku 3.10 izoterma dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6, który pozbawiony jest właściwości magnetycznych różni się zasadniczo od izoterm dyskotycznych ciekłych kryształów DS3 i DS4, które ten charakter wykazują (Rys. 3.1 i 3.2).

Wzrost wartości ciśnienia powierzchniowego następuje przy powierzchni około $1,1 \text{ nm}^2$. Pole powierzchni rdzenia HAT6 jest porównywalne z A_{ext2} izotermi HAT6, co wskazywałoby na to, że ze względu na silnie hydrofobowy charakter, układu się na wodzie w taki sposób, że rdzeń aromatyczny leży równoległe do powierzchni subfazy, natomiast łańcuchy alkilowe są skierowane do góry. Na Rys. 3.10 wskazano liniowe obszary wzrostu ciśnienia, które wyznaczają powierzchnie ekstrapolowane dla danych faz sprężanej warstwy. Przy ciśnieniu $\pi = 30 \text{ mNm}^{-1}$ następuje wzrost nachylenia izotermi. Zmiany nachylenia izotermi świadczą o występowaniu przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Wyznaczone wartości powierzchni ekstrapolowanych zamieszczono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4: Parametry warstw Langmuira utworzonych przez dyskotyczny ciekły kryształ HAT6.

Związek	A_{ext1} / nm^2	π_1 / mNm^{-1}	A_{ext2} / nm^2	π_2 / mNm^{-1}
HAT6	1,1	8,0	0,7	30,0

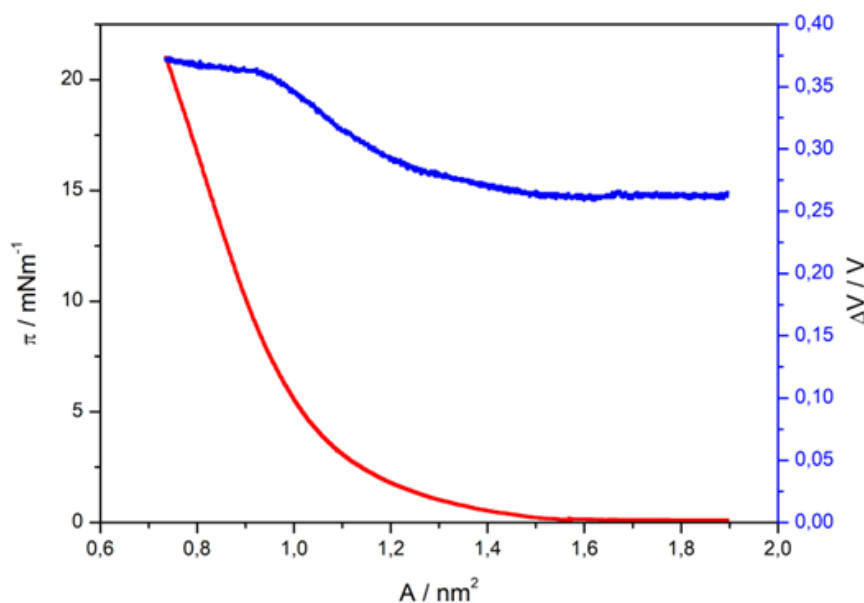
Wyznaczono również moduł kompresowalności C_s^{-1} dla pełniejszej analizy izoterm oraz określenia właściwości sprężystości warstw. Wartości C_s^{-1} nie osiągają dużych wartości, co wskazywałoby na luźne upakowanie molekuł oraz małych sił działających między molekułami w całym zakresie sprężania. Kompresowalność monowarstwy HAT6 rośnie do wartości około $45 mNm^{-1}$ dla ciśnienia $\pi = 9 mNm^{-1}$, a potem pozostaje niemal stała. Minimum C_s^{-1} dla około $20 mNm^{-1}$ wskazuje, że molekuły HAT6 zmieniają swoją orientację wcześniej niż można to odczytać z izotermy $\pi - A$ (Rys. 3.10). Oznacza to, że przejście fazowe występują już pod ciśnieniem $20 mNm^{-1}$. Wartość C_s^{-1} powyżej $40 mNm^{-1}$ świadczą o silnych oddziaływaniach między molekułami HAT6.



Rysunek 3.11: Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla warstw Langmuira utworzonych przez HAT6.

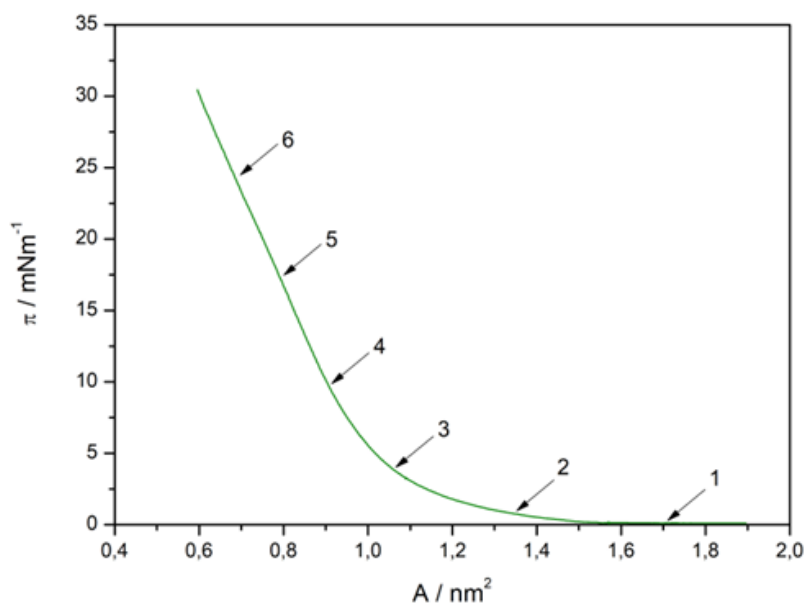
3.1.5 Potencjał powierzchniowy warstw Langmuira HAT6

Na Rysunku 3.12 przedstawiono izotermę zmian potencjału powierzchniowego $\Delta V - A$ symultanicznie z izotermą $\pi - A$ w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę A . Dla wartości powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę A mniejszej od $1,8 \text{ nm}^2$, przy wartości ciśnienia powierzchniowego $\pi = 0$, potencjał osiąga wartości $\Delta V = 0,27 \text{ V}$. Potencjał warstw ΔV HAT6 uzyskuje stabilne wartości dla fazy gazowej (dwuwymiarowego gazu), a następnie systematycznie wzrasta do wartości $0,37 \text{ V}$ dla $\pi = 20 \text{ mNm}^{-1}$. Wraz z rejestrowanymi przejściami fazowymi w obrębie izotermy zmianom ulegają również wartości potencjału powierzchniowego. Początkowo, w trakcie sprężania HAT6 potencjał monowarstwy jest stały, aż do wzrostu ciśnienia π przy około $A = 1,5 \text{ nm}^2$. To oznacza, że ułożenie molekuł na powierzchni wody się nie zmienia. Podczas dalszego sprężania ΔV wolno rośnie do wartości $\Delta V = 0,35 \text{ V}$, co wskazuje na zmiany w monowarstwie - przejście fazowe lub agregacje molekuł. Końcowe sprężanie HAT6 prowadzi do szybkiego wzrostu ciśnienia od $\pi = 12 \text{ mNm}^{-1}$ do 20 mNm^{-1} przy nieomal stałym potencjale $\Delta V = 0,37 \text{ V}$. To oznacza, że molekuły nie zmieniają swojej orientacji, a są tylko coraz bardziej sprężane.



Rysunek 3.12: Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe $\Delta\pi$ (—) w funkcji powierzchni A dla warstwy Langmuira dla HAT6.

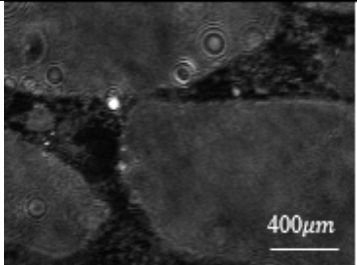
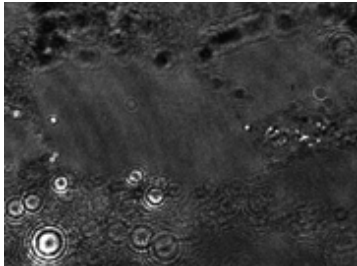
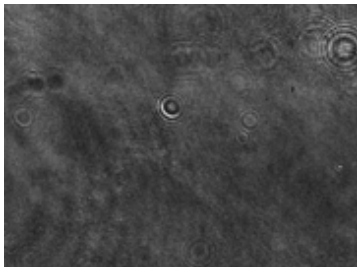
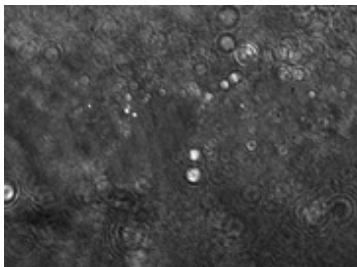
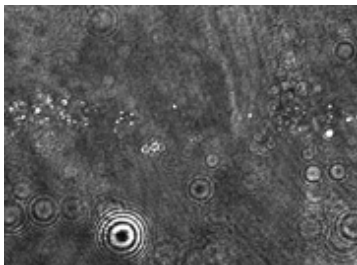
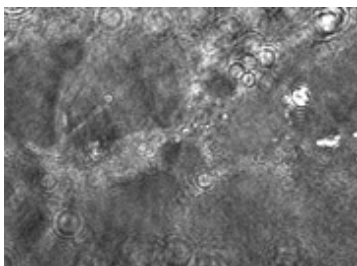
3.1.6 Określenie tekstur warstw HAT6 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera



Rysunek 3.13: Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.

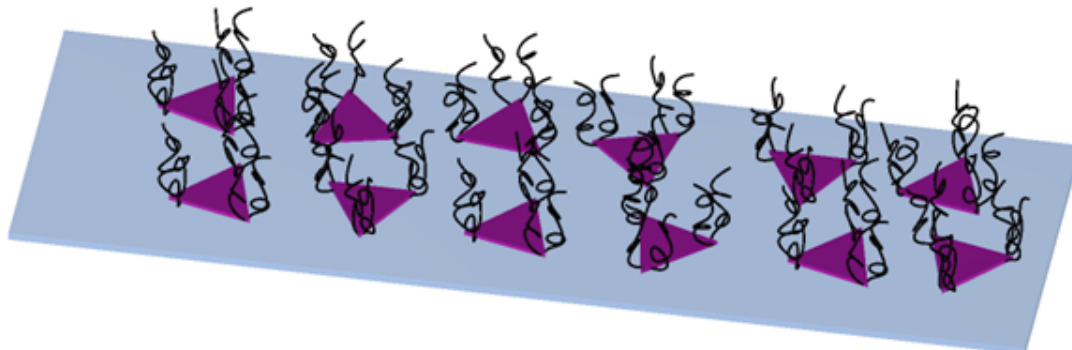
Obrazy przedstawione w Tabeli 3.5 przedstawiają obrazy tekstur uzyskanych za pomocą BAM zarejestrowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6. Na izotermie $\pi - A$ (rys. 3.13) zaznaczono punkty, które odpowiadają numerom obrazów w zamieszczonej izotermie.

Tabela 3.5: Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6.

Numer obrazu	Ciśnienie / mNm^{-1}	Obraz BAM
1	0,0	
2	0,8	
3	3,8	
4	9,6	
5	17,2	
6	24,3	

Po naniesieniu roztworu HAT6 w dichlorometanie na powierzchnię subfazy i odprowadzeniu rozpuszczalnika widoczne są jednorodne obszary, które nie pokrywają całego pola widzenia. Domeny te mają wyraźnie zarysowane linie brzegowe. W trakcie sprężania monowarstwy HAT6 do ciśnienia $\pi = 0,5 \text{ mNm}^{-1}$ homogeniczne domeny zbliżają się do siebie i pokrywają całe pole widzenia BAM (Tab. 3.5, obrazy 1-3). Obserwowanie tekstur monowarstwy HAT6 potwierdza wniosek wysnuty z przebiegu izoterm sprężania, wskazujący na to, że sztywny rdzeń HAT6 leży płasko na powierzchni wody. Na skutek przejścia fazowego z fazy gazowej do stanu ciekłego obrazy są jednorodnie szare wykazując homogeniczność tekstury monowarstwy dla ciśnienia π około $3,9 \text{ mNm}^{-1}$ (Tab. 3.5, obraz 3). Dalsze sprężanie, powyżej ciśnienia około $4,0 \text{ mNm}^{-1}$ (Tab. 3.5, obraz 4, punkt 3 na izotermie HAT6) prowadzi do pojawienia się niejednorodności jasności obrazu. Wskazuje na pojawiające się agregaty HAT6. Obrazy 4–6 umieszczone w Tabeli 3.5 przedstawiają ewolucję tekstur podczas dalszego sprężania, w których wzrasta gęstość upakowania molekuł, a co za tym idzie zmiany w jasności obrazów BAM. Potwierdza to rosnącą ilość zagregowanych cząsteczek dyskotycznego ciekłego kryształu.

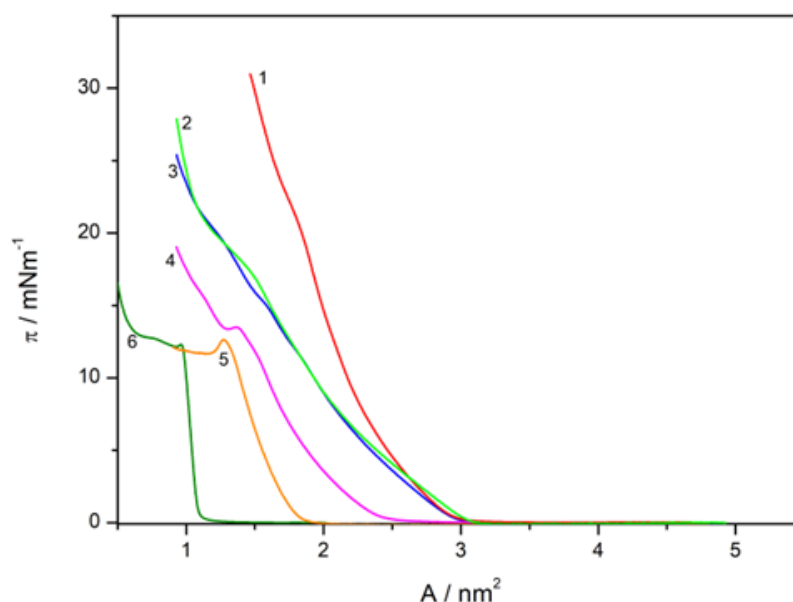
Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych można zaproponować model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 w warstwie Langmuira, który schematycznie jest przedstawiony na rysunku 3.14.



Rysunek 3.14: Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 w warstwach Langmuira.

3.1.7 Izoterma $\pi - A$ dla pochodnej barwnika perylenowego

Badane dyskotyczne ciekłe kryształy nie wykazują znaczącej wydajności kwantowej fluorescencji, zatem nie jest możliwe wykorzystanie spektroskopii emisyjnej do charakteryzacji struktury warstw monomolekularnych. Dla poszerzenia technik charakteryzacji, wybrano barwnik o bardzo dużej wydajności kwantowej fluorescencji, który wykazywał dużą stabilność tworzonej monowarstwy. Zastosowano dobrze opisaną w literaturze perylenową pochodną kwasu czterokarboksylowego [20,121-123,127-128,138]. Zbadano oddziaływania molekularne w układach dwuskładnikowych dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 z pochodną perylenu – 3,4,9,10 tetra(heptyloksykarbonylo)perylen (C7). Celem badania układów dwuskładnikowych było określenie organizacji molekularnej i oddziaływań międzymolekularnych w dwuwymiarowych warstwach molekuł o strukturze dyskotycznej. Barwnik C7 ma pełnić rolę sondy fluorescencyjnej umożliwiającej monitorowanie organizacji molekuł DS4 w monowarstwie Langmuira i LS.



Rysunek 3.15: Izoterma $\pi - A$ dla dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonych z pochodnej perylenu z ciekłym kryształem DS4 o różnym ułamku molowym.

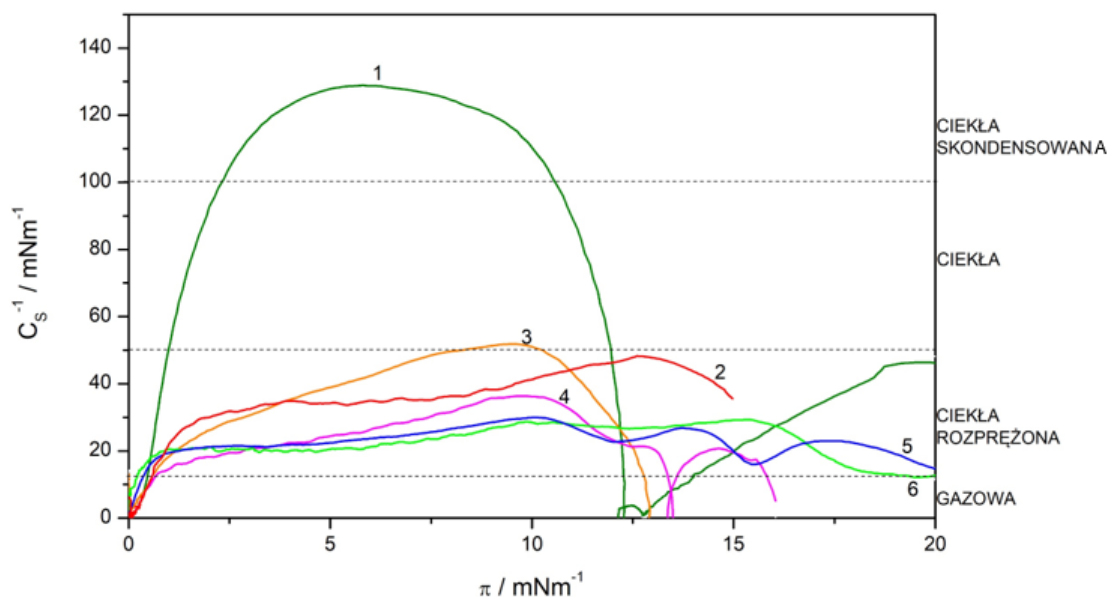
1 (—) DS4; 2 (—) $MF_{C7} = 0,2$; 3 (—) $MF_{C7} = 0,4$; 4 (—) $MF_{C7} = 0,6$; 5 (—) $MF_{C7} = 0,8$; 6 (—) C7.

Na Rysunku 3.15 przedstawiono izotermy $\pi - A$ dla mieszaniny pochodnej perylenu C7 z DS4 dla roztworów chloroetanolowych obu składników o ułamku molowym barwnika $MF_{C7} = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ i czystych składników C7 oraz DS4. Parametry charakteryzujące dwuskładnikową monowarstwę przedstawiono w Tabeli 3.6.

Tabela 3.6: Parametry dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonych przez pochodną perylenu C7 i DS4.

Mieszanina	MF_{C7}	A_{ext} / nm^2	A_c / nm^2	π_c / mNm^{-1}
C7+DS4	1,0	1,4	1,0	12,3
	0,8	1,9	1,3	12,6
	0,6	2,8	1,4	13,5
	0,4	3,1	1,5	15,0
	0,2	3,2	1,4	17,5
	0,0	3,0	1,8	20,0

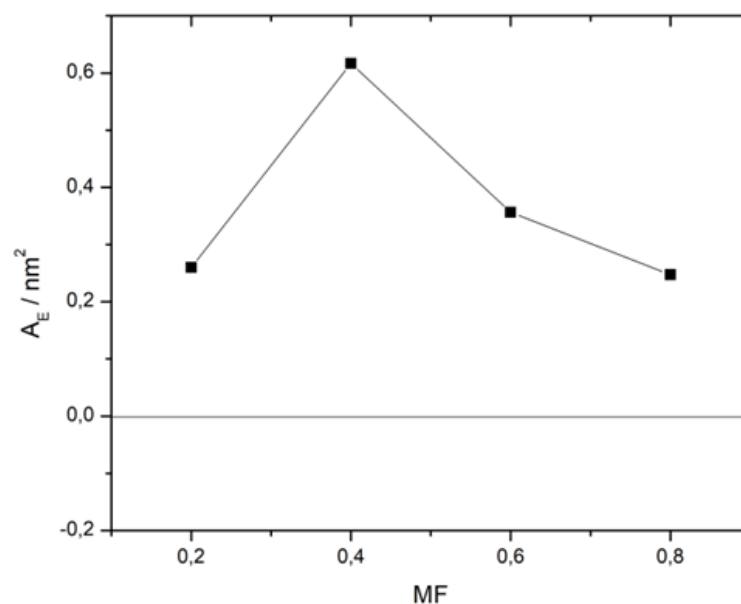
Izotermy monowarstw dwuskładnikowych w funkcji ułamka molowego różnią się od siebie kształtem. Analiza danych pokazuje, że dla mieszaniny C7+DS4 powierzchnia A_c i A_0 rośnie wraz ze zmniejszeniem się ułamka molowego barwnika perylenowego C7. Jednocześnie zmianie ulega nachylenie izotermy. W obszarze wysokich wartości ciśnień występuje plateau związany z obecnością pochodnej perylenu C7 w warstwie. Zmianie ulega ciśnienie załamania π_c monowarstwy C7 (Tab. 3.6). Z przebiegu zarejestrowanych izoterm można wywnioskować, że stabilizacja monowarstwy oraz ich trwałość rosną dla dużych stężeń barwnika perylenowego. Zmiana wartości π_c może wskazywać, że składniki w znacznej mierze są mieszalne. Mieszalność zależy od składu mieszaniny. Większy udział ułamka molowego C7 ma wpływ na ściśle upakowanie cząsteczek. Uwidacznia się to poprzez wzrost nachylenia izotermy wraz ze wzrostem stężenia C7 w mieszaninie.



Rysunek 3.16: Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonej z C7 z DS4.

1 (—) C7; 2 (—) DS4; 3 (—) $MF_{C7} = 0,8$; 4 (—) $MF_{C7} = 0,6$; 5 (—) $MF_{C7} = 0,4$; 6 (—) $MF_{C7} = 0,2$.

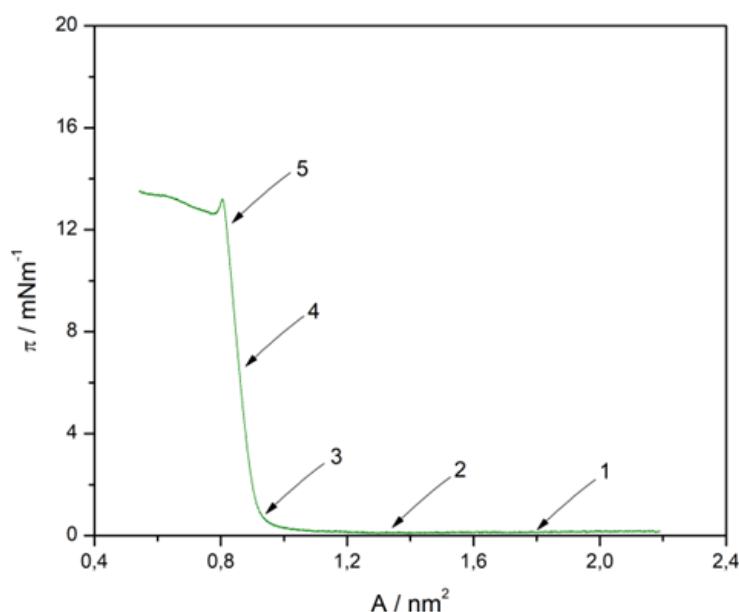
Różnice w budowie molekuł C7 i DS4 wpływają na zachowanie na granicy faz. Pochodna perylenu ze względu na rozbudowaną strukturę pierścieni aromatycznych, a zwłaszcza z powodu obecności czterech grup karboksylowych wykazuje tendencje do adsorpcji na powierzchni wody. Z kolei sztywny rdzeń dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 umożliwia utworzenie stabilnych monowarstw. Ograniczona mieszalność składników w mieszaninie C7+DS4 prowadzi do częściowej separacji składników. Separacja C7 i DS4 skutkuje ich agregacją. Agregaty C7 w monowarstwie Langmuira zostały opisane w literaturze [20,128]. Możliwe orientacje takich zagregowanych molekuł to kolumny ustawione prostopadle do wody lub kolumny leżące (pływające kolumny) [47]. Inną możliwością organizacji molekularnej jest zwiększanie kąta nachylenia sztywnych rdzeni molekuł względem powierzchni wody. Wartości współczynników ściśliwości dla monowarstwy pochodnej perylenu C7 wskazują, że monowarstwa barwnika z dwuwymiarowego stanu gazowego przechodzi do fazy ciekłej skondensowanej.



Rysunek 3.17: Wartości powierzchni nadmiarowej w zależności od ułamka molowego barwnika perylenowego w monowarstwach mieszanin C7+DS4.

Na podstawie przebiegu izoterm zaprezentowanych na Rys. 3.15 wyznaczono powierzchnie nadmiarowe. Parametr pozwolił na uzyskanie informacji na temat charakteru oddziaływań między składnikami mieszanin oraz ocenić mieszalność składników. Wartość powierzchni nadmiarowej dla mieszanin C7+DS4, utworzonych na powierzchni czystej wody, wykazuje wartości dodatnie, świadczące o odpychających oddziaływaniach między molekułami C7 i DS4, związanych z ich częściową mieszalnością.

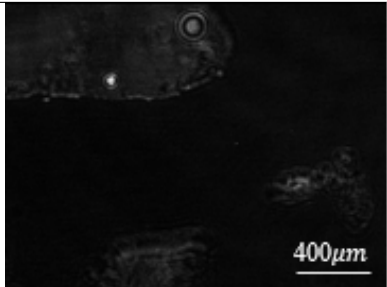
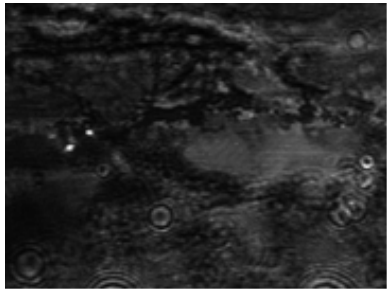
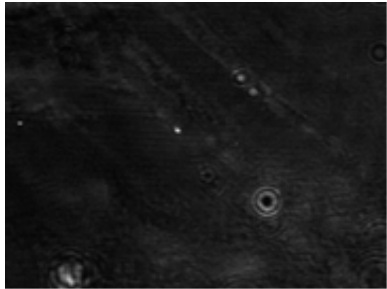
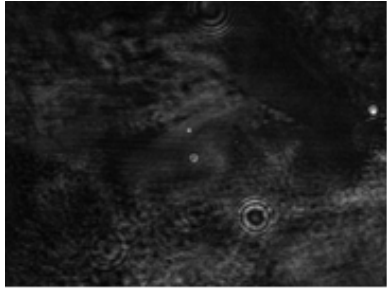
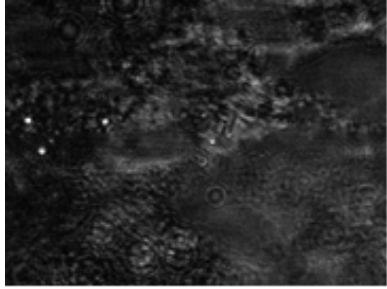
3.1.8 Określenie tekstur warstw C7 na podstawie obserwacji pod kątem Brewstera



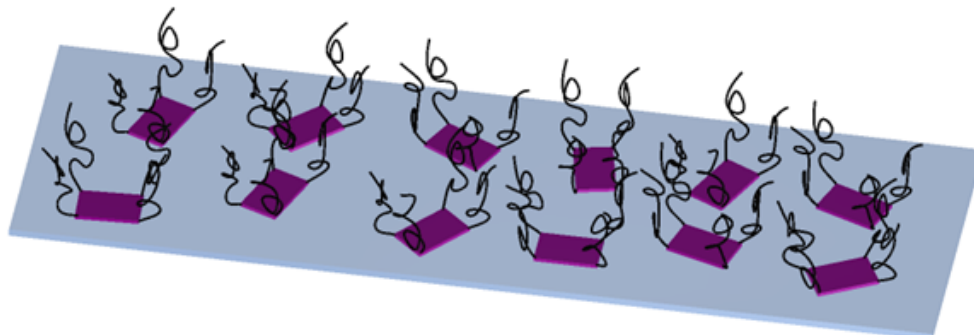
Rysunek 3.18: Izoterma $\pi - A$ dla pochodnej perylenu C7 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.

Tabela 3.7 zawiera obrazy tekstur uzyskane przy użyciu mikroskopii BAM, zarejestrowane w trakcie procesu sprężania monowarstwy pochodnej perylenu C7. Na izotermie $\pi - A$ (Rys. 3.18) zaznaczono punkty, które odpowiadają numerom zdjęć zamieszczonej powyżej izotermie. Dla pola A w zakresie od $2,2 \text{ nm}^2$ do $1,3 \text{ nm}^2$ obserwuje się częściowo homogeniczne domeny (Tab. 3.7, obraz 1). Przy dalszym sprężaniu liczba domen rośnie, a ich jasność zwiększa się, co świadczy o losowym pojawianiu się dużych agregatów C7 (Tab. 3.7, obrazy 2-5). Warstwa C7 staje się niejednorodna z wieloma różnymi ułożeniami molekuł.

Tabela 3.7: Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy barwnika perylenowego C7.

Numer obrazu	Ciśnienie / mNm^{-1}	Obraz BAM
1	0,0	
2	0,1	
3	0,7	
4	6,6	
5	12,3	

Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych można zaproponować model ułożenia molekuł pochodnej barwnika perylenowego C7 w warstwie Langmuira, który schematycznie jest przedstawiony na rysunku 3.19.



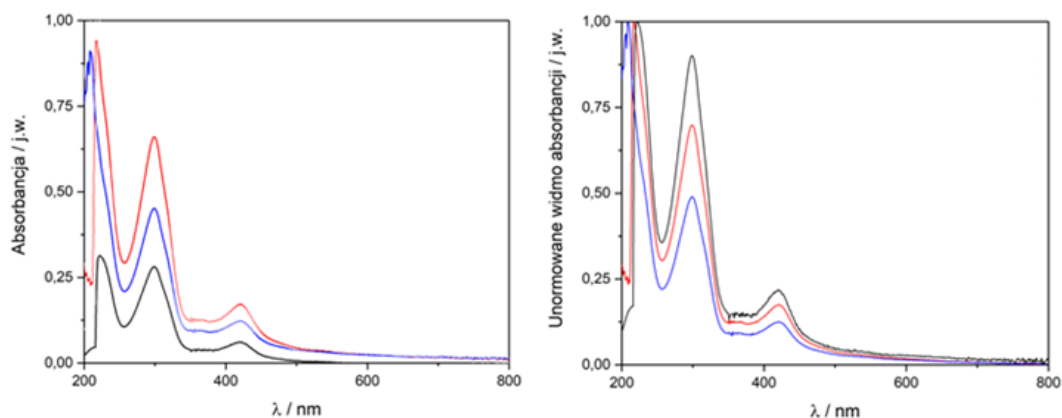
Rysunek 3.19: Proponowany model ułożenia molekuł barwnika perylenowego C7 w warstwach Langmuira.

3.2 Właściwości spektralne warstw Langmuira–Schaefera

3.2.1 Właściwości absorpcyjne dyskotycznych ciekłych kryształów i pochodnej barwnika w roztworach

Badanie właściwości spektralnych dyskotycznych ciekłych kryształów miało na celu ocenę ułożenia molekuł w warstwach Langmuira na powierzchni wody po przeniesieniu na podłoża kwarcowe techniką Langmuira-Schaefera. Analiza spektroskopowa warstw LS obejmuje powierzchnie określoną przez pole powierzchni wiązki analizującej zastosowanego spektrofotometru Cary 400 (prostokąt $2 \times 8 \text{ mm}^2$). Interpretacja uzyskanych wyników musi uwzględniać teksturę warstw LS, która może być niejednorodna na tak dużej powierzchni. Pozwala jednak na ocenę występowania form zagregowanych badanych dyskotycznych ciekłych kryształów. Pierwszym krokiem było określenie właściwości spektralnych badanych związków w rozpuszczalniku użytym do nanoszenia warstw na powierzchnię wody. Celem było dobranie stężenia dyskotycznych ciekłych kryształów, tak by były one w formie monomerycznej.

Dla badanych dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem DS3 i DS4, pochodnej barwnika perylenowego C7 oraz dyskotycznego ciekłego kryształu niewykazującego właściwości paramagnetycznych HAT6 analizie poddane zostały właściwości absorpcyjne w rozpuszczalniku organicznym – dichlorometanie (DCM) w cienkich kuwetach kwarcowych o drodze optycznej 1 mm. Rejestracji widm dla dyskotycznych ciekłych kryształów wykazujących właściwości paramagnetyczne dokonano dla stężeń: $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Pomiary absorbancji odegrały kluczową rolę przy doborze stężenia, które zostało zastosowane w metodzie Langmuira. DS3 i DS4 w swojej strukturze posiadają identyczny rdzeń. To rdzeń jest odpowiedzialny za charakter widma. Zarejestrowane widma przedstawione są na Rysunku 3.20. W tabeli 3.8 zebrano wartości położenia maksimum λ i szerokości połówkowych δ pasm absorpcji. Położenia maksimumów zmieniają się nieznacznie w funkcji rosnącego stężenia. Wyraźniej zmianie ulegają stosunki maksimumów. Najmniejszym błędem obarczona jest analiza maksimumów $\lambda = 299$ i 421 nm. Maksimum $\lambda = 216$ nm jest obciążone błędem związanym z bardzo silną absorpcją światła przez rozpuszczalnik. Zmiana wartości stosunku maksimumów wskazuje na pojawianie się agregatów typu H cząsteczek dyskotycznego ciekłego kryształu wraz ze wzrostem stężenia. Ten wniosek można wysnuć z analizy spektroskopowej na podstawie teorii ekscytonowej Kashy. Stężenie roztworu do nanoszenia warstw Langmuira zostało wybrane na tej podstawie na poziomie $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.



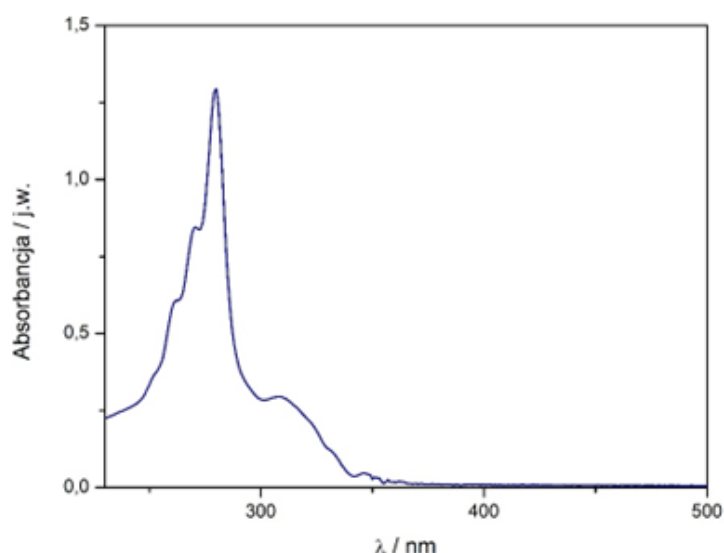
Rysunek 3.20: Widmo absorpcji (po lewej) oraz unormowane widmo absorpcji (po prawej) dla rdzenia pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl w DCM przy stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—), $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—), $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—).

Tabela 3.8: Położenie maksimum pasma absorpcji i szerokości połówek dla pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl.

Stężenie	$\lambda_{\text{dł.falowe}}$	λ_2	$\lambda_{\text{kr.falowe}}$	$\delta_{\text{kr.falowa}}$	δ_2	$\frac{A_{\text{dł.falowe}}}{A_2}$
mol/l	nm	nm	nm	cm^{-1}	cm^{-1}	
$1,0 \cdot 10^{-4}$	421	299	216	405471	554856	1,4
$1,0 \cdot 10^{-5}$	421	299	209	682900	—	1,4
$1,0 \cdot 10^{-6}$	421	299	221	565526	522846	1,4

$$\Delta\lambda = 1\text{nm}, \quad \Delta\delta = 10\text{cm}^{-1}$$

Na Rys. 3.21 przedstawiono widmo absorpcji dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6. Widmo absorpcji HAT6 ma główne maksimum dla $\lambda = 278 \text{ nm}$ z trzema słabo zaznaczonymi maksymami po stronie krótkofalowej oraz maksimum dla około $\lambda = 320 \text{ nm}$ po stronie długofalowej.



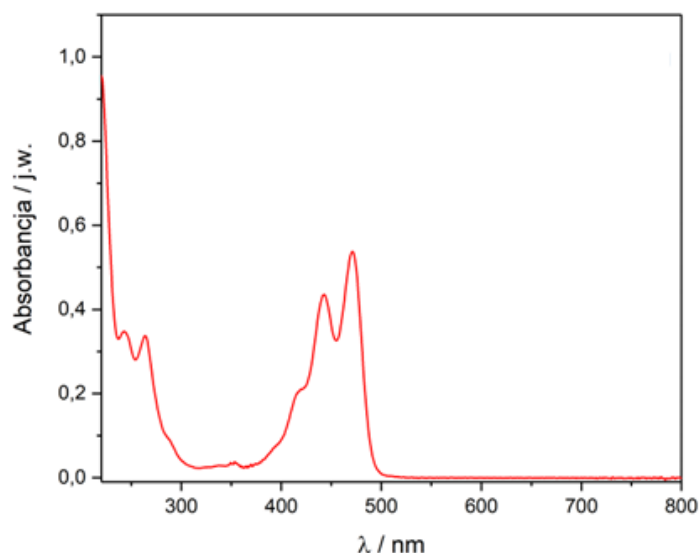
Rysunek 3.21: Widmo absorpcji dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 w DCM dla stężenia $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Do wytworzenia warstw Langmuira i późniejszego nanoszenia na podłoże stałe metodą LS wybrano stężenie roztworu $c = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. W Tabeli 3.9 zestawiono wartości położenia maksimum λ_{max} i szerokości połówkowej δ_A dla dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6.

Tabela 3.9: Zestawienie pasma maksymalnego absorpcji oraz szerokości połówkowej dla HAT6.

Stężenie / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\lambda_{max} / \text{nm}$	$\delta_A / \text{cm}^{-1}$
$1 \cdot 10^{-4}$	278	2771
$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}, \Delta\delta = 10 \text{ cm}^{-1}$		

Dla dwuskładnikowych warstw Langmuira i LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 zastosowano dyskotyczny barwnik o dużej wydajności kwantowej fluorescencji C7. Barwnik ten był szeroko badany w Zakładzie Mikro- i Nano Struktur Wydziału Fizyki Technicznej w postaci monowarstw na granicy faz [20,43,121-123,128]. Barwnik ten w rozpuszczalnikach organicznych osiąga wydajność kwantową fluorescencji 87,5%, w warstwach Langmuira-Blodgett naniesionych na podłoża kwarcowe około 30%. W fazie krystalicznej występuje w postaci proszku, a wydajność kwantowa emisji mierzona w sferze całkującej metodą absolutną wynosi $QY = 18,2\%$ [132-133].



Rysunek 3.22: Widmo absorpcji pochodnej perylenu C7 w DCM dla stężenia $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

W tabeli 3.10 zestawiono wartości położenia maksimum λ_{max} i szerokości połówkowej δ_A dla pochodnej perylenu. Parametry uzyskane w tej pracy są zgodne z danymi literaturowymi. Na rysunku 3.22 widoczny wykres absorpcji barwnika perylenowego C7 w DCM, który jest charakterystyczny dla przejść elektronowych typu $\pi \rightarrow \pi^*$. Do dalszych badań wybrano stężenie C7 w DCM $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, ponieważ do tego stężenia nie zaobserwowano agregatów barwnika.

Tabela 3.10: Zestawienie pasma maksymalnego absorpcji oraz szerokości połówkowej dla C7.

Stężenie / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\lambda_{max1} / \text{nm}$	$\lambda_{max2} / \text{nm}$	$\delta_{A1} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{A2} / \text{cm}^{-1}$
$1 \cdot 10^{-4}$	443	471	288103	234746

$$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}, \Delta\delta = 10 \text{ cm}^{-1}$$

3.2.2 Właściwości spektroskopowe dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, HAT6 oraz pochodnej barwnika perylenowego C7 osadzonych na podłożu stałym

W wyniku analizy modułu kompresowalności monowarstw oraz obrazów ich tekstur uzyskanych przy użyciu mikroskopu BAM dokonano wyboru wartości ciśnienia, przy których badane związki zostaną osadzone na podłożu stałe. Zdecydowano się na wartości ciśnień, w których molekuły materiałów DS4, HAT6, C7 oraz C7+DS4 znajdowały się w stanie porównywalnym do stanu ciekłego rozprężonego molekuł kalamitycznych. Warstwy Langmuira uzyskano we wszystkich przypadkach dla jednakowego stężenia roztworu do nanoszenia $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

W tabeli 3.11 zestawiono wartość ciśnień, przy którym dokonano osadzenia materiału.

Tabela 3.11: Zestawienie wartości ciśnienia, przy którym osadzano monowarstwę/wielowarstwę związku.

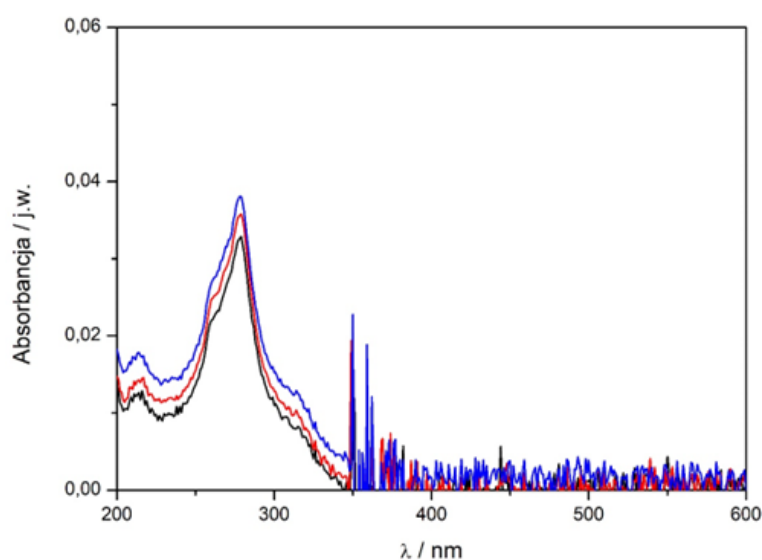
Związek	Wartość ciśnienia / mNm^{-1} , przy którym osadzano mono- / wielowarstwę		
HAT6	1,0	3,0	6,0
DS4*	1,0	3,0	6,0
C7	—	3,0	—
C7+DS4	—	3,0	—

*DS4 osadzono również przy ciśnieniu o wartości 8 mNm^{-1}

Po naniesieniu związków na granicę faz powietrze-woda molekuły są w fazie gazowej. Warstwy Langmuira były sprężane do ciśnienia około 3 mNm^{-1} , tak by zachować planarne ułożenie dyskotycznego rdzenia molekuł. Badane związki osadzono metodą LS, aby zachować orientację molekuł jaka została wytworzona w warstwach Langmuira. Wcześniejsze próby nanoszenia warstw dyskotycznych ciekłych kryształów metodą Langmuira-Blodgett nie dawały powtarzalnych rezultatów. Współczynniki transferu warstw LB dla kolejnych prób nanoszenia różniły się, co wskazywało na brak zachowania tekstur istniejących w warstwach Langmuira. Zastosowanie metody nanoszenia LB nie umożliwiało nanoszenie wielowarstw. Kolejne zanurzanie podłoża powodowało zsuwanie się warstwy LB na powierzchnię wody. Badania warstw LB dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 metodą mikroskopu sił atomowych wykazywały szczątkowe pokrycie podłoża. Brak skuteczności w osadzaniu wielowarstw metodą Langmuira – Blodgett wynika z faktu braku dostatecznie silnego oddziaływania molekuł tworzących film z podłożem. Z tego powodu zrezygnowano z techniki LB i zastąpiono ją techniką LS. W przypadku dyskotycznego ciekłego kryształu DS3, DS4 i HAT6, gdzie rdzeń leży równolegle na po-

wierzchni subfazy, metoda LS umożliwia zachowanie pierwotnego ułożenia molekuł.

Podłoża były oczyszczane metodą RCA w celu zapewnienia maksymalnych właściwości hydrofilowych. Warstwy badanych związków osadzono także na podłożach o charakterze hydrofobowym, uzyskiwanych metodą nanoszenia obrotowego (*spin coating*) poliimidu. Po naniesieniu monowarstwy na podłoża krzemowe, bądź kwarcowe były one umieszczane w eksykatorze próżniowym na 30 minut w celu osuszania warstw przed nanoszeniem kolejnej warstwy. Umieszczony w eksykatorze żel krzemionkowy wygrzewany był w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, zapewniając stabilne warunki termodynamiczne i chroniąc przed degradacją filmu. Przechowywanie próbki w eksykatorze próżniowym minimalizuje jej zanieczyszczenie cząsteczkami adsorbującymi z powietrza. W tak kontrolowanych warunkach możliwe było osadzenie wielowarstw badanych związków.



Rysunek 3.23: Widma absorpcji światła monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 na podłożu kwarcowym oczyszczonym metodą RCA osadzonych przy ciśnieniach: (—) 1 mNm^{-1} , (—) 3 mNm^{-1} , (—) 6 mNm^{-1} .

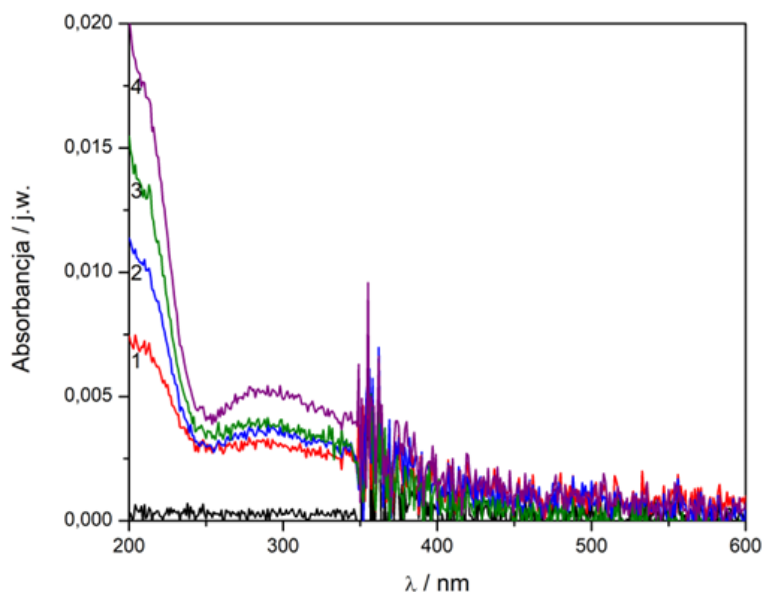
Na Rys. 3.23 przedstawiono widma absorpcji monowarstwy HAT6 osadzonych metodą LS dla trzech wartości ciśnień. Widma w zakresie spektralnym 350 do 650 nm są silnie zaszumowane przez szumy aparaturowe. Widmo HAT6 jest tylko o rząd większe od poziomu szumu.

Tabela 3.12: Zestawienie maksimum absorpcji oraz szerokości połówkowej dla monowarstw HAT6.

Wartość ciśnienia / mNm^{-1}	λ_{max1} / nm	λ_{max2} / nm	δ / cm^{-1}
1,0			5319
3,0	278	213	5279
6,0			5711

$\Delta\lambda = 1\text{ nm}, \Delta\delta = 10\text{ cm}^{-1}$

Porównując widmo absorpcji HAT6 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (Rys. 3.21) z widmami absorpcji monowarstw osadzonych na podłożu kwarcowym (Rys. 3.23) dla tej samej wartości stężenia osadzonych dla trzech różnych ciśnień powierzchniowych mają ten sam kształt z zachowaniem głównego maksimum i maksimum bocznych. Na tej podstawie możemy wywnioskować, że w roztworze i w warstwach LS cząsteczki HAT6 są w formie monomerycznej. W monowarstwie osadzonej na podłożu przy różnych wartościach ciśnień każdorazowo następuje zwiększenie absorpcji oraz niewielkie przesunięcie hipsotropowe pasm oraz pojawienie się pasma przy λ_{max2} . Może to wskazywać na poszerzenie pasma energetycznego na skutek oddziaływań międzymolekularnych, bądź formowanie się uporządkowanych struktur z możliwością powstawania częściowo zagregowanych domen. Dodatkowo pasma te są poszerzone. Pozwala to na założenie, że w obrębie monowarstwy zaczynają się formować agregaty typu H [108-109].



Rysunek 3.24: Widma absorpcji światła monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 1 mNm^{-1} .

(—) - linia bazowa; (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy.

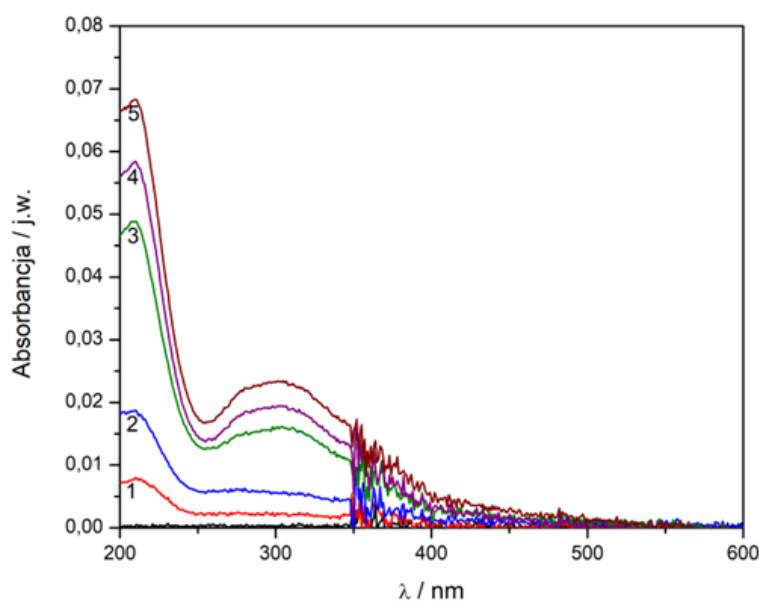
Tabela 3.13: Zestawienie maksimum absorpcji dla monowarstw i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 1 mNm^{-1} .

Numer warstwy	λ_{max1} / nm	λ_{max2} / nm
1	294	204
2	292	204
3	290	204
4	290	204

$$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$$

Na Rys. 3.24 przedstawiono widma absorpcji zarejestrowane dla monowarstw ciekłego kryształu DS4 naniesionego na powierzchnię kwarcu metodą LS przy ciśnieniu 1 mNm^{-1} . Porównując widma absorpcji DS4 w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (Rys. 3.20) z widmami prezentowanymi na Rys. 3.24, na którym widnieją widma absorpcji mono- i wielowarstw osadzonych na podłożu kwarcowym przy tym samym stężeniu dla ciśnienia powierzchniowego 1 mNm^{-1} , można zauważyć różnice, które wynikają z odmiennego środowiska molekularnego oraz sposobu organizacji cząsteczek. Wartości maksimów absorpcji $\lambda_{max1}, \lambda_{max2}$ warstw LS praktycznie nie ulegają zmianom, a w porównaniu do roztworu ulegają widocznemu poszerzeniu. Zmianie ulega stosunek absor-

bancji w maksimach pasm 290 nm do pasma 204 nm. Część widma w zakresie widzialnym długości fal jest zaszumiona z powodu szumu aparaturowego. Widma absorpcji są niewiele wyższe od szumu. Analiza widm absorpcji monowarstw LS dla DS4 naniesionych przy tak niskim ciśnieniu jest obciążona dużym błędem z powodu bardzo małej wartości absorbancji, a tym samym dużym poziomem szumu aparaturowego. Dodatkowo, każda zmiana próbki w spektrofotometrze Cary 400 pociąga za sobą zmianę linii bazowej. Z tego powodu nie można przypisywać dużego znaczenia zmianom absorbancji dla maksimum przy 204 nm. Kształt pasm absorpcji monowarstw (Rys. 3.24) w zasadzie pozostaje taki sam jak kształt pasm absorpcji w roztworze. Taka analiza pozwala potwierdzać wniosek z analizy izoterm adsorpcji, że molekuly DS4 są płasko ułożone swoimi rdzeniami na powierzchni wody (w warstwach Langmuira) i pozostają w takiej aranżacji po przeniesieniu metodą LS na podłoże kwarcowe. Ważnym wnioskiem z analizy pasma absorpcji 292 nm jest wzrost absorbancji wraz z rosnącą liczbą naniesionych warstw. Po zastosowaniu odpowiedniej dla każdej kolejno naniesionej monowarstwy linii bazowej można wykazać liniowy wzrost absorbancji, co świadczy o powtarzalnym i kontrolowanym osadzaniu warstw. Zarejestrowane widma są nieco poszerzone, co może wskazywać na oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie i powstające agregaty.

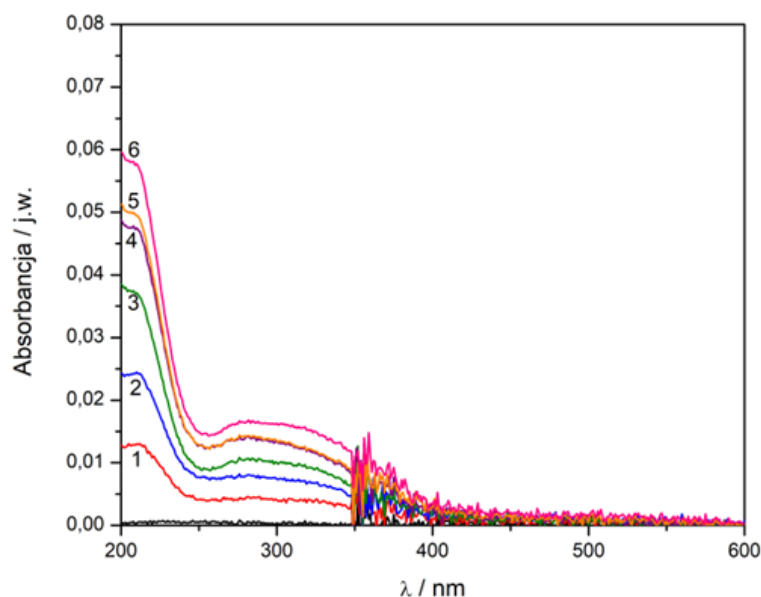


Rysunek 3.25: Widma absorpcji światła monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} .

(—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw.

Analogicznie porównując zarejestrowane widmo absorpcji dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w DCM z widmami monowarstwy LS na podłożu kwarcowym osadzonymi przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} (Rys. 3.25) można zaobserwować różnicę w wartości absorbancji w obu maksymach pasma. Większa absorpcja światła spowodowana jest większą gęstością warstw LS. Położenia pasm warstw zmieniają się nieznacznie i są nieomal identyczne jak dla roztworu. Niewielkie przesunięcie pasma absorpcji w kierunku niebieskim – krótszych długości fal dla osadzonych monowarstw sugeruje powstawanie agregatów typu H [108-109]. Po uwzględnieniu indywidualnej linii bazowej dla pomiarów warstw po kolejnych naniesieniach monowarstw, tworząc kolejno monowarstwę, dwuwarstwę, trójwarstwę, czterowarstwę i pięciowarstwę DS4, można zaobserwować nieomal liniowy wzrost absorbancji w maksimum 298 nm co wskazuje na identyczne przeniesienia monowarstw z powierzchni wody na powierzchnię kwarcu wytwarzanie regularnych wielowarstw.

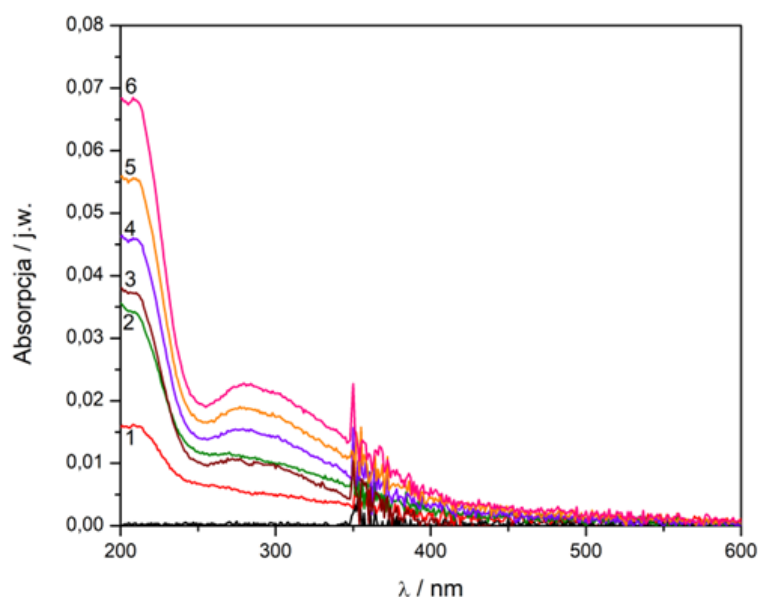
Podobną analizę spektralną przeprowadzono dla warstw DS4 naniesionych techniką LS na kwarc dla ciśnień powierzchniowych 6 mNm^{-1} i 8 mNm^{-1} . Pasma absorpcji wzmacniają się wykazując rosnące wartości absorbancji w poszczególnych pasmach. Jednocześnie coraz wyraźniej zaznaczają się zmiany kształtu pasm. Porównując widma wielowarstw DS4 prezentowanych na Rys. 3.26 i Rys. 3.27 widać rosnące maksimum przy długości około 280 nm i zanik maksimum 290 nm . Zgodnie z teorią Kashy [101-102] świadczy to o agregacji cząsteczek DS4 w postaci agregatów typu H. Ta tendencja zmiany kształtu widma jest widoczna dla monowarstwy i dla kolejnych wielowarstw. To sugeruje, że agregaty H DS4 istnieją już w monowarstwie Langmuira, która sprężona jest do wyższego ciśnienia powierzchniowego i taka forma monowarstwy jest przenoszona techniką LS na podłoże kwarcu. W widmach absorpcji na Rys. 3.26 nie zmienia się kształt widma dla kolejnych naniesionych monowarstw, co należy interpretować jako brak silnego oddziaływania między dyskotycznymi rdzeniami molekuł.



Rysunek 3.26: Widma absorpcji światła dla monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 6 mNm^{-1} .

(—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw; 6 (—) - sześć warstw.

Absorpcja kolejnych nanoszonych warstw DS4 dla wszystkich wybranych ciśnień powierzchniowych rośnie wraz z ilością warstw. Ta liniowa zależność świadczy o tym, że niezależnie od tekstur i stopnia agregacji cząsteczek DS4 monowarstwy Langmuira mogą być efektywnie przenoszone warstwa po warstwie metodą LS. To stwarza duże potencjalne zastosowania w elektronice molekularnej.



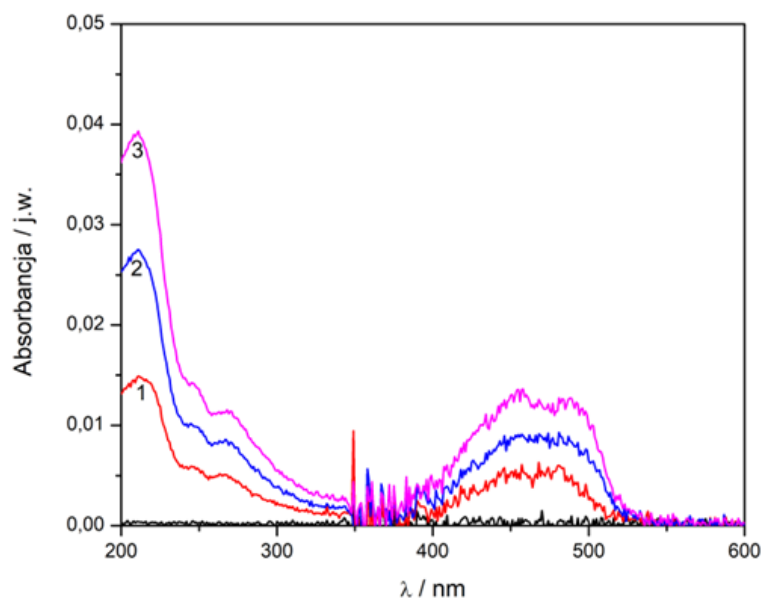
Rysunek 3.27: Widma absorpcji światła dla monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 8 mNm^{-1} .

(—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw; 6 (—) - sześć warstw.

Celem pogłębienia analizy właściwości dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, zdecydowano się na mieszaniny dwuskładnikowe z barwnikiem perylenowym. Zastosowanie barwnika perylenowego, cząsteczki o strukturze dyskopodobnej do struktur ciekłokrystalicznych, które są przedmiotem badań, pozwala nie tylko na rozszerzenie zakresu dostępnych metod pomiarowych (np. spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej w obszarze widzialnym światła oraz wykorzystanie mikroskopu konfokalnego), ale również na weryfikację kompatybilności dwóch materiałów o zbliżonej morfologii rdzenia. Modyfikacja układu stwarza warunki do analizy organizacji i dynamiki warstw w układach dwuskładnikowych i wielowarstwowych. W tej części pracy zostaną przedstawione wyniki, skupiające się na właściwościach optycznych barwnika perylenowego.

Rys. 3.28 przedstawia absorpcję monowarstw i wielowarstw C7 osadzonego na kwarc metodą LS z tej samej warstwy Langmuira przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} . Po naniesieniu każdej kolejnej warstwy rejestrowano widmo absorpcji. Z powodu małych wartości absorpcji dla mierzonych monowarstw widma są zaszumione. Na wszystkich widmach (dla jedne- dwu- i trzech warstw C7) zaznacza się pasmo w obszarze 450 nm z dwoma maksimumami. W porównaniu z widmem C7 w DCM (Rys. 3.22) widma warstw LS są przesunięte ku czerwieni (efekt batochromowy) oraz zmienia się stosunek obu maksimumów. Zgodnie z teorią Kashy wskazuje to na tworzenie się agregatów typu J [107] cząsteczek C7.

Wzrost wartości absorpcji widm 1-3 świadczy o regularnych przeniesieniach mo-



Rysunek 3.28: Widma absorpcji dla warstw pochodnej perylenu C7 osadzonych na hydrofobowym kwarcu przy ciśnieniu 3 mN m^{-1} .

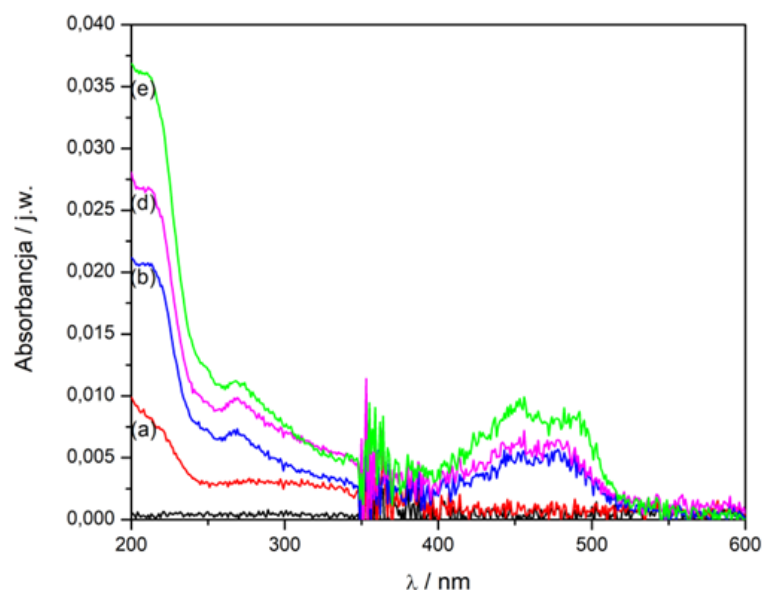
(—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy, 3 (—) - trzy warstwy.

nowarstw Langmuira i tworzenie wielowarstw.

Tabela 3.14: Zestawienie maksimum absorpcji dla monowarstw i wielowarstw barwnika perylenowego C7 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 3 mN m^{-1} .

Numer warstwy	$\lambda_{\text{max1}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max2}} / \text{nm}$
1	469	495
2	468	495
3	467	497

$$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$$



Rysunek 3.29: Widmo absorpcji osadzonych naprzemiennie na hydrofilowym kwarcu metodą LS przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 i barwnika perylenowego C7.

(—) - linia bazowa; (a) - (—) - monowarstwa DS4; (b) - (—) - dwuwarstwa DS4/C7;
(c) - (—) - trójwarstwa DS4/C7/DS4; (d) - (—) - czterowarstwa DS4/C7/DS4/C7.

Następnie wykonano próbkę wielowarstwową nakładając kolejno naprzemiennie metodą LS warstwy DS4 i C7. Po naniesieniu każdej warstwy rejestrowano widmo absorpcji. Rys. 3.29 przedstawia widma absorpcyjne badanego układu wielowarstwowego. Szczegółowej analizie poddano obszar absorpcji światła w zakresie $400 - 500 \text{ nm}$ tam, gdzie silnie absorbuje C7, a nie DS4. Widma wykazują sukcesywne nakładanie monowarstw DS4 i C7 tworzące kolejno układ DS4, DS4/C7, DS4/C7/DS4 i DS4/C7/DS4/C7. Widma absorpcji DS4 i C7 nakładane kolejno na to samo podłoże wskazują, że na warstwę DS4 naniesioną metodą LS z sukcesem naniesiono warstwę C7. Kolejne naniesienie warstwy DS4 nie zmienia pasma absorpcji C7, a jedynie powoduje wzrost absorpcji w zakresie 270 nm , potwierdzając naniesienie kolejnej warstwy DS4. Ponowne naniesienie warstwy C7 powoduje proporcjonalny wzrost intensywności pasm barwnika perylenowego ($400 - 500 \text{ nm}$). Szczegółowa analiza pasma krótkofalowego $\approx 200 \text{ nm}$ jest niemożliwa z uwagi na nakładanie się pasm DS4 i C7.

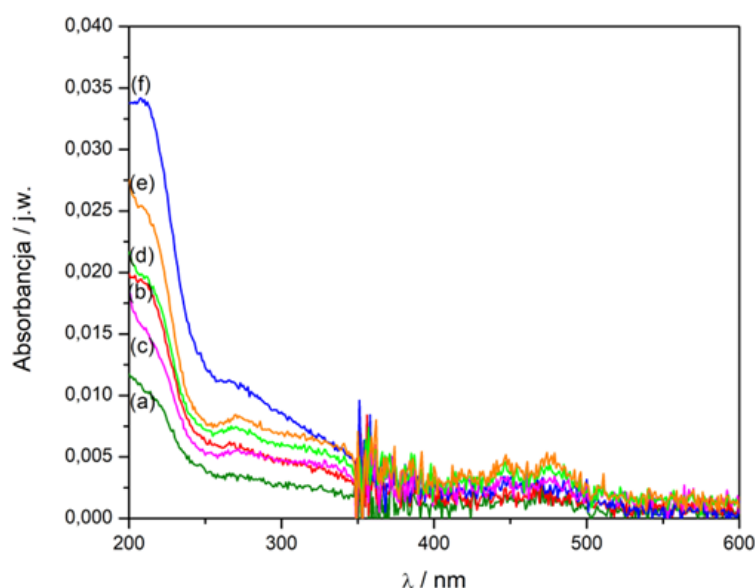
Tabela 3.15: Zestawienie maksimum absorpcji dla ułożonych naprzemiennie monowarstw DS4 i C7 osadzonych przy ciśnieniu 3 mN m^{-1} .

Warstwa	$\lambda_{\text{max1}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max2}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max3}} / \text{nm}$
DS4	294	—	—
DS4+C7	268	452	478
DS4+C7+DS4	268	452	478
DS4+C7+DS4+C7	268	452	480

$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$

W Tabeli 3.15 zestawiono położenia maksimów pasm absorpcji obu składników po nanoszeniu kolejnych monowarstw. Widma wskazują na to, że nanoszenie kolejnych warstw następuje z dużą sprawnością. Wykazano, że możliwe jest budowanie uporządkowanych struktur wielowarstwowych z cząsteczek dyskotycznych o różnych właściwościach fizykochemicznych. Dodanie do warstw DS4 monowarstw barwnika fluorescencyjnego pozwala na głębszą analizę struktur warstw DS4. Tego typu układy wielowarstwowe mają duży potencjał aplikacyjny w szeroko pojętej elektronice molekularnej.

Przeprowadzono również badania monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 z barwnikiem perylenowym C7 w formie mieszanin dwuskładnikowych. Celem było wprowadzenie barwnika fluorescencyjnego o strukturze dyskotycznej jako sondy do monowarstwy DS4. DS4 nie wykazuje właściwości emisyjnych o dostatecznie dużej wydajności kwantowej, by wykorzystać spektroskopię emisyjną do charakteryzacji struktur monowarstwy DS4. Wytworzono warstwę Langmuira na powierzchni wody z roztworu obu badanych związków w DCM (Rys. 3.15 izoterma C7+DS4-krzywa 3), a następnie po sprężeniu do ciśnienia powierzchniowego 3 mN m^{-1} nanoszono techniką LS na powierzchnię hydrofilowego i hydrofobowego kwarcu. Do nanoszenia wybrano roztwór o ułamku molowym $MF = 0,4$ barwnika C7 w DS4, ponieważ mniejsze zawartości C7 w monowarstwach miały zbyt małą absorpcję i rejestrowanie oraz analiza widmowa była niemożliwa. Na Rys. 3.30 przedstawiono widma absorpcji wielowarstw naniesionych na podłoże hydrofilowego i hydrofobowego kwarcu.



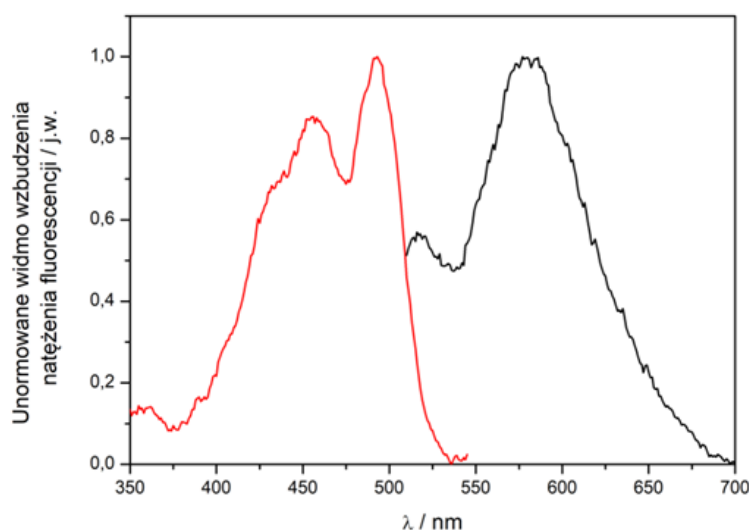
Rysunek 3.30: Zestawienie widm absorpcji dla mieszaniny DS4 z barwnikiem perylenowym o ułamku molowym $MF_{C7} = 0,4$ wielowarstw osadzonych na podłożu kwarcowym o właściwościach hydrofobowych jak i hydrofilowych.

(a) monowarstwa mieszaniny osadzona na podłożu hydrofilowym; (b) druga warstwa (dwie warstwy) osadzona na podłożu hydrofilowym; (c) monowarstwa osadzona na podłożu hydrofobowym; (d) druga warstwa (dwie warstwy) osadzona na podłożu hydrofobowym; (e) trzecia warstwa (trzy warstwy) osadzona na podłożu hydrofobowym; (f) trzecia (trzy warstwy) warstwa osadzona na podłożu hydrofilowym.

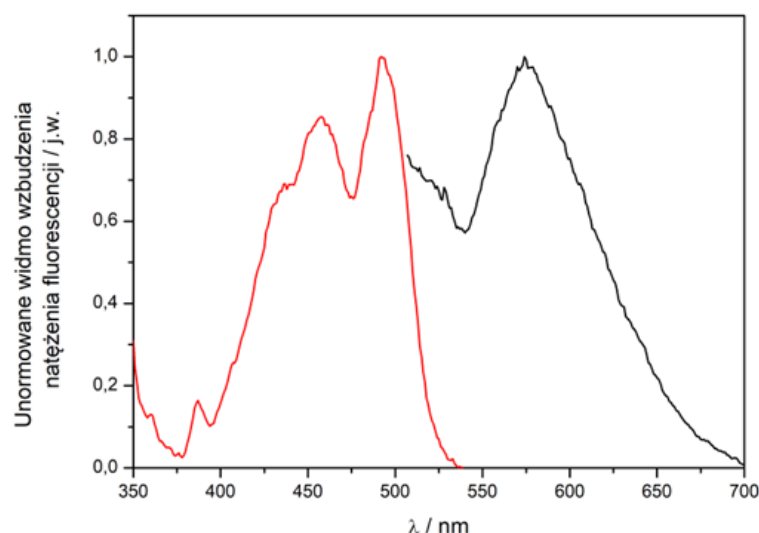
Z powodu niskiego stężenia C7 widma w części widzialnej pasma są silnie zaszumione. Pomimo to można zauważyć charakterystyczne dwa maksima (~ 450 nm, ~ 500 nm) odpowiadające absorpcji światła przez cząsteczki C7. Oba maksima mają podobną intensywność, a ich położenie jest porównywalne z położeniem maksimów w widmie roztworu (Rys. 3.22). Oznacza to, że cząsteczki C7 w warstwie LS są w formie monomerycznej. Ten wniosek predysponuje C7 do zastosowań jako sondy tekstury monowarstw DS4. Zastosowano dwa różne podłoża kwarcowe, by porównać adsorpcję molekuł do tego typu podłoży. Widma wskazują, że mieszanina DS4+C7 lepiej adsorbuje się do podłoży hydrofobowych. Jednak trudno jest stwierdzić czy nanoszenie kolejnych warstw następuje z tą samą sprawnością. Widma absorpcji C7 w zakresie 400 – 500 nm nie wskazują na monotoniczny wzrost. Trudność w analizie widm spowodowana jest dużym poziomem szumu oraz ciągłymi zmianami linii bazowej próbek po kolejnych naniesieniach monowarstw, pomimo ich suszenia w eksykatorze. Ze względu na to, że barwnik C7 ma dużą wydajność kwantową fluorescencji, pewniejszą analizę właściwości dwuskładnikowych monowarstw pozwoli dokonać analiza widm fluorescencji, widm wzbudzenia fluorescencji i analiza warstw za pomocą konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego.

3.3 Widmo wzbudzenia i fluorescencji monowarstw DS4 z C7

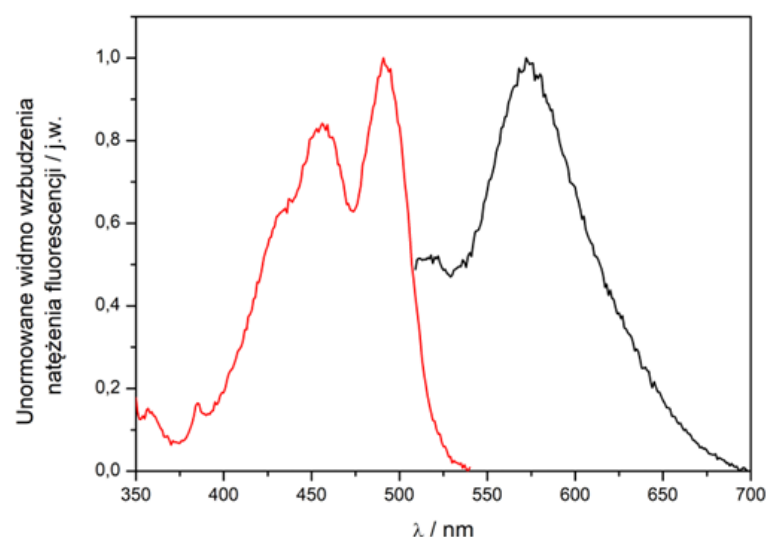
Celem zbadania organizacji molekuł DS4 i C7 na podłożu stałym, a także oddziaływań między składnikami mieszaniny, przygotowano układy zawierające oba związki. Scharakteryzowano właściwości spektralne barwnika perylenowego, mieszanin o udziale $MF_{C7} = 0,4$, a także naprzemiennego osadzania monowarstwy DS4 i C7. Następnie przeprowadzono pomiary spektroskopii fluorescencyjnej – zarejestrowano widma fluorescencji oraz wzbudzenia. Osadzone warstwy charakteryzowano również z wykorzystaniem fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego. Analiza tych widm pozwala na ocenę, czy cząsteczki barwnika zostały homogenicznie rozmieszczone czy pojawia się ich separacja w matrycy ciekłokrystalicznej, a także, czy następuje agregacja C7 w wyniku oddziaływań z DS4.



Rysunek 3.31: Unormowane widma wzbudzenia (—) dla $\lambda_{em} = 575$ nm i emisji światła (—) trójwarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego na krzemie dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 575$ nm.



Rysunek 3.32: Unormowane widmo wzbudzenia (—) dla $\lambda_{em} = 575$ nm i emisji światła (—) trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonego na krzemie dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 470$ nm.



Rysunek 3.33: Unormowane widmo wzbudzenia (—) dla $\lambda_{wzb} = 575$ nm i emisji światła (—) dla naniesionej naprzemiennie warstwy DS4/C7/DS4/C7 osadzonej na krzemie.

Widmo wzbudzenia barwnika C7 charakteryzuje się wyraźnie zaznaczonymi maksimumami, a stosunek ich intensywności jest zbliżony do obserwowanego w widmie absorpcji monomerów C7 w rozpuszczalnikach organicznych.

Widma wzbudzenia dla emisji $\lambda_{em} = 575$ nm na wykresach przedstawionych na Rysunku 3.31 i 3.32 (oznaczone czerwoną krzywą) wykazują zbliżony kształt. Widmo wzbudzenia barwnika C7 posiada wyraźnie wyodrębnione maksima, a stosunek ich intensywności jest zbliżony do obserwowanego w widmie absorpcji monomerów C7 w rozpuszczalnikach organicznych.

Widmo emisji warstw dwuskładnikowych C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ jest poszerzone i przesunięte ku dłuższym długościom fal w porównaniu z emisją C7 w rozpuszczalnikach organicznych. Widmo emisji jest przesunięte względem widma wzbudzenia o ponad 100 nm – co wskazuje na wyraźne przesunięcie Stokesa.

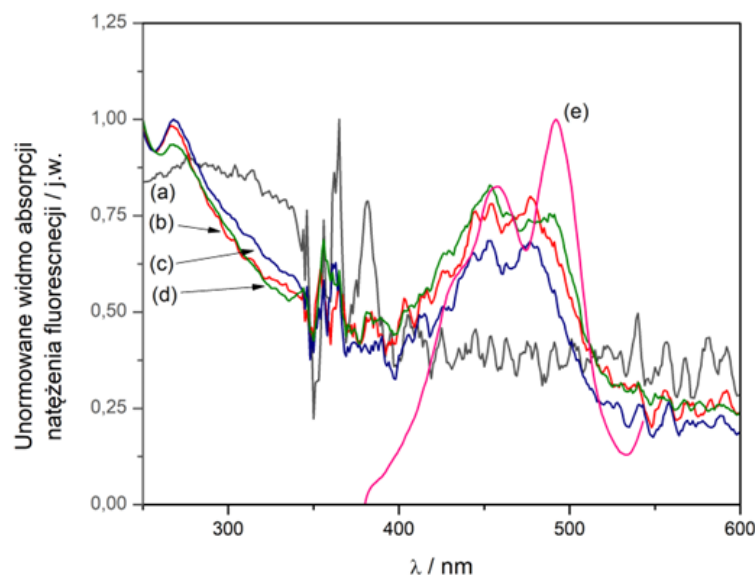
Na Rys. 3.33 przedstawione są widma wzbudzenia i fluorescencji naprzemiennie nanoszonych warstw DS4 i C7. Widmo wzbudzenia (czerwona krzywa) jest identyczne jak dla warstw C7 oraz warstw dwuskładnikowych C7+DS4 (Rys. 3.31 i 3.32). Widmo fluorescencji warstw LS nanoszonych naprzemiennie (DS4/C7) ma mniejsze przesunięcie Stokesa i mniejszą szerokość połówkową. Charakterystyczne parametry prezentowanych widm zamieszczono w Tab. 3.16.

Tabela 3.16: Zestawienie maksimum oraz szerokości połówkowych w widmie wzbudzenia oraz emisji światła.

Związek	λ_F / nm	δ_F / cm^{-1}	λ_{W1} / nm	λ_{W2} / nm	δ_W / cm^{-1}
C7	581	2606	455	492	4220
C7+DS4	573	2502	458	492	4051
DS4/C7/DS4/C7	573	2335	456	492	3934

$$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}, \Delta\delta = 10 \text{ cm}^{-1}$$

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że w układach monowarstw DS4/C7 nanoszonych naprzemiennie barwnik C7 jest najmniej zagregowany. Różnice widm wzbudzenia i fluorescencji we wszystkich trzech typach próbek są niewielkie co oznacza, że typ agregacji C7 jest podobny, a cząsteczki DS4 nie wpływają znacząco na zmianę środowiska dla C7.

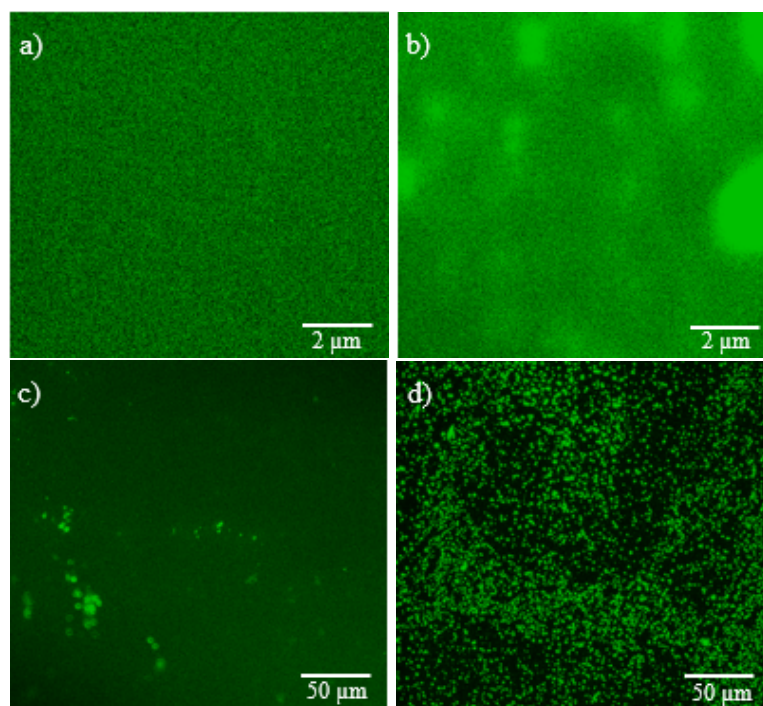


Rysunek 3.34: Unormowane widmo absorpcji dla ułożonej naprzemiennie warstwy dyskotycznego ciekłego DS4 i barwnika perylenowego C7, gdzie (a) - (—) monowarstwa DS4; (b) - (—) DS4/C7; (c) - (—) DS4/C7/DS4; (d) - (—) DS4/C7/DS4/C7 widmo emisji (e) - (—) widmo wzbudzenia DS4/C7/DS4/C7 dla $\lambda_{em} = 570 \text{ nm}$.

Na Rys. 3.34 przedstawiono wykres widma wzbudzenia barwnika C7 (Rys. 3.31) na tle widm absorpcji monowarstw LS nanoszonych naprzemiennie prezentowanych na Rys. 3.29 (widma absorpcji mierzono w spektrofotometrze Cary 400). Położenie maksimum widm absorpcji oraz widma wzbudzenia są nieomal identyczne. Widoczna jest duża zmiana w stosunku natężeń pasm 455 nm do pasma 480 nm. Widmo wzbudzenia ma cechy widma form monomerycznych barwnika C7, a widma absorpcji mają charakter form zagregowanych C7 – cechy agregatów typu J. Widma fluorescencji C7 są charakterystyczne dla form agregatów J [107]. Ten efekt jest trudny do interpretacji. Prawdopodobnie podłoże krzemu krystalicznego ma znaczący wpływ na widmo wzbudzenia układów monowarstw DS4/C7 nanoszonych naprzemiennie oraz monowarstw dwuskładnikowych C7+DS4. Widma absorpcji mierzono dla układów monowarstw nanoszonych na hydrofobowy kwarc. możliwa była analiza rozmieszczenia cząsteczek barwnika i potencjalnych agregatów w płaszczyźnie próbki

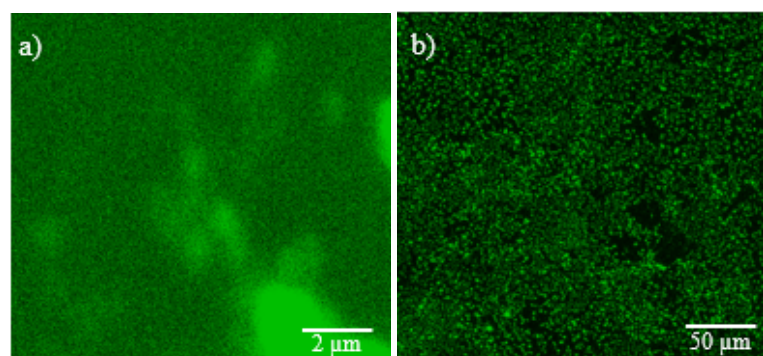
3.4 Analiza obrazów uzyskanych przy pomocy mikroskopu konfokalnego

Laserowy skaningowy mikroskop konfokalny pracujący w trybie fotoluminescencyjnym pozwala na analizę próbki w płaszczyźnie i w głąb jej struktury. Badane układy warstw molekularnych zawierały pochodną barwnika perylenowego C7 o wysokiej wartości kwantowej wydajności fluorescencji. Z tego powodu możliwa była analiza rozkładu cząsteczek barwnika oraz pojawiających się ewentualnych agregatów w płaszczyźnie próbki. Nanometrowe grubości badanych układów uniemożliwiały badania w głąb warstw z uwagi na rozdzielczość mikroskopu. Obrazy fluorescencji C7 wzbudzanej laserem o długości fali $\lambda_{wzb} = 430 \text{ nm}$ były rejestrowane przy długości fali emisji $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$. Na skutek wzbudzania światłem laserowym dochodzi do emisji światła, umożliwiając wizualizację obszarów, które są aktywne optycznie. Pozwala to na identyfikację i analizę występujących fluktuacji w intensywności emisji, które mogą świadczyć o niejednorodnym rozmieszczeniu składników, obecności agregatów, bądź separacji faz. Rejestracja obrazów przy różnych skalach $0,5 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$ i $50 \mu\text{m}$ umożliwia ocenę właściwości strukturalnych osadzonego materiału. Rozdzielczość mikroskopu nie pozwala na określenie agregacji molekuł C7 na ich wczesnym stadium powstawania, to jest na etapie, gdy agreguje tylko kilkanaście cząsteczek. Zastosowanie mikroskopu konfokalnego umożliwia analizę efektywności nanoszenia poszczególnych warstw metodą LS. Ponadto metoda ta umożliwia identyfikację pojawiających się zmian topograficznych, które następują na skutek naniesienia kolejnych warstw. Zarejestrowane obrazy dostarczają informacji o powtarzalności procesu, co ma duże znaczenie dla ich potencjalnego zastosowania w elektronice molekularnej.



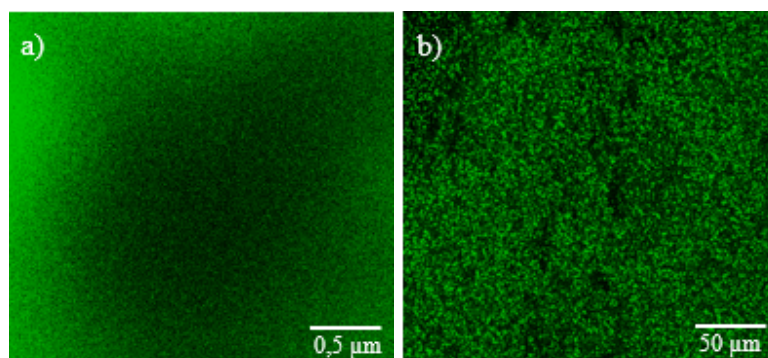
Rysunek 3.35: Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 naniesione metodą LS na podłoże krzemowe.

a) monowarstwa C7 przy skali $2\ \mu\text{m}$; c) monowarstwa C7 przy skali $50\ \mu\text{m}$, b) trójwarstwa C7 przy skali $2\ \mu\text{m}$, d) trójwarstwa C7 przy skali $50\ \mu\text{m}$.



Rysunek 3.36: Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 monowarstw mieszaniny C7+DS4, $MF_{C7} = 0,4$ naniesione metodą LS na podłoże krzemowe.

a) monowarstwa mieszaniny C7+DS4 przy skali $2\ \mu\text{m}$; b) monowarstwa mieszaniny C7+DS4 przy skali $50\ \mu\text{m}$.



Rysunek 3.37: Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 monowarstw nanoszonych naprzemiennie DS4/C7/DS4/C7 metodą LS na podłoże krzemowe.

a) wielowarstwa przy skali $0,5 \mu\text{m}$; b) wielowarstwa przy skali $50 \mu\text{m}$.

Na Rys. 3.35, Rys. 3.36 i Rys. 3.37 zaprezentowano obrazy mikroskopowe układów monowarstw C7, mieszaniny dwusładnikowej C7+DS4 oraz warstw naprzemiennie nanoszonych DS4/C7. Prezentowane obrazy są reprezentatywne dla badanych warstw rejestrowanych w różnych miejscach na podłożu stałym. Wszystkie obrazy przedstawiają monowarstwy całkowicie pokrywające podłoże stałe. To oznacza, że zastosowana do badań technika LS przenoszenia monowarstw Langmuira z powierzchni wody na podłoża stałe wytwarza układy monowarstw molekularnych najlepszej jakości. Rys. 3.35. a) i c) przedstawia monowarstwę barwnika perylenowego C7 odpowiednio w skali $2 \mu\text{m}$ i $50 \mu\text{m}$. Oba obrazy wykazują, że pojedyncza i potrójna warstwa LS monowarstwy C7 została naniesiona homogenicznie na podłoże stałe przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Struktura obrazu sugeruje istnienie C7 w formie monomerycznej i zagregowanej. Jaśniejsze drobne punkty można przypisać formom zagregowanym C7. W skali $50 \mu\text{m}$ uwiadamniają się większe niejedności monowarstwy, które można przypisać większym skupiskom agregatów C7. Obrazy na Rys. 3.35 b) i d) przedstawiają natężenia fluorescencji C7 w trójwarstwach naniesionych metodą LS. Podobnie jak w przypadku monowarstw jasne kropki należy przypisać formom zagregowanym C7. Ta interpretacja wynika z wcześniejszej analizy widm absorpcji, wzbudzenia i fluorescencji badanych układów. Formy te są szczególnie wyraźnie widoczne na przedstawionych obrazach w skali $50 \mu\text{m}$. Trójwarstwy C7 zachowują homogeniczność podobną do tej dla monowarstwy.

Rys. 3.36 a) i b) przedstawia rozkład natężeń fluorescencji barwnika C7 dla monowarstwy (jedna warstwa LS) mieszaniny C7 z DS4 o ułamku molowym $MF_{C7} = 0,4$. Warstwy nanoszono przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Natężenie fluorescencji jest homogeniczne jak dla monowarstwy C7 z jasnymi punktami, które można przypisać formie zagregowanej C7. Jaśniejsze domeny na Rys. 3.36 a) są dużymi skupiskami agregatów z tego powodu natężenie fluorescencji w tych miejscach próbki jest

większe. Obrazy w skali $50\ \mu\text{m}$ (Rys. 3.36 b)) pokazują dużą ilość takich skupisk agregatów, lecz ciągle ich rozkład w polu widzenia mikroskopu jest jednorodny. Obrazy wskazują, że w monowarstwach mieszanych nie następuje separacja C7 i DS4.

Rys. 3.37 a) i b) przedstawia obrazy fluorescencji monowarstw LS naniesionych naprzemiennie DS4/C7/DS4/C7 w skali $0,5\ \mu\text{m}$ i $50\ \mu\text{m}$. Uzyskany obraz potwierdza całkowite pokrycie podłoża warstwami DS4 i C7. Obrazy są nieomal identyczne jak te dla monowarstw C7 (Rys. 3.35), co oznacza, że nanoszenie monowarstw C7 na wcześniej naniesioną monowarstwę DS4 następuje sukcesywnie i bez błędów. Świadczy to również o tym, że warstwa DS4 została prawidłowo naniesiona i pokrywa całkowicie podłoże. W ten sposób zrealizowano założony cel, polegający na wykorzystaniu monowarstw C7 do oceny jakości warstw DS4.

3.5 Analiza zwilżalności uzyskanych warstw na podłożu stałym

Określenie kąta zwilżania powierzchni ciała stałego z zastosowaniem kilku cieczy o różnym napięciu powierzchniowym pozwala na ocenę energii powierzchniowej ciała stałego. Technika ta umożliwia również ocenę modyfikacji powierzchni po nałożeniu warstw powierzchniowo czynnych. Można ją zastosować również do oceny nanoszonych monowarstw molekularnych metodą fizysorpcji. Zastosowanie tylko jednej cieczy – wody pozwala określić czy modyfikowana powierzchnia ma charakter hydrofilowy czy hydrofobowy. Analiza kształtu kropli wody na powierzchni monowarstw pozwala ocenić stopień pokrycia powierzchni ciała stałego. W tym celu wykonano pomiary kąta zwilżania badanych warstw naniesionych na krystaliczny krzem. Badaniom poddano osadzone na podłożu krzemowym monowarstwy DS4 i C7, wielowarstwy DS4 i C7, a także monowarstwy mieszaniny układów C7+DS4 o ułamku molowym $MF_{C7} = 0,4$ oraz naprzemiennie nanoszone warstwy DS4/C7/DS4/C7. We wszystkich przypadkach użyto kropeł wody o tej samej objętości, a analiza kształtu kropli na powierzchni badanych monowarstw wskazuje na pełne pokrycie powierzchni i brak mikroskopowych defektów.

Tabela 3.17: Zestawienie wartości kąta zwilżania wodą dla badanych materiałów osadzonych na podłożu krzemowym przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} .

Próbka	Wartość kąta zwilżania wodą / °
podłoże krzemowe	$40,31 \pm 0,13$
monowarstwa DS4	$55,68 \pm 1,07$
trójwarstwa DS4	$98,72 \pm 0,98$
monowarstwa C7	$38,14 \pm 0,82$
trójwarstwa C7	$34,41 \pm 1,17$
C7+DS4 $MF_{C7} = 0,4$	$61,70 \pm 2,95$
DS4/C7/DS4/C7	$63,53 \pm 0,56$

Zarejestrowana wartość kąta zwilżania wodą dla podłoża krzemowego wynosi $40,31^\circ$, co wskazuje na charakter hydrofilowy powierzchni o dobrej zwilżalności. Naniesienie monowarstwy DS4 powoduje uzyskanie wyższej wartości kąta zwilżania wodą, a uzyskana wartość oznacza zmniejszenie zwilżalności powierzchni, czyniąc ją mniej hydrofilową. Przy naniesieniu 3 warstw wartość kąta zwilżania wodą osiąga wartość powyżej 90° , co wskazuje na silnie hydrofobowy charakter powierzchni wielowarstwy DS4. Wzrost kąta zwilżania dla wielowarstwy DS4 oznacza, że długie łańcuchy alkilowe są gęsto ustawione prostopadle do podłoża. Natomiast wartość kąta zwilżania dla pochodnej perylenu C7 jest wyraźnie niższa i wynosi około 38° , czyli mniej niż dla czystego krzemu. Oznacza to, że powierzchnia pokryta C7 charakteryzuje się wyższą hydrofilowością niż niezmodyfikowana powierzchnia krzemu. Może to również świadczyć o specyficznym uporządkowaniu warstwy sprzyjającej silniejszej interakcji z cząsteczkami wody. Z kolei w mieszaninie C7+DS4 oraz naprzemianlegle osadzonych monowarstw C7 i DS4 rejestruje się podwyższoną wartość kąta zwilżania w okolicy 60° . Do uzyskania takich wartości mogła przyczynić się reorganizacja powierzchni, która prowadzi do zmniejszenia liczby dostępnych miejsc do oddziaływania z wodą.

3.6 Analiza obrazów topografii uzyskanych przy pomocy mikroskopu sił atomowych

Stosowane dotychczas metody pomiarowe pozwalały na analizę materiału w skali mikrometrycznej. W związku z czym dokonywano charakterystyki badanych warstw molekularnych bez bezpośredniego wglądu w lokalny układ molekuł w obrębie warstwy. Przestrzenna rozdzielczość w płaszczyźnie próbki jak i w głąb stosowanych metod badawczych była związana z rozdzielczością stosowanej techniki oraz z wymiarem analizowanej powierzchni. W trakcie realizacji badań metody, które umożliwiają obserwację uporządkowania molekuł w obrębie monowarstwy molekularnej był mikroskop BAM oraz konfokalny mikroskop fluorescencyjny, oba o rozdzielczości około $2\ \mu\text{m}$. Te metody jednak nie pozwalały na analizę topografii powierzchni oraz wskazania orientacji pojedynczych cząsteczek.

Zastosowanie mikroskopu sił atomowych zapewnia możliwość lokalnego odwzorowania topografii próbki z rozdzielczością bliską rozmiarów molekularnych. Pozwala to na dokładne zbadanie konkretnego miejsca próbki oraz dokonania analizy sposobu ułożenia zespołu molekuł. AFM obok BAM stanowi obecnie jedno z kluczowych narzędzi, które umożliwia poznanie organizacji dyskotycznych ciekłych kryształów badanych w niniejszej pracy doktorskiej skali nanometrowej.

Obrazy tekstur monowarstw jak i wielowarstw zostały zarejestrowane za pomocą mikroskopu sond skanujących Innova (Veeco Instruments, USA) z zastosowaniem trybu przerywanego kontaktu. Parametry mikrobekki skanującej (typ RTESPA-300, firma Bruker) zastosowanej w badaniach przedstawiono w Tabeli 3.18.

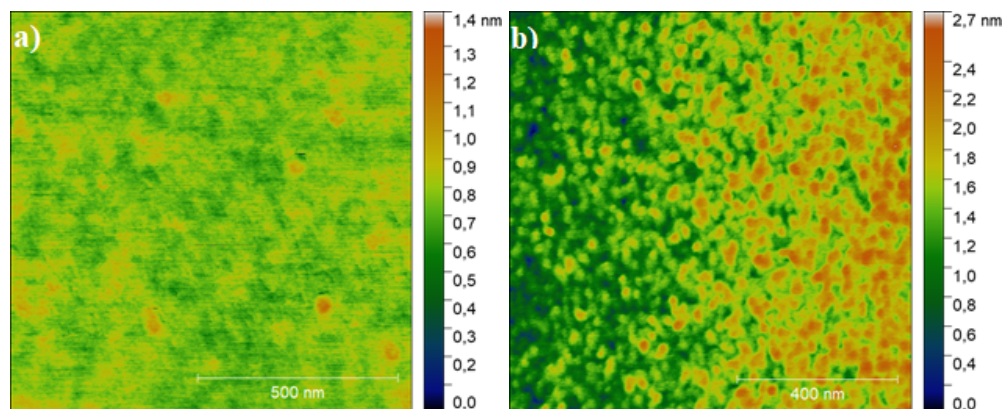
Tabela 3.18: Parametry mikrobekki używanej do obrazowania podłoży z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych.

Właściwości	Typ I RTESPA-300
Stała sprężystości	$20 - 80\ \text{Nm}^{-1}$
Częstotliwość rezonansowa	$200 - 400\ \text{kHz}$
Promień krzywizny ostrza	$8 - 12\ \text{nm}$
Materiał	krzem domieszkowany antymonem
Długość	$125 - 135\ \mu\text{m}$
Szerokość	$40 - 42\ \mu\text{m}$

Do badań topografii techniką AFM próbki monowarstw, wielowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu, mieszanin jak i na przemian naniesionych warstw ciekłego kryształu

z barwnikiem perylenowym nanoszono na podłoża krzemu. Krzem typu p o orientacji krystalograficznej (100), domieszkowany borem o oporności właściwej około $0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ o wymiarze $17 \times 17 \text{ mm}$, jednostronnie polerowany. Przed naniesieniem mono- i wielowarstw podłoża były oczyszczone metodą RCA. Monowarstwy nanoszono na krzem techniką LS zgodnie z wcześniej opracowaną i zastosowaną procedurą, która została zastosowana przy osadzaniu warstw na podłożu kwarcowym. Po naniesieniu monowarstwy próbki zostały każdorazowo suszone w eksykatorze.

Analizy uzyskanych obrazów dokonano przy pomocy programu Gwyddion.



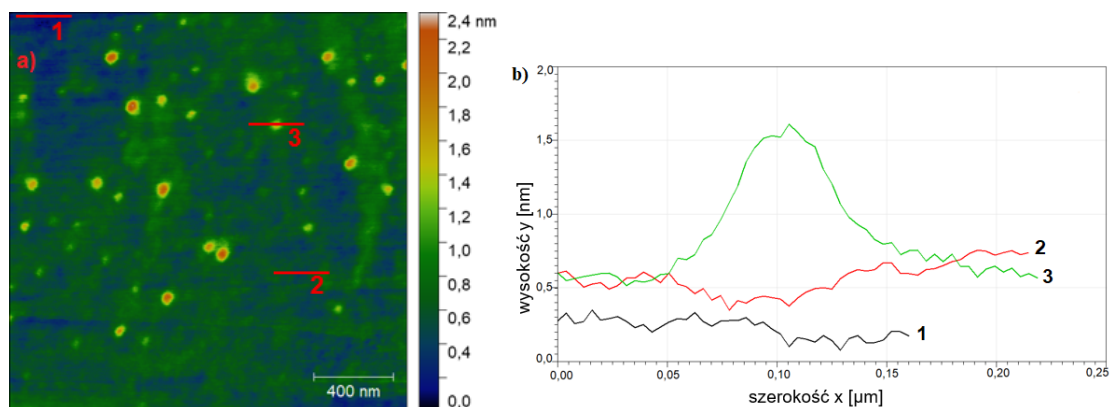
Rysunek 3.38: Obraz AFM tekstury podłoża krzemowego oczyszczonego acetonem - a) oraz oczyszczonego metodą RCA - b). Rozmiar skanu $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

W celu uzyskania najwyższej jakości badanych próbek dokonano porównania dwóch podłoży krzemowych: jednego oczyszczonego metodą RCA oraz drugiego po czyszczeniu jedynie acetonem. Testowano określenia, w jakim stopniu przygotowania podłoża wpływa na zanieczyszczenia na powierzchni krzemu. Obserwacje topografii obu powierzchni pozwoliły ocenić skuteczność metody RCA jako procedury, która zapewnia uzyskanie wyższej czystości i jednorodności powierzchni, co przyczynia się do poprawy jakości oraz spójności osadzanych warstw. Wartość chropowatości powierzchni krzemu po obu sposobach przygotowania podłoża była praktycznie identyczna i zgodna z danymi literaturowymi [141].

Analiza tekstur mono- i wielowarstw DS4 za pomocą mikroskopu sił atomowych dotyczyła wszystkich typów naniesionych warstw. Bardzo istotne było określenie pokrycia podłoża krzemowego przez molekuły DS4 naniesione techniką LS dla bardzo niskich ciśnień powierzchniowych π . Wcześniej stosowane techniki charakteryzacji wskazywały, że dla monowarstw LS naniesionych przy $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$ sztywny rdzeń molekuł DS4 leży płasko na powierzchni podłoża. Skanowanie próbek tak naniesionych monowarstw nastręcza dużo trudności. Fizysorpcja cząsteczek DS4 do powierzchni krzemu jest na tyle słaba, że stosowane ostrza i dobrane parametry pracy w trybie przerywanego kontaktu

AFM powodowały przesuwania się cząsteczek po powierzchni pod wpływem sił oddziaływania z mikrobeltką.

Z tego powodu niemożliwa była analiza ilościowa tak naniesionych monowarstw. Na Rys. 3.39 a) przedstawiono obraz tekstury monowarstwy DS4 osadzonej przy ciśnieniu powierzchniowym monowarstwy Langmuira $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$ oraz profilu wysokościowego (Rys. 3.39 b)) dla przekrojów zaznaczonych na Rys. 3.39 a).



Rysunek 3.39: Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 2, 4 nm - a).

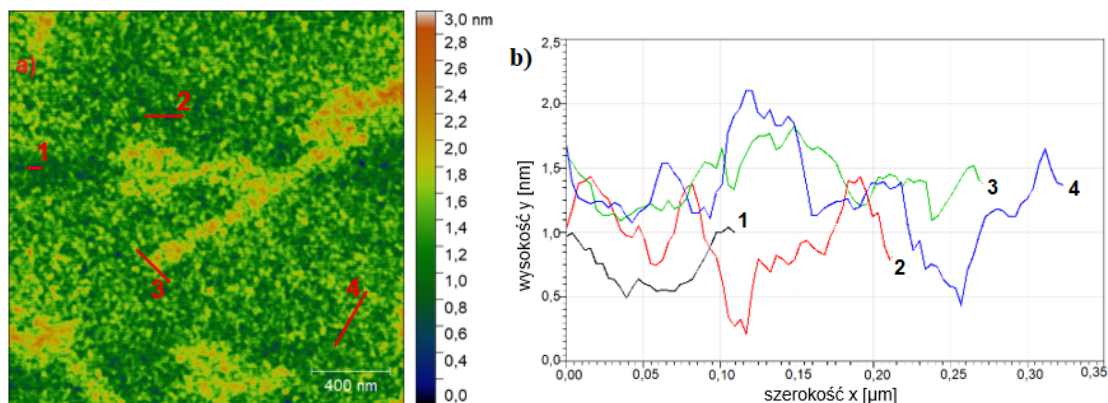
Wysokość profili dla monowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Obraz tekstury przedstawiony na Rys. 3.39 a) jest jednym z nielicznych jakie udało się zarejestrować, a zatem nie jest reprezentatywny i nie pozwala na wyciąganie ogólnych wniosków na temat monowarstw DS4 naniesionych dla tak niskich ciśnień powierzchniowych. Jakościowa ocena obrazów AFM pozwala na stwierdzenie, że większość molekuł DS4 zostały przeniesione na krzem z powierzchni wody tak, że rdzenie molekuł leżą płasko na podłożu krzemowym.

Na podstawie Rys. 3.39 a) oraz 3.39 b) rozróżnić można występowanie trzech charakterystycznych obszarów. Powierzchnia podłoża krzemowego nie jest pokryta jednolitą warstwą materiału. Wysokość obszaru 1 (zaznaczonego kolorem granatowym) - ok. 0,3 nm, (stanowiącą 17%) może wskazywać na czyste podłoże krzemowe. Natomiast wysokość obszaru 2 (odpowiadającego kolorowi zielonemu) ok. 0,6 nm przeważa na całym obszarze skanowania. Wartość wysokości nie jest zbyt duża, co sugerowałoby, że przy tak niskiej wartości ciśnienia powierzchniowego ($\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$) molekuły dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 zaczynają się dopiero organizować w fazie ciekłej rozprężonej. Układ znajduje się we wczesnym etapie formowania się monowarstwy, a molekuły mają niewielką swobodę ruchu, co umożliwia zmiany pokrycia powierzchni wynikające z procesu suszenia w podwyższonej temperaturze w eksykatorze. Obszar 3 (odpowiadający

kolorowi czerwono – żółtemu) o wysokości ok. 1,5 nm wskazuje, że już przy bardzo niskich wartościach ciśnienia powierzchniowego DS4 wykazuje tendencje do tworzenia domen kolumnowych.

Dokładniejszą analizę wszystkich rodzajów monowarstw i wielowarstw DS4 i DS4 z barwnikiem C7 przeprowadzono dla warstw nanoszonych przy wyższym ciśnieniu powierzchniowym.



Rysunek 3.40: Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \text{ } \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 3,0 nm - a).

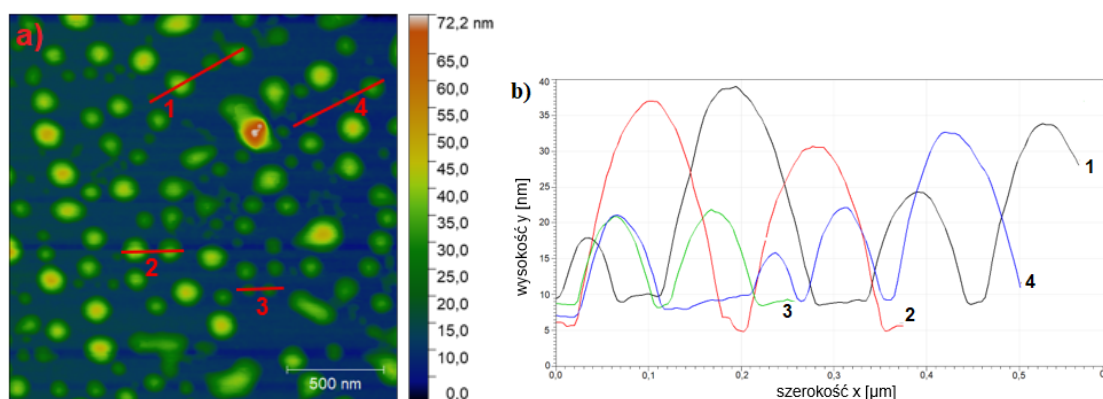
Wysokość profili dla monowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Monowarstwa dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 została przeniesiona na podłoże krzemowe przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Na obrazie topografii (Rys. 3.40 a)) widoczne są niejednorodności powierzchni. Charakteryzacja monowarstw Langmuira i warstw LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 przeprowadzona we wcześniejszych rozdziałach wykazała, że w warstwach Langmuira i LS sprężonych do ciśnienia powierzchniowego $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ występują agregaty DS4. Wysokość warstwy określono na podstawie profil wysokościowych, a charakterystyczne dane zebrano w Tabeli 3.19.

Tabela 3.19: Zestawienie wartości wysokości obrazu wybranych profili dla obrazu AFM monowarstwy DS4.

Numer profilu	Wysokość / nm
1	0,5
2	1,3
3	1,8
4	2,2

Obraz przedstawiony na Rys. 3.40 a) wykazuje, że molekuly DS4 pokrywają niemal całkowicie powierzchnię podłoża krzemowego, jednak z widocznymi nierównościami. Przedstawiona tekstura jest reprezentatywna dla innych miejsc naniesionej warstwy. Profil wysokościowy nr 1 przebiegający przez granatowe obszary wskazuje, że jest to czyste podłoże krzemu (nie jest pokryte warstwą DS4). Parametr chropowatości RSM (*Surface Roughness Measurement* - pomiar chropowatości powierzchni) wynosi 0,14 nm. To wartość literaturowa odpowiadająca czystej powierzchni krzemu. Analiza wysokościowa powierzchni przedstawionej na Rys. 3.40 a) wykazuje, że powierzchnia czystego podłoża krzemowego stanowi 20%. Wysokość sąsiadujących obszarów zielonych wynosi ok. 1,3 nm. Profile nr 3 i 4 przedstawiają dominujące obszary o wysokościach mieszczących się w przedziale od 1,8 nm do 2,2 nm (zielonych), na których występują także wyższe struktury widoczne jako żółte obszary. Powierzchnia obszarów o wysokościach od 0,6 nm do 1,3 nm (zielonych) stanowi 25% powierzchni obrazu z Rys. 3.40 a). Profil nr 3 przebiega przez rzadziej występujące, wyżej położone obszary oznaczone kolorem pomarańczowym. Powierzchnia obszarów o wysokościach od 1,8 nm do 3,0 nm (pomarańczowych) stanowi 40%.



Rysunek 3.41: Obraz z AFM wysokości wielowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \text{ } \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 72,2 nm - a).

Wysokość profili dla wielowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

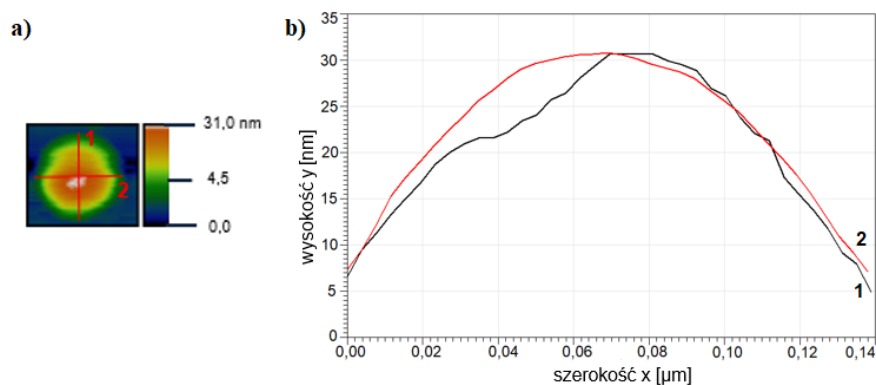
Na Rys. 3.41 a) przedstawiono topografię trzykrotnie naniesionej monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonych przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Dla trójwarstwy DS4 zauważalne jest 100% pokrycie powierzchni podłoża. Na obrazach topografii widoczne są struktury o zróżnicowanej wysokości, co wskazuje na pojawianie się form zagregowanych DS4. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że obraz AFM ujawnia tworzenia się struktur kolumnowych, które są charakterystyczne dla tego rodzaju materiału. Pomiary topografii za pomocą mikroskopu sił atomowych prowadzone w tempe-

raturze pokojowej w warunkach laboratoryjnych bez zastosowania ultra wysokiej próżni i temperatury ciekłego helu nie pozwalają na jednoznaczne określenie orientacji molekuł. Nie da się rozstrzygnąć czy cząsteczki leżą płasko na powierzchni krzemu czy sztywne rdzenie molekuł są nachylone w stosunku do płaszczyzny podłoża. Jednakże w oparciu o uzyskane obrazy BAM, można wnioskować, że mamy do czynienia z molekułami DS4, których sztywne rdzenie leżą płasko na powierzchni wody. Między formami o zwiększonej wysokości (zielone obszary, Rys. 3.41 a)) rejestruje się równomiernie rozmieszczone, jednorodne powierzchnie warstw DS4 o wysokości około 10 nm. Na Rys. 3.41 b) przedstawione są profile wysokościowe trójwarstwy DS4 czterech zaznaczonych na Rys. 3.41 a) przekrojów. Dane zebrano w Tabeli 3.20.

Tabela 3.20: Zestawienie wartości wysokości obrazu wybranych profili dla obrazu AFM wielowarstwy DS4.

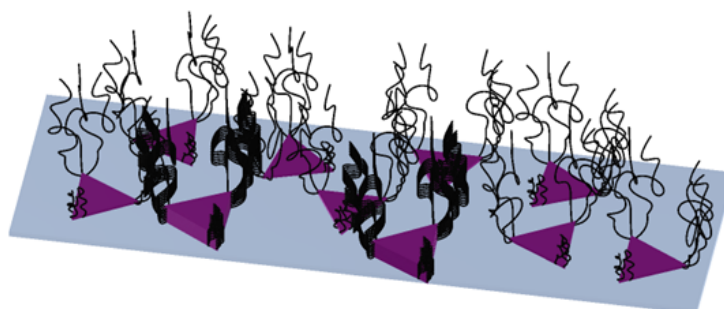
Numer profilu	Wysokość / nm
1	19,5
2	29,2
3	14,0
4	12,9

Na Rys. 3.42 przedstawiono przekrój jednej ze wysokich struktur widocznych na Rys. 3.41 a) (profil 2). Wysokość i kształt profilu wskazuje na regularne struktury o przekroju kołowym. Obrazu nie korygowano ze względu na kształt ostrza, zatem pomiar średnicy nie odzwierciedla średnicy obserwowanej struktury. Jedynie pomiar wysokości jest równy rzeczywistej wartości. Wszystkie struktury widoczne na Rys. 3.41 a) mają podobny kształt co sugeruje, że molekuły DS4 tworzą agregaty kolumnowe stojące pionowo na powierzchni podłoża krzemowego.

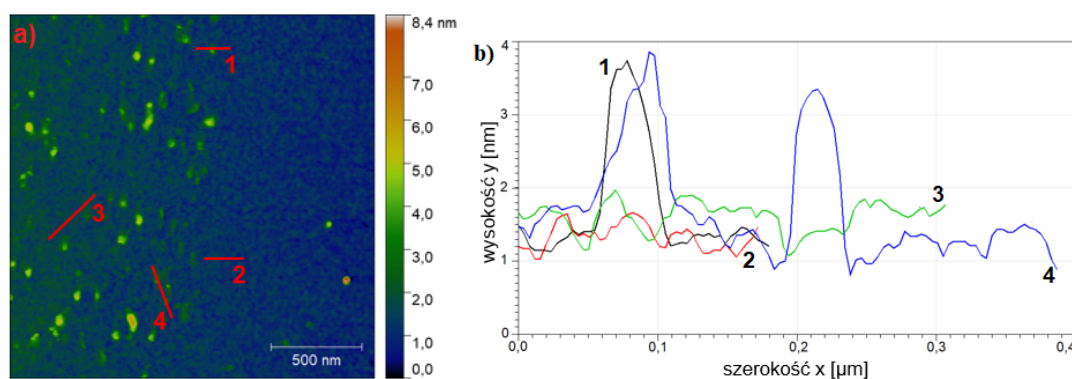


Rysunek 3.42: Wyodrębnienie obrazu form kolumnowych (profil 2, Rys. 3.41 a)) DS4 dyskotycznego ciekłego kryształu w wielowarstwie wraz z wykresem ich profilu wysokościowego.

Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych można zaproponować model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w wielowarstwach uzyskanych przy pomocy metody LS. Schemat poglądowy przedstawiono na Rys. 3.43.



Rysunek 3.43: Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w wielowarstwie.



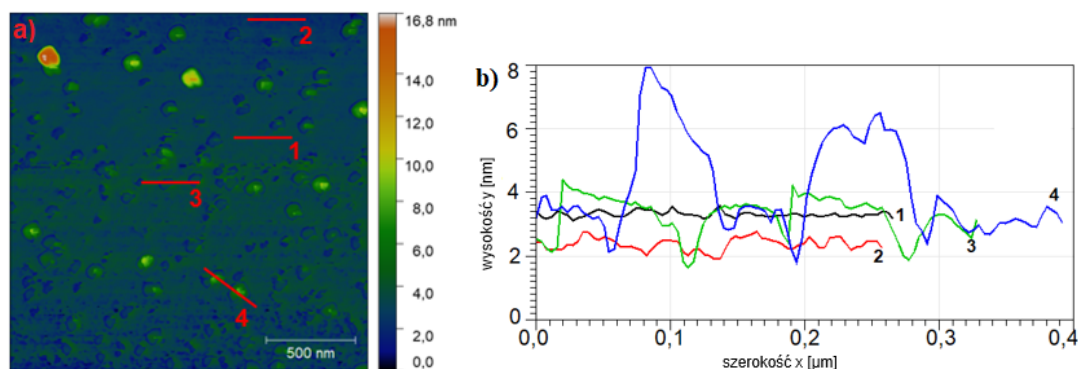
Rysunek 3.44: Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 8,4 nm - a).

Wysokość profili dla monowarstwy C7 osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Tabela 3.21: Zestawienie wartości wysokości wybranych profili dla monowarstwy C7.

Numer profilu	Wysokość / nm
1	2,5
2	0,3
3	0,5
4	2,3

Rysunek 3.44 przedstawia obraz topografii monowarstwy barwnika perylenowego C7 osadzonego na podłożu krzemowym przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Na zarejestrowanym obrazie można wyróżnić trzy charakterystyczne obszary. Pierwszy z nich to profile nr 2 i 3 (kolor zielonożółty), które pokrywają całkowicie powierzchnię. Wartości ich wysokości wskazują na dużą jednorodność. Natomiast wysokości profili nr 1 i 4 sugerują, że na tle stosunkowo jednorodnej warstwy występują struktury o większej wysokości o nieregularnych kształtach.



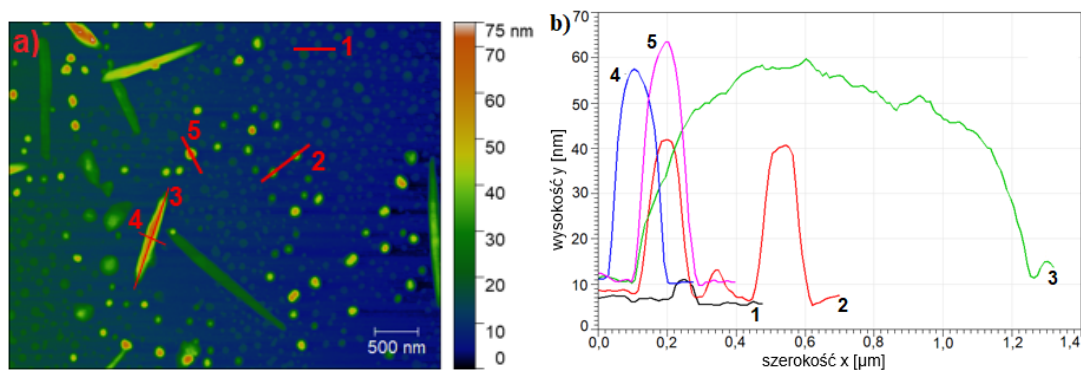
Rysunek 3.45: Obraz z AFM wysokości wielowarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 16,8 nm - a).

Wysokość profili dla wielowarstwy C7 osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Rys. 3.45 a) przedstawia topografię wielowarstwy barwnika perylenowego C7, a Rys. 3.45 b) przedstawia profile wysokościowe zaznaczone na Rys.3.45 a). Powierzchnia podłoża pokryta jest całkowicie, ale w sposób niejednorodny. Wyróżnić można 3 charakterystyczne obszary w analizowanej warstwie. Pierwszy z nich (profile nr 1 i 2) osiąga wysokość do 3,6 nm (stanowiąc 6% pokrytej powierzchni), charakteryzując się jednorodnym profilem wysokościowym, wskazując na obecność cienkiej warstwy. Drugi obszar (profil nr 3) o wartości do 4,0 nm wskazuje na niejednorodne osadzenie molekuł. Obecność lokalnych wzrostów wartości wysokości świadczy o tym, że osadzone warstwy molekularne są nierównomiernie, tworząc fragmenty o zróżnicowanej grubości, co sugeruje na obecność zagregowanych form C7. Trzeci obszar, występujący sporadycznie (profil nr 4), charakteryzuje się wyraźnym wzrostem wysokości, świadczącym o największym nagromadzeniu cząsteczek zagregowanego C7. Podobne struktury rozmieszczone są w obrębie całej badanej powierzchni, a ich kształty są zróżnicowane. Nie zaobserwowano obszarów, które można przypisać formom krystalicznym barwnika. Charakterystyczne dane wysokości poszczególnych obszarów zestawiono w Tabeli 3.22.

Tabela 3.22: Zestawienie wartości wysokości wybranych profili dla wielowarstwy C7.

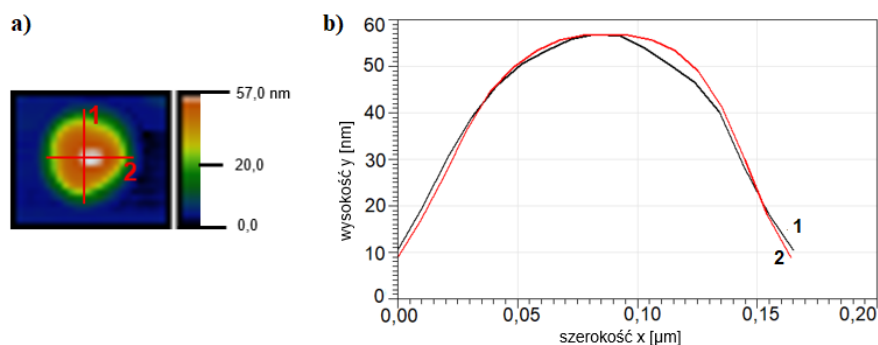
Numer profilu	Wysokość / nm
1	3,6
2	2,4
3	4,0
4	8,0



Rysunek 3.46: Obraz z AFM wysokości trójwarstwy LS mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 75 nm - a).

Wysokość profili dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

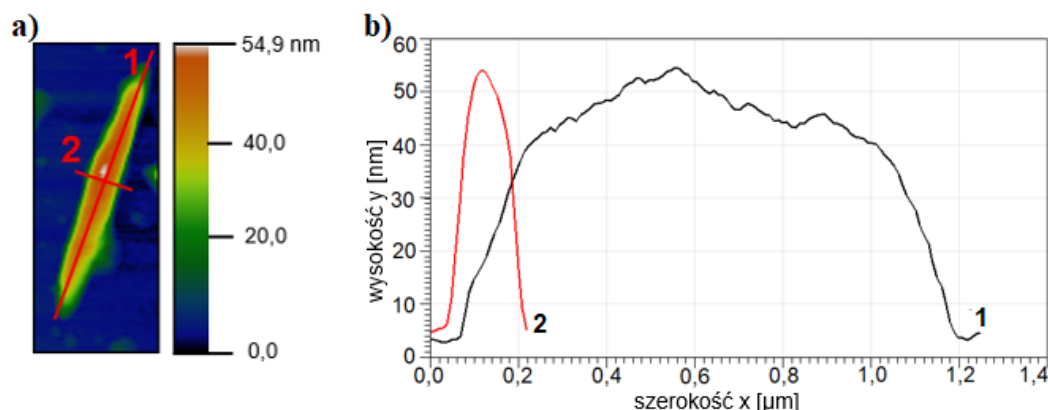
Rys. 3.47 a) przedstawia wyodrębniony obraz wysokości profilu nr 5 (Rys. 3.46) dyskotycznego ciekłego kryształu w mieszaninie C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$.



Rysunek 3.47: Wyodrębniony obraz profilu nr 5 dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - a).

Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profilu nr 5 DS4 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - b).

Rys. 3.48 a) przedstawia wyodrębniony obraz wysokości profili nr 3 i 4 (Rys. 3.46 a)) barwnika perylenowego w mieszaninie C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$.



Rysunek 3.48: Wyodrębniony obraz profilu nr 3 i 4 (Rys.3.46 a)) barwnika perylenowego C7 trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - a).

Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profilu nr 3 i 4 (Rys. 3.46 a)) C7 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - b).

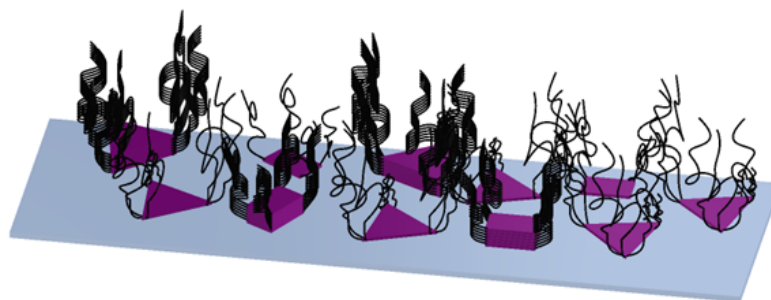
Rys. 3.46 a) przedstawia topografię wielowarstwy mieszaniny C7+DS4 w udziale ułamka molowego barwnika perylenowego C7 $MF_{C7} = 0,4$ osadzoną przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Widoczne są obszary o wydłużonych kształtach, które można przypisać formom krystalicznym barwnika C7, charakterystycznym dla cząsteczek pochodnych perylenu. Krystality i agregaty C7 są odpowiedzialne za większą wartość modułu ściśliwości monowarstw mieszanin barwnika C7 z dyskotycznym ciekłym kryształem DS4 w stosunku do monowarstwy czystych substancji (Rys. 3.16). Nieregularne rozmieszczenie domen oraz obecność krystalitów świadczą o częściowej separacji faz (wskazując na ograniczoną mieszalność składników mieszaniny, przy jednoczesnym zachowaniu przez każdy z materiałów swojej charakterystycznej struktury), co postulowano na podstawie analizy powierzchni nadmiarowych (Rys. 3.17). Widoczne na obrazie topografii wysokości (Rys. 3.46 a)) AFM zielonożółte obszary o regularnych kształtach i średnicach, po analizie przekrojów wysokościowych pojedynczych domen (Rys. 3.47), można przypisać kolumnowej formie DS4. Między uformowanymi kolumnami osadzona jest równomierna warstwa materiału o wysokości 8 nm. W obrębie badanej próbki różnią się one jedynie rozmiarami i wysokościami, zachowując jednak powtarzalną, ale nieregularną strukturę. Obserwowane wzrosty form kolumnowych DS4 - zarówno w mieszaninie (Rys. 3.46 a)), jak i w odniesieniu do wielowarstwy DS4 osadzonej na podłożu (Rys. 3.41 a)) - wykazują regularność w obrębie kształtu i charakterystyczny układ. Obecne w mieszaninie podłużne formy, po analizie ich profilu wysokościowego i średnicy

(przekrój nr 3 i 4, Rys. 3.48 a)), można przypisać krystalicznej postaci barwnika C7. Ich występowanie jedynie w obecności DS4 sugeruje, że ta forma zagregowanego perylenu C7 pojawia się dopiero w wyniku oddziaływań pomiędzy składnikami w mieszaninie. W Tabeli 3.23 zebrano charakterystyczne dane liczbowe.

Tabela 3.23: Zestawienie wartości wysokości oraz szerokości wybranych profili dla mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$.

Numer profilu	Wysokość / nm	Szerokość / nm
1	10,0	—
2	42,0	—
3	60,0	1,0
4	57,0	131,3
5	64,0	profil 1 - 134,2 profil 2 - 132,5

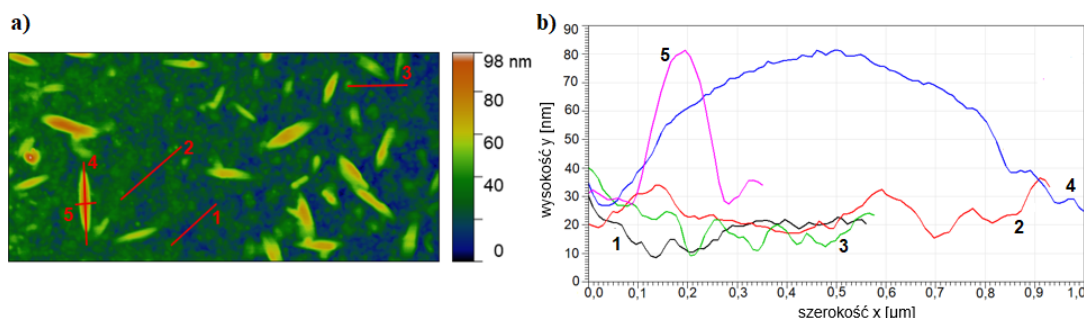
Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych można zaproponować model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 oraz pochodnej barwnika perylenowego C7 dla mieszaniny w C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ wielowarstw uzyskanych przy pomocy metody LS. Schemat poglądowy przedstawiono na Rys. 3.49.



Rysunek 3.49: Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 i barwnika perylenowego C7 w mieszaninie C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$.

Rys. 3.50 a) przedstawia obraz AFM zarejestrowany dla naprzemiennie osadzonych związków DS4 i C7. Osadzanie kolejnych monowarstw w taki sposób uwidacznia wydłużone domeny, wcześniej przypisywane agregatom C7 oraz okrągłe domeny DS4 - na podstawie analizy obrazów AFM dla czystych warstw LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 (Rys. 3.42, 3.47) oraz barwnika C7 (Rys. 3.48 i 3.48). Obecność licznych wydłużonych domen widocznych na Rys. 19 wynika z faktu, że warstwą wierzchnią jest

monowarstw C7. Na podstawie analizy profili wysokościowych przedstawionych na Rysunku 19 można w sposób ilościowy opisać poszczególne formy. Dane zostały zestawione w Tabeli 3.24.



Rysunek 3.50: Obraz z AFM wysokości naprzemiennie osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$.

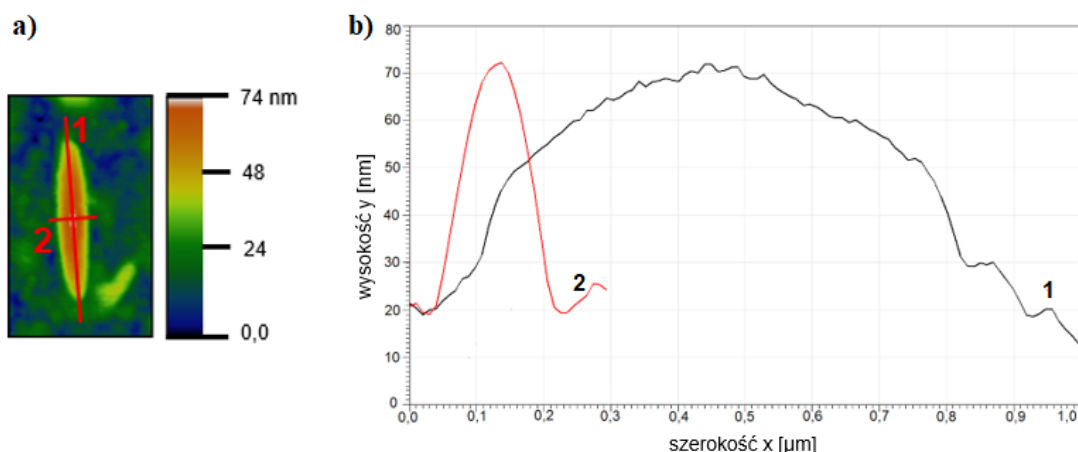
Rozmiar skanu $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 75 nm - a).

Wysokość profili naprzemiennie osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Tabela 3.24: Zestawienie wartości wysokości oraz szerokości obrazu wybranych profili dla naprzemianlegle osadzonych DS4/C7/DS4/C7.

Numer profilu	Wysokość / nm	Szerokość / nm
1	20,0	—
2	30,0	—
3	20,0	—
4	84,0	726,0
5	82,0	123,9

Obszar zaznaczony kolorem granatowym, na podstawie wartości parametru chropowatości powierzchni ($RMS = 0,8 \text{ nm}$), wskazuje na obecność warstwy molekularnej, a nie czystego podłoża krzemowego. Sugeruje to, że obszar pokryty jest cienką, równomierną warstwą molekuł, o niewielkiej gęstości. Profil nr 1 przedstawia wysokość form molekularnych (kolor zielony) położonych na warstwie granatowej. Względna wysokość tych obszarów to średnio 10 nm. Profile nr 3 i 4 (Rys. 3.50 a)) ukazują wysokości wydłużonych żółtych domen, które zostały przypisane silnie zagregowanym lub krystalicznym formom barwnika C7. Ich wysokości są zgodne z tymi prezentowanymi na Rys. 3.48 a).



Rysunek 3.51: Powiększony wyodrębniony obraz profili nr 4 i 5 (3.50 a)) barwnika perylenowego czterowarstwy naprzemianlegle osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS - a). Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profili nr 4 i 5 naprzemianlegle osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS osadzonych przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).

Analiza obrazów AFM czterowarstw DS4/C7/DS4/C7 i ich przekrojów wysokościowych jest trudna z powodu złożoności naprzemiennie naniesionych warstw. W takich układach molekularnych ilość możliwych form molekularnych jest bardzo duża. Pomimo tego uzyskane obrazy tekstur są stosunkowo regularne, lecz jednoznaczne przypisanie poszczególnych struktur do konkretnej warstwy molekularnej jest trudne.

Podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań dyskotycznych ciekłych kryształów posiadających paramagnetyczny rdzeń, związku, który tych właściwości nie posiada. Celem prowadzonych badań była charakteryzacja badanych dyskotycznych ciekłych kryształów i określenie ich zdolności do tworzenia uporządkowanych warstw monomolekularnych na granicy faz powietrze-woda i możliwości przenoszenia ich na podłoża stałe. Analizowano również zdolności badanych związków dyskotycznych do tworzenia regularnych wielowarstw molekularnych na powierzchni kwarcu i krzemu. W pracy był użyty dyskotyczny barwnik fluoryzujący – pochodna perylenu, który posiada fazy ciekłokrystaliczne powyżej pokojowej temperatury i wykazuje tendencje do tworzenia faz kolumnowych. Barwnik ten umożliwił przeprowadzenie badań nad strukturą oraz organizacją wielowarstw z osadzonych naprzemiennie monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu i barwnika perylenowego, a także mieszanin dwuskładnikowych o kontrolowanym stosunku molowym składników.

Na wstępie badań określono stężenia badanych związków w dichlorometanie dla dobrania roztworu monomerowego wykorzystywanego do nanoszenia na granicę faz powietrze-woda i sprężania warstw Langmuira. W pierwszym etapie scharakteryzowano przejścia fazowe podczas sprężania na podstawie rejestrowanych izoterm $\pi - A$ oraz $\Delta V - A$ (zależność ciśnienia powierzchniowego oraz potencjału powierzchniowego od powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę). Na podstawie zarejestrowanych izoterm warstw Langmuira wyznaczono współczynnik kompresowalności. Zebrane dane umożliwiły określenie, przy jakich wartościach ciśnienia powierzchniowego będą osadzane mono- i wielowarstwy na podłoża stałe. Istotnymi przesłankami były obserwacje morfologii warstw Langmuira za pomocą mikroskopu kąta Brewstera, który umożliwia obrazowanie zmian tekstur warstwy w trakcie ich sprężania, co jest kluczowe w określeniu organizacji molekularnej i pomocne w identyfikacji przejść fazowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto wnioski:

- Ciekły kryształ DS4 wykazuje przejście fazowe I rodzaju z fazy ciekłej rozproszonej do ciekłej skondensowanej. Monowarstwę DS4 można sprężyć do wyższego ciśnienia powierzchniowego niż DS3, a moduł kompresowalności jest większy. Ciekły kryształ DS3 wykazuje przejście fazowe II między fazami ciekłymi.
- DS4 cechuje się ciągłym wzrostem potencjału powierzchniowego już w obrębie fazy gazowej, wskazując na płaskie ułożenie rdzenia cząsteczek na powierzchni wody. Natomiast przy sprężaniu DS3 rejestruje się chaotyczne zmiany potencjału, wskazując na większe fluktuacje gęstości oraz mniejszą stabilność organizacji dla początkowego etapu kompresji filmu.
- Wzrost ciśnienia powierzchniowego dla DS3 rozpoczyna się przy powierzchni ok. $4,0 \text{ nm}^2$ przypadającej na pojedynczą molekułę, natomiast dla DS4 przy ok. $2,5 \text{ nm}^2$ wskazuje na efektywne upakowanie oraz, że cząsteczki DS4 leżą płasko na powierzchni wody, a ich boczne łańcuchy alkilowe ustawiają się prostopadle do tej powierzchni. Od początku sprężania, aż do wzrostu ciśnienia cząsteczki są w fazie gazowej. Dalsze sprężanie warstw prowadzi do szybkiego wzrostu ciśnienia powierzchniowego obu ciekłych kryształów, a zmiana nachyleń izoterm świadczy o kolejnych przejściach fazowych.
- Obserwacje BAM wykazały różnice w teksturach monowarstw. W fazie gazowej DS3 tworzy nieregularne homogeniczne domeny, które w trakcie sprężania zaczynają kolidować ze sobą, co prowadzi do szybkiego wzrostu ciśnienia. W fazach ciekłych uwidaczniają się różne struktury molekularne świadczące o powstawaniu agregatów. W przypadku DS4 na początku sprężania następuje przejście od piany dwuwymiarowej do jednorodnej, homogenicznej tekstury, bez widocznych defektów już przy niskich wartościach ciśnień powierzchniowych. Dla wyższych wartości ciśnień powierzchniowych, podobnie jak dla DS3 widoczne są jasne domeny o różnej jasności i kształcie, co świadczy o dużej tendencji DS4 do agregacji.
- Na podstawie powyższych danych wybrano ciśnienie, przy którym osadzano monowarstwy na podłoża stałe. Warstwy osadzano przy ciśnieniu powierzchniowym $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$ i $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$, przy których rdzenie molekuł leżą płasko na powierzchni wody.

Analogiczne badania przeprowadzono dla ciekłego kryształu o rdzeniu nieposiadającym właściwości paramagnetycznych HAT6 oraz dla pochodnej barwnika perylenowego C7. Na podstawie przeprowadzonych badań wywnioskowano, że:

- Wzrost ciśnienia powierzchniowego podczas sprężania HAT6 następuje przy powierzchni $1,05 \text{ nm}^2$, wskazując na płaskie ułożenie molekuł na powierzchni wody, łańcuchami alkilowymi skierowanymi ku górze. Izoterma zmienia nachylenie przy wartości ciśnienia $\pi = 30 \text{ mNm}^{-1}$, a jej kształt wskazywałby na przejście fazowe II rodzaju.
- Niskie wartości modułu kompresowalności sugerują na luźne upakowanie molekuł oraz słabe oddziaływania międzycząsteczkowe.
- Przebieg izotermy $\Delta V - A$ wskazuje, że w fazie gazowej cząsteczki są częściowo zorientowane. Dalsze sprężanie monowarstwy nie prowadzi do znaczących zmian ΔV , zatem monowarstwa jest stabilna oraz jednorodna. Liniowy wzrost ΔV podczas dalszego sprężania wskazuje, że monowarstwa charakteryzuje się większym uporządkowaniem i upakowaniem molekularnym.
- Zarejestrowane obrazy tekstur za pomocą BAM w początkowej fazie sprężania (w fazie gazowej) uwidaczniają homogeniczne domeny, potwierdzając równomierne i płaskie ułożenie cząsteczek HAT6 na powierzchni wody.
- Wzrost ciśnienia ($\pi = 4 \text{ mNm}^{-1}$) prowadzi do pojawiania się na rejestrowanych obrazach niejednorodności jasności, które prawdopodobnie są zagęszczeniem monowarstwy i formowaniem się agregatów.

Dla barwnika dyskotycznego C7 w mieszaninie z DS4 stwierdzono, że:

- Kształt izoterm $\pi - A$ dla mieszanin C7+DS4 dla różnych ułamków molowych C7 wykazuje, że wartość powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się stężenia C7, świadcząc o zmianach oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszaninie dwuskładnikowej.
- Wyznaczona wartość powierzchni nadmiarowej A_E dla mieszanin C7+DS4 świadczy o odpychających oddziaływaniach między molekułami oraz niepełnej mieszalności, wskazując na częściową separację faz w obrębie tworzonej warstwy.
- Wzrost udziału C7 w mieszaninie wpływa na stabilizację warstwy, uzyskanie zwartej organizacji, co jest możliwe dzięki oddziaływaniu $\pi - \pi$.

Następnym etapem badań, po charakteryzacji warstw Langmuira badanych związków i ustaleniu ciśnienia powierzchniowego był transfer na podłoże stałe z wykorzystaniem metody Langmuira-Schaefera. Mono- i wielowarstwy osadzono na podłożu kwarcowym oraz krzemowym, przy niskich wartościach ciśnienia powierzchniowego, które pozwoliły zachować strukturę warstw na powierzchni subfazy. W ten sposób wytworzono monowarstwy, wielowarstwy dyskotycznych ciekłych kryształów, pochodnej barwnika perylenowego, mieszanin o udziale ułamka molowego C7 oraz układu składającego się z naprzemiennych monowarstw DS4 i C7.

W oparciu o uzyskane wyniki można wywnioskować:

- Osadzanie badanych związków metodą Langmuira-Blodgett było nieskuteczne. Warstwy wykazywały niski stopień pokrycia podłoża. Natomiast technika Langmuira-Schaefera pozwalała zachować organizację molekularną warstw Langmuira po przeniesieniu na podłoże stałe.
- Widma absorpcji wielowarstw DS4 osadzonych na podłożu kwarcowym wykazują:
 - poszerzenie w porównaniu do widma absorpcji w roztworze,
 - liniowy wzrost absorbancji wraz ze wzrostem liczby osadzonych warstw, wskazując na kontrolowane i powtarzalne osadzanie warstw,
 - dla warstw DS4 osadzanych przy wyższych wartościach ciśnień $\pi = 6 \text{ mNm}^{-1}$ i $\pi = 8 \text{ mNm}^{-1}$ widoczne są przesunięcia widm w stronę krótkofalową oraz zmiany kształtu pasm, potwierdzając formowanie się agregatów typu H zgodnie z teorią Kashy,
 - obecność agregatów typu J wskazują na złożoną strukturę agregatów skompresowanych warstw DS4.
- Po osadzeniu monowarstw i wielowarstw barwnika C7 i zarejestrowaniu widm absorpcji widoczne są przesunięcia pasma maksimum w kierunku dłuższych fal oraz zmieniają się proporcje maksimów, wskazując na formowanie agregatów typu J.
- Dla warstw LS mieszanin dwuskładnikowych C7+DS4 o ułamku molowym $MF = 0,4$ zarejestrowane widmo absorpcji w znacznej mierze odpowiada formie monomerycznej C7. Potwierdza to jego przydatność w formie fluorescencyjnej sondy molekularnej w mieszaninach z DS4.
- Układ DS4/C7/DS4/C7 powstający na skutek nanoszenia kolejnych warstw LS wykazuje, że warstwy C7 skutecznie osadzają się na warstwie DS4 z zachowaniem

charakterystycznego pasma absorpcji. Naniesienie kolejnych warstw skutkuje wzrostem wartości absorpcji w zakresie UV. Z kolei pasmo absorpcji C7 nie ulega przesunięciu, co pozwala przypuszczać, że molekuly C7 nie ulegają reorganizacji na kolejnych warstwach DS4. Rejestrowane widma absorpcji mono- i wielowarstw są silnie zaszumowane przez szumy aparaturowe, stąd dokładna, ilościowa analiza widm nie jest możliwa. Ocena agregacji DS4 i C7 jest utrudniona.

- Widmo absorpcji HAT6 w roztworze oraz w monowarstwie LS zachowuje ten sam kształt, potwierdzając tym samym brak agregacji cząsteczek i zachowanie formy monomerycznej.

Celem dokonania bardziej pełnego opisu organizacji molekularnej warstw wykonano analizę fluorescencyjną: zarejestrowano widmo emisji, wzbudzenia oraz obrazowanie metodą mikroskopii konfokalnej. Określając stopień hydrofilowości warstw przeprowadzono pomiary kąta zwilżania mono- i wielowarstw. Na ich podstawie można wywnioskować:

- Widmo wzbudzenia monowarstwy C7 rejestrowane dla $\lambda_{em} = 575$ nm jest porównywalne z widmem absorpcji dla C7 w dichlorometanie przy niskich stężeniach. Nie zarejestrowano widm wzbudzenia dla λ_{em} odpowiadającym agregatom J C7.
- Dla widma emisji warstw dwuskładnikowych C7+DS4 o $MF = 0,4$ obserwujemy przesunięcie ku dłuższym długościom fal, wskazując na obecność agregatów typu J.
- Z kolei uzyskane próbki na skutek naniesienia naprzemiennych warstw DS4 i C7 charakteryzują się mniejszym przesunięciem Stokesa, a także zmniejszoną szerokością pasm, wskazując na niższy poziom agregacji barwnika.
- Widma fluorescencji i wzbudzenia dla monowarstwy C7, a także mieszanin C7+DS4 oraz układów osadzonych naprzemiennie warstw DS4 i C7 są podobne, co wskazywałoby, że udział obu materiałów nie zaburza i nie zakłóca ich wzajemnie.
- Obrazy fluorescencji dla monowarstwy C7 wskazują na równomierne pokrycie podłoża, z obecnymi jaśniejszymi punktami, które odpowiadają zagregowanym formom. Z kolei obraz trójwarstwy C7 przedstawia jednorodność z większym obszarem form zagregowanych.
- Dla obrazów mieszanin C7+DS4 oraz struktur naprzemiennych DS4/C7/DS4/C7 widoczne jest całkowite pokrycie podłoża przy jednoczesnym braku wyraźnej separacji faz.

- Czyste podłoże krzemowe wykazuje charakter hydrofilowy, po naniesieniu monowarstwy DS4 wartość kąta zwilżenia wskazuje, że powierzchnia staje się mniej hydrofilowa. Naniesienie trójwarstwy pozwala jednoznacznie stwierdzić, że powierzchnia wykazuje silne właściwości hydrofobowe.
- Naniesiona monowarstwa i wielowarstwa C7 wykazują niższe wartości kąta zwilżenia od czystego podłoża krzemowego.
- Dla monowarstw mieszaniny C7+DS4 oraz układu warstw naprzemiennych uzyskują wartości pośrednie, świadczące o częściowym oddziaływaniu hydrofobowym w obecności DS4, ale również posiada właściwości hydrofilowe w obecności C7.

Badania kilkoma technikami, opisanymi powyżej, umożliwiły analizę wytworzonych warstw molekularnych w skali mikrometrowej. Zastosowanie mikroskopu sił atomowych pozwala na analizę topografii powierzchni z rozdzielczością nanometrową.

Na podstawie przeprowadzonej analizy obrazów tekstur można wywnioskować, że:

- Analiza monowarstwy DS4 osadzonej na podłożu krzemowym przy wartości ciśnienia 1 mNm^{-1} jest utrudniona ze względu na słabą adhezję molekuł DS4 do podłoża, powodując przesuwanie cząsteczek przez ostrze podczas skanowania. Zarejestrowane obrazy potwierdzają, że przy bardzo niskich wartościach ciśnień molekuły DS4 tworzą uporządkowaną warstwę.
- Naniesienie DS4 przy wartości ciśnienia powierzchniowego 3 mNm^{-1} świadczy o bardziej jednolitym pokryciu podłoża krzemowego z obszarami, które odpowiadają uporządkowanym formom kolumnowym. Analiza wykazała, że obserwowane formy mają zbliżone wymiary (regularny kołowy przekrój), zatem można wnioskować, że cząsteczki DS4 wykazują skłonność do tworzenia uporządkowanych, pionowo zorientowanych struktur (agregatów kolumnowych). 100% pokrycie podłoża wskazuje na wysoką skuteczność transferu materiału metodą Langmuira-Schaefera.
- Obserwacje AFM są koherentne z wcześniejszymi danymi uzyskanymi z mikroskopii BAM oraz analizą izoterm, potwierdzając, że wraz ze wzrostem wartości ciśnienia powierzchniowego molekuły DS4 przechodzą od stanu gazowego do form uporządkowanych o wyższej organizacji molekularnej. Analiza obszarów jednorodnych pozwala przypuszczać, że to początek samoorganizacji molekuł w fazy uporządkowane dyskotycznie.
- W przypadku obrazów topografii uzyskanych po osadzeniu pochodnej barwnika perylenowego C7 obserwuje się cienką, jednorodną warstwę z lokalnie występującymi formami o nieregularnych kształtach, które wskazują na formy krystaliczne C7 rozłożone chaotycznie w monowarstwie.

- Dla monowarstw mieszaniny C7+DS4 przy $MF = 0,4$ na obrazach topografii widoczne są wydłużone formy, które przypominają krystalizaty typowe dla barwnika C7, a także kolumnowe domeny o różnej wartości wysokości, ale o regularnych kołowych przekrojach przypisane DS4. Nieregularne rozmieszczenie domen wskazuje na częściową separację faz, co potwierdza wcześniejsze rezultaty uzyskane z analizy termodynamicznej nadmiaru powierzchniowego (o dodatniej wartości). Mimo struktury dyskopodobnej obu składników mieszaniny, ich kompatybilność jest ograniczona, stąd dostrzegamy lokalne uporządkowanie każdego ze składników oraz indywidualną tendencję do agregacji w warstwach mieszaniny.
- W przypadku naprzemiennie osadzonych warstw DS4 i C7 przypisanie konkretnych struktur do warstwy jest utrudnione, ze względu na różnorodność zagregowanych form DS4 jak i barwnika C7. Barwnik perylenowy C7 ponownie wykazuje cechy krystalizacji.
- Obrazy AFM warstw naprzemiennie naniesionych wykazują regularność i powtarzalność tekstur, co można traktować jako dobrą jakość nanoszenia warstw metodą LS.

Na podstawie przeprowadzonych badań możliwa jest względnie głęboka charakterystyka organizacji molekularnej oraz morfologii uzyskanych mono- i wielowarstw dyskotycznych ciekłych kryształów wykazujących właściwości paramagnetyczne (DS3, DS4), a także ich mieszanin z barwnikiem perylenowym C7 oraz warstw osadzanych naprzemiennie. Badania przeprowadzono również dla dyskotycznego ciekłego kryształu bez paramagnetycznego rdzenia - HAT6. Z powodzeniem osadzono materiały metodą Langmuira-Schaefera (przy niskich wartościach ciśnień powierzchniowych), która zapewniła kontrolę nad orientacją cząsteczek, pozwalając na uzyskanie powtarzalności i jednorodnego pokrycia powierzchni. Zastosowana metoda pomiarowa zapewniła płaskie ułożenia rdzenia magnetycznego dyskotycznych ciekłych kryształów na powierzchni osadzanej (kwarc, krzem). Natomiast zbadanie organizacji molekuł możliwe było poprzez rejestrację izoterm Langmuira i analizę jej przebiegu (przypisaniu przejść fazowych, wyznaczenia modułu kompresowalności). Pomiar potencjału powierzchniowego pozwolił na określenie zachowania się molekuł w początkowym etapie sprężania materiału. Użycie mikroskopu kąta Brewstera stanowiło kluczową metodę oceny orientacji molekuł na powierzchni wody. Charakterystyka i analiza mono- i wielowarstw uzyskanych układów metodą Langmuira-Schaefera wykazała, że możliwe jest tworzenie uporządkowanych oraz powtarzalnych układów o dużym potencjale aplikacyjnym w elektronice molekularnej. Praca pogłębia wiedzę o organizacji dyskotycznych ciekłych kryształów w cienkich warstwach, dotychczas słabo opisanych w literaturze.

Autorka rozprawy jest współautorką następujących artykułów:

- [1] A. Szukalska, A. Szukalski, **J. Stachera**, D. Zając, E. Chrzumnicka, T. Martyński, J. Myśliwiec, *Perylene-Based Chromophore as a Versatile Dye for Light Amplification*, Materials, vol. 15, iss. 3, s. 980-1-980-17, 2022.
- [2] A. Adamow, L. Sznitko, E. Chrzumnicka, **J. Stachera**, A. Szukalski, T. Martyński, J. Myśliwiec, *The ultra-photostable and electrically modulated Stimulated Emission in perylene-based dye doped liquid crystal*, Scientific Reports, vol. 9, s. 2143-1-2143 8, 2019.
- [3] D. Stefańska, M. Suski, A. Zygmunt, **J. Stachera**, B. Furmann, *Tunable single-mode cw energy-transfer dye laser directly optically pumped by a diode laser*, Optics & Laser Technology, vol. 120, s. 105673-1-105673-7, 2019.

Bibliografia

- [1] Jákli, A., Saupe A., *One- and two- dimensional fluids. Properties of Smectic, Lamellar and Columnar Liquid Crystal*, Taylor&Francis, 2006.
- [2] Kumar, S., *Chemistry of discotic liquid crystals. From monomers to polymers*, CRC Press, Taylor&Francis, 2011.
- [3] Kumar, S., *Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects*, Chem. Soc. Rev., 35(1), 83–109, 2006.
- [4] Kumar, S., *Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals*, Liquid Crystals, 31(8), 1037–1059, 2004.
- [5] Wöhrle, T., Wurzbach, I., Kirres, J., Kostidou, A., Kapernaum, N., Litterscheidt, J., Laschat, S., *Discotic Liquid Crystals*, Chemical Reviews, 116(3), 1139–1241, 2015.
- [6] Kaafarani, B. R., *Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications*, Chemistry of Materials, 23(3), 378–396, 2011.
- [7] Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H., *Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors*, Chemical Society Reviews, 36(12), 1902, 2007.
- [8] Bushby, R. J., & Lozman, O. R., *Discotic liquid crystals 25 years on*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7(5-6), 343–354, 2002.
- [9] Gowda, A., Kumar, M., & Kumar, S., *Discotic liquid crystals derived from polycyclic aromatic cores: from the smallest benzene to the utmost graphene cores*, Liquid Crystals, 1–28, 2017.
- [10] Bushby, R. J., & Kawata, K., *Liquid crystals that affected the world: discotic liquid crystals*, Liquid Crystals, 38(11-12), 1415–1426, 2011.
- [11] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A., *Liquid crystals of disc-like molecules*, Pramana – Journal of Physics, Vol. 9, pp. 471–480, 1977.
- [12] Bushby, R. J., Lozman, O. R., *Discotic Liquid Crystals, Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 569–578, 2002.

-
- [13] Laschat, S., Baro, A., Steinke, N. et al., *Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics*, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 46, pp. 4832–4887, 2007.
- [14] Billard, J.; Destrade, C.; Gasparoux, H., *Mesomorphism in Disc-like Molecules*, J. Physique Lett., 39, L-69–L-72, 1978.
- [15] Bushby, R. J.; Lozman, O. R., *Discotic Liquid Crystals*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7, 343–354, 2002.
- [16] Sergeyev, S., Pouzet, E., Debever, O., Levin, J., Gierschner, J., Cornil, J., Gerts, Y. H., *Liquid crystalline octaalkoxycarbonyl phthalocyanines: design, synthesis, electronic structure, self-aggregation and mesomorphism*, J. Mater. Chem., 17(18), 1777–1784, 2007.
- [17] Swart, G., Fourie, E., Swarts J. C., *Octakis(dodecyl)phthalocyanines: Influence of Peripheral versus Non Peripheral Substitution on Synthetic Routes, Spectroscopy and Electrochemical Behaviour*, Molecules, 27(5), 1529, 2022.
- [18] Keum, C., Becker, D., Archer, E., Bock, H., Kitzerow, H., *Organic light-emitting diodes based on a columnar liquid-crystalline perylene emitter*, Advanced Optical Materials, 8(17), 2000414, 2020.
- [19] Gupta, R. K., Sudhakar, A. A., *Perylene Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications*, Langmuir, 35(7), 2455–2479, 2019.
- [20] Hertmanowski, R., Martyński, T., & Bauman, D., *Alignment of molecules in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of binary mixtures of 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene with a liquid crystal*, Journal of Molecular Structure, 741(1-3), 201–211, 2005.
- [21] Barón, M., *Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals*, IUPAC Recommendations 2001, Pure and Applied Chemistry, 73(5), 845–895, 2001.
- [22] Kumar, S., *Hierarchical discs*, Liquid Crystals Today, 18(1), 2–27, 2009.
- [23] Praefcke, K., *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, in: Dunmur, D. A., Fukuda, A., Luckhurst, G. R. (eds.), INSPEC, London, U.K., pp. 17–35, 2001.
- [24] Grafe, A., Janietz, D., Frese, T., Wendorff, J. H., Chem. Mater. 17, 4979–4984, 2005.
- [25] Kouwer, P. H. J., Jager, W. F., Mijs, W. J., and Picken, S. J., Macromolecules 33, 4336–4342, 2000.
-

-
- [26] Alameddine, B., Aebischer, O. F., Amrein, W., Donnio, B., Deschenaux, R., Guillon, D., Savary, C., Scanu, D., Scheidegger, O., and Jenny, T. A., *Chem. Mater.* 17, 4798–4807, 2005.
- [27] Akai, T. and Shimizu, Y., *Liq. Cryst.* 27, 437–441, 2000.
- [28] Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Hägele, C., Scalia, G., Tosoni, M., *Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics*, *Angewandte Chemie International Edition*, 46(26), 4832–4887, 2007.
- [29] Morale, F., Date, R. W., Guillon, D., Bruce, D. W., Finn, R. L., Wilson, C., Blake, A. J., Schroder, M., and Donnio, B., *Chem. Eur. J.* 9, 2484–2501, 2003.
- [30] Prasad, S. K., Rao, D. S. S., Chandrasekhar, S., and Kumar, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 396, 121–139, 2003.
- [31] Hatsusaka, K., Ohta, K., Yamamoto, I., and Shirai, H., *J. Mater. Chem.* 11, 423–433, 2001.
- [32] Finkelmann, H., *Discotic Liquid Crystals*, in: *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Wiley-VCH, pp. 677–707, 1998.
- [33] Goodby, J. W., et al., *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2B: Mesophase Structures*, Wiley-VCH, 1998.
- [34] Goodby, J. W., *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, Wiley-VCH, 1998.
- [35] Haarer, D., Adam, D., Simmerer, J., Closs, F., Funhoff, D., Häussling, L., Schuhmacher, P., *Photoconductivity in Discotic Liquid Crystals: A New Class of High-Mobility Materials. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 252(1), 155–164, 1994.
- [36] Daniel, M. F., Lettington, O. C., Small, S. M., *Thin Solid Films* 99, 61, 1983.
- [37] Martyński, T., Hertmanowski, R., Czupryński, K., Dąbrowski, R., Bauman, D., *Mater. Sci. Engng.*, C22, 105, 2002.
- [38] Modlińska, A., Inglot, K., Martyński, T., Dąbrowski, R., Jadżyn, J., Bauman, D., *Liquid Crystals*, 36(2), 197–208, 2009.
- [39] Modlińska, A., Bauman, D., *The Langmuir-Blodgett Technique as a Tool for Homeotropic Alignment of Fluorinated Liquid Crystals Mixed with Arachidic Acid*, *International Journal of Molecular Sciences*, 12(8), 4923–4945, 2011.
-

-
- [40] Martyński, T., Hertmanowski, R., Bauman, D., *Molecular organization in two-dimensional films of liquid I. Langmuir films of binary mixtures of liquid crystals with a crystalline mixtures terminal cyano group, *Liquid Crystals*, 28(3), 437–444, 2001.
- [41] Janietz, D., *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Vol. 1, 2001.
- [42] Daniel, M. F., Lettington, O. C., Small, S. M., *Thin Solid Films*, 99, 61, 1983.
- [43] Xue, J., Jung, C. S., Kim, M. W., *Phys. Rev. Lett.*, 69, 474, 1992.
- [44] de Mul, M. N. G., Mann, J. A. Jr., *Langmuir*, 11, 3292, 1995.
- [45] Bushby, R. J., Boden, N., *Responses of Discotic Liquid Crystals to Mechanical, Magnetic, and Electrical Fields*, Wiley-VCH, 1, 1-33, 2014.
- [46] Auweraer, M. V. d., Catry, C., Chi, L. F., Karthaus, O., Knoll, W., Ringsdorf, H., Sawodny, M., Urban, C., *Mono- and multilayers made from discotic liquid crystals*, *Thin Solid Films*, 210/211, 39–41, 1992.
- [47] Laschewsky, A., *Monolayers and Langmuir-Blodgett Multilayers of Discotic Liquid Crystals?*, *Angewandte Chemie International Edition*, 28(11), 1574-1577, 1989.
- [48] Bisoyi, H. K., Kumar, S., *Discotic nematic liquid crystals: science and technology*, *Chemical Society Reviews*, 39(1), 264-285, 2010.
- [49] Lee, J.H., Kim, H.S., Pate, B. D., Choi, S.M., *Magnetic alignment of discotic liquid crystals on substrates*, *Physica B: Condensed Matter*, 385-386, 798-800, 2006.
- [50] Barraud, C., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Kim, D. J., Rakshit, R., Shi, S., Matana, R., *Phthalocyanine based molecular spintronic devices*, *Dalton Transactions*, 45(42), 16694-16699, 2016.
- [51] Shoji, Y., Kobayashi, M., Kosaka, A., Haruki, R., Kumai, R., Adachi, S., Kajitani, T., Fukushima, T., *Design of discotic liquid crystal enabling complete switching along with memory of homeotropic and homogeneous alignment over a large area*, *Chemical Science*, 34, 2022.
- [52] Piechocki, C., Skoulios, A., *Sensor for gaseous compounds comprising at least one mesomorphous discotic compound*, Patent WO1997032202A1, World Intellectual Property Organization, 1997.
-

- [53] Jankowiak, A., Pocięcha, D., Szczytko, J., Monobe, H., Kaszyński, P., *Liquid crystalline radicals: discotic behavior of unsymmetrical derivatives of 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl*, J. Mater. Chem. C, 2(2), 319–324, 2014.
- [54] Champelovier, D., Teixeira, J., Conan, J.-M., Balla, N., Mugnier, L. M., Tressard, T., Malvache, A., *Image-based adaptive optics for in vivo imaging in the hippocampus*, Scientific Reports, 7(1), 2017.
- [55] De, J., M. M., A. H., Yadav, R. A. K., Gupta, S. P., Bala, I., Chawla, P., Pal, S. K., *AIE-Active Mechanoluminescent Discotic Liquid Crystals for Applications in OLEDs and Bio-Imaging*, Chemical Communications, 2020.
- [56] Goldfarb, D., Luz, Z., Zimmermann, H., *Deuterium NMR Studies of Discotic Liquid Crystals*, Israel Journal of Chemistry, 23(3), 341–352, 1983.
- [57] Szczytko, J., Turski, H., Budzowski, P., Witek, B., *Magnetic liquid crystals for molecular spintronics*, Acta Polonica, 114, 2008.
- [58] Date, R. W., Iglesias, E. F., Rowe, K. E., Elliott, J. M., Bruce, D. W., *Metallomesogens by ligand design*, Dalton Transactions, (10), 1914–1931, 2003.
- [59] Teymouri, M., *Functionalization and π -Extension of the Planar Blatter Radical* (doctoral dissertation), University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Organic and Applied Chemistry, 2024.
- [60] Jasiński, M., Szczytko, J., Pocięcha, D., Monobe, H., Kaszyński, P., *Substituent-Dependent Magnetic Behavior of Discotic Benzo[e][1,2,4]triazinyls*, Journal of the American Chemical Society, 138(30), 9421–9424, 2016.
- [61] Kapuściński, S., Gardias, A., Pocięcha, D., Jasiński, M., Szczytko, J., Kaszyński, P., *Magnetic behaviour of bent-core mesogens derived from the 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl*, Journal of Materials Chemistry C, 6(12), 3079–3088, 2018.
- [62] Kaszyński, P., Jasiński, M., Szymańska, K., Gardias, A., Szczytko, J., Pocięcha, D., Monobe, H., *Tuning Magnetic Properties of Columnar Benzo[e][1,2,4]triazin-4-yls with the Molecular Shape*, ChemPhysChem, 2019.
- [63] Bartos, P., Anand, B., Pietrzak, A., Kaszyński, P., *Functional Planar Blatter Radical through Pschorr-Type Cyclization*, Organic Letters, 2019.
- [64] Bartos, P., Young, V. G., Kaszyński, P., *Ring-Fused 1,4-Dihydro[1,2,4]triazin-4-yls through Photocyclization*, Organic Letters, 2020.

-
- [65] Kecili, R., Hussain, C. M., *Mechanism of adsorption on nanomaterials*, in: *Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques*, pp. 89–115, 2018.
- [66] Atkins, P.W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 2003.
- [67] Adamson, A.W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, 1963.
- [68] Barnes, G., Gentle, I., *Interfacial Science: An Introduction*, The University of Queensland, Oxford University Press, 2011.
- [69] Butt, H. J., Graf, K., Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [70] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Third Edition, Academic Press, an imprint of Elsevier, 2011.
- [71] Dutkiewicz, E. T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa, 1998.
- [72] Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience Publishers, New York, 1966.
- [73] Swenson, H., & Stadie, N. P., *Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review*, *Langmuir*, 35(16), 5409–5426, 2019.
- [74] Adamson, A. W., & Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, 6th ed., 1997.
- [75] Kenn, R. M., Böhm, C., Bibo, A. M., Peterson, I. R., & Möhwald, H., *Journal of Physical Chemistry*, 95, 2092–2097, 1990.
- [76] Möhwald, H., Böhm, C., Dietrich, A., & Kriestein, S., *Liquid Crystals*, 14(1), 265–273, 1993.
- [77] Chyla, A., *Warstwy Langmuira–Blodgett i ich wykorzystanie w elektronice molekularnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Monografie, Wrocław, 2004.
- [78] Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*, Interscience, New York, 1996.
- [79] Davies, J. T., & Rideal, S. E. K., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, 1963.
- [80] Broniatowski, M., & Dynarowicz-Łątka, P., *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, 1501, 2004.
-

-
- [81] Dynarowicz-Łątka, P., Kita, K., *Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface*, Advances in Colloid and Interface Science, 79, 1–7, 1999.
- [82] Daear, W., Mahadeo, M., Prenner, E. J., *Applications of Brewster angle microscopy from biological materials to biological systems*, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1859(10), 1749–1766, 2017.
- [83] Buzin, A. I., Godovsky, Yu. K., Makarova, N. N., Fang, J., Wang, X., Knobler, C. M., *Stepwise Collapse of Monolayers of Cyclolinear Poly(organosiloxane)s at the Air/Water Interface: A Brewster-Angle Microscopy and Scanning Force Microscopy Study*, J. Phys. Chem. B, 103(51), 11372–11381, 1999.
- [84] Reitz, J. R., Milford, F. J., Christy, R. W., *Foundation of Electromagnetic Theory*, 3rd ed., Addison-Wesley, Amsterdam, 1979.
- [85] Paluch, M., *Electrical properties of free surface of water and aqueous solutions*, Advances in Colloid and Interface Science, 84, 24–45, 2000.
- [86] Dynarowicz-Łątka, P., Dhanabalan, A., Oliviera, O. N., Jr., *Modern physicochemical research on Langmuir monolayers*, Advances in Colloid and Interface Science, 91, 221–293, 2001.
- [87] Taylor, D. M., *Developments in the theoretical Modelling and Experimental Measurement of the Surface Potential of Condensed Monolayers*, Advances in Colloid and Interface Science, 87, 183–203, 2000.
- [88] Daemchak, R. J., Fort, T. Jr., *Surface Dipole Moments of Close-Packed Un-ionized Monolayers at the Air-Water Interface*, Journal of Colloid and Interface Science, 46, 191–202, 1974.
- [89] Ulman, A., *Langmuir–Blodgett Films. An Introduction to Ultrathin Organic Films*, 101–236, 1991.
- [90] Petty, M. C., *Langmuir–Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, 1996.
- [91] Foot, C. J., *Atomic Physics*, Oxford University Press, 2005.
- [92] red. M. Drozdowski, *Spektroskopia ciała stałego*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2001.
- [93] Wróbel, D., *Podstawy fotonowych procesów molekularnych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1998.
-

-
- [94] Haken, H., Wolf, H. Ch., *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
- [95] Hollas, J. M., *Modern Spectroscopy*, 4th ed., Wiley, 2004.
- [96] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, 2006.
- [97] Turro, N. J., Ramamurthy, V., Scaiano, J. C., *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, 2009.
- [98] Kasha, M., *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Discussions of the Faraday Society, 9, 14, 1950.
- [99] Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, 2001.
- [100] Kawski, A., *Fotoluminescencja roztworów*, PWN, Warszawa, 1992.
- [101] Simsons, J. P., *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, Warszawa, 1976.
- [102] Kasha, M., Rawls, H. R., Ashraf El-Bayoumi, M., *Pure and Applied Chemistry*, 11, 371, 1965.
- [103] McRae, E. G., Kasha, M., *Physical processes in radiation biology*, Academic Press, New York, str. 23, 1964.
- [104] Davydov, A. S., *Theory of molecular excitons*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
- [105] McClure, D. S., *Electronic spectra of molecules and ions in crystals*, Academic Press, 1959.
- [106] McRae, E. G., Kasha, M., *Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules*, The Journal of Chemical Physics, 28(4), 721–722, 1958.
- [107] Van der Auweraer, M., Verschuere, B., & De Schryver, F. C., *Absorption and fluorescence properties of Rhodamine B derivatives forming Langmuir-Blodgett films*, Langmuir, 4(3), 583–588, 1988.
- [108] Scheibe, G., *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache*, Angewandte Chemie, 50(11), 212–219, 1937.
- [109] Scheibe, G., *Variability of the Absorption Spectra of Some Sensitizing Dyes and Its Cause*, Angewandte Chemie, 49, 563, 1936.
-

-
- [110] Harrison, W. J., Mateer, D. L., & Tiddy, G. J. T., *Liquid-Crystalline J-Aggregates Formed by Aqueous Ionic Cyanine Dyes*, The Journal of Physical Chemistry, 100(6), 2310-2321, 1996.
- [111] Binnig, G., & Rohrer, H., *Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence*, Reviews of Modern Physics, 59(3), 615-625, 1987.
- [112] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E., *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters, 49(1), 57–61, 1982.
- [113] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C., *Atomic force microscope*, Physical Review Letters, 56(9), 930-933, 1986.
- [114] Rana, M. S., Pota, H. R., Petersen, I. R., *Improvement in the Imaging Performance of Atomic Force Microscopy: A Survey*, IEEE Transactions on Automation Science and Engineering, 14(2), 1265–1285, 2017.
- [115] Giessibl, F. J., *Advances in atomic force microscopy*, Reviews of Modern Physics, 75(3), 949-983, 2003.
- [116] Giessibl, F. J., Sugawara, Y., Morita, S., Hosoi, H., Sueoka, K., Mukasa, K., *Non-contact Atomic Force Microscopy and Related Topics*, in: Bhushan, B. (ed.), Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, pp. 635–662, 2010.
- [117] García, R., & San Paulo, A., *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*, Physical Review B, 60(7), 4961–4967, 1999.
- [118] Putman, C. A. J., Van der Werf, K. O., De Grooth, B. G., Van Hulst, N. F., & Greve, J., *Tapping mode atomic force microscopy in liquid*, Applied Physics Letters, 64(18), 2454–2456, 1994.
- [119] Chen, Y., Feng, Y., Gao, J., Bouvet, M., *Stability and adsorption behavior of cellulose nanocrystals at the oil–water interface*, Journal of Colloid and Interface Science, 368, 387–394, 2012.
- [120] Yoshimoto, N., Open Journal of Applied Sciences, 2, 283, 2012.
- [121] García, R., *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surface Science Reports, 47(6-8), 197–301, 2002.
- [122] Hertmanowski, R., Biadasz, A., Martyński, T., Bauman, D., *Optical spectroscopy study of some 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxy-carbonyl)-perylene in Langmuir–Blodgett films*, Journal of Molecular Structure, 646(1-3), 25–33, 2003.
-

-
- [123] Hertmanowski, R., Martyński, T., Bauman, D., *Intermolecular interactions in Langmuir Blodgett films of liquid crystalline perylene derivatives*, Opto Electronics Review, 16, 2008.
- [124] Szukalska, A., Szukalski, A., Stachera, J., Zając, D., Chrzumnicka, E., Martyński, T., Myśliwiec, J., *Perylene-Based Chromophore as a Versatile Dye for Light Amplification*, Materials, 15(3), 980:1–980:17, 2022.
- [125] Adamow, A., Sznitko, L., Chrzumnicka, E., Stachera, J., Szukalski, A., Martyński, T., Myśliwiec, J., *The ultra-photostable and electrically modulated Stimulated Emission in perylene-based dye doped liquid crystal*, Scientific Reports, 9, 2143:1–2143:8, 2019.
- [126] Stolarski, R., Fiksinski, K. J., *Fluorescent perylene dyes for liquid crystal displays*, Dyes and Pigments, 24, 295–303, 1994.
- [127] Makowiecki, J., *Doctoral thesis*, FTP, Politechnika Poznańska, Poznań, Poland, 2014.
- [128] Makowiecki, J., Martyński, T. *Absolute photoluminescence quantum yield of perylene dye ultra-thin films*, Organic Electronics, 15(10), 2395–2399, 2014.
- [129] Jankowski, Z., Fiksinski, K., Stolarski, R., *Sposób wytwarzania nowych barwników fluoryzujących, pochodnych kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10*, Polish Patent PL152777, 1991.
- [130] Piosik, E., Synak, A., Martynski, T., *Influence of chlorine atoms in bay positions of perylene-tetracarboxylic acids on their spectral properties in Langmuir-Blodgett films*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 189, 374–380, 2018.
- [131] Weiss, D., Kietzmann, R., Mahrt, J., Tufts, B., Storck, W., Willig, F., *Influence of aggregation on the fluorescence of perylene derivatives in Langmuir–Blodgett films*, Journal of Physical Chemistry, 96, 5320–5325, 1992.
- [132] Mahrt, J., Willig, F., Storck, W., Weiss, D., Kietzmann, R., Schwarzburg, K., Troesken, B., *Luminescence and Configurations of Perylene Dimers in a Langmuir–Blodgett Film*, The Journal of Physical Chemistry, 98(7), 1888–1894, 1994.
- [133] Akimoto, S., Ohmori, A., Yamazaki, I., *Dimer formation and excitation relaxation of perylene in Langmuir–Blodgett films*, J. Phys. Chem. B, 101, 3753–3758, 1997.
-

- [134] Całus, S., Kityk, A. V., Huber, P., *Molecular ordering of the discotic liquid crystal HAT6 confined in mesoporous solids*, Microporous and Mesoporous Materials, 197, 26–32, 2014.
- [135] Kong, X., et al., *Synthesis and investigation on liquid crystal and optical properties of dyads based on triphenylene and perylene*, RSC Adv., 7, 17030, 2017.
- [136] Mulder, F., et al., *Dynamics of a Triphenylene Discotic Molecule, HAT6, in the Columnar and Isotropic Liquid Phases*, J. Am. Chem. Soc., 125(13), 3860–3866, 2003.
- [137] Jarek-Mikulska, U., *PhD Thesis*, University of Wrocław, 2011.
- [138] Inglot, K., *Budowa mikroskopu polaryzacyjnego do obserwacji warstw Langmuira pod kątem Brewstera*, Praca magisterska, Politechnika Poznańska, Poznań, 2003.
- [139] Piechowiak, D., Miklaszewski, A., Makuch-Dziarska, N., *The Ultrafine-Grain Yttria-Stabilized Zirconia Reinforced β -Titanium Matrix Composites*, Metals, 11(2), 240, 2021.
- [140] Raynard, A., Abbas, A., Armstrong, S., Wells, G., *Tuning Contact Line Dynamics on Slippery Silicone Oil Grafted Surfaces for Sessile Droplet Evaporation*, Scientific Reports, 14(1), 2024.
- [141] Pfeiler-Deutschmann, M., *How to Evaluate Roughness Distribution of Wafers by Means of Atomic Force Microscopy*, Anton Paar Application Report, Anton Paar GmbH, Austria, 2018.

Spis rysunków

1.1	Podział termotropowych ciekłych kryształów ze względu na kształt molekuł.	14
1.2	Ogólny schemat budowy molekularnej dyskotycznych ciekłych kryształów [2].	15
1.3	Molekuła benzenu z dołączonymi grupami estrowymi.	17
1.4	Molekuła trifenylenu - a) przykład pochodnej trifenylenu - b). Rolę X mogą pełnić, np. SC_6H_{13} , OC_6H_{13} , C_7H_{15} , natomiast R mogą pełnić, np. OC_6H_{13} , SC_6H_{13} [4].	18
1.5	Molekuła ftalocyjaniny - a). Molekuła ftalocyjaniny z dołączonymi grupami oktaestrów [2].	19
1.6	Molekuła perylenu [2].	20
1.7	Struktura molekuly pochodnej kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego [20].	21
1.8	Uporządkowanie oraz fazy ciekłokrystaliczne w dyskotycznych ciekłych kryształach. a)- faza nematyczna N_D , b) - kolumnowa heksagonalna Col_h , c) - kolumnowa prostokątna Col_r , d) - nieuporządkowana Col_d , e) - uporządkowana Col_o , f) - plastyczna Col_p i g) - spiralna Col_h^* [8].	22
1.9	Struktura różnych faz nematycznych wykazywana przez dyskotyczne ciekłe kryształy: a) - dyskotyczny nematyk (N_d), b) - chiralny nematyk (N_D^*), c) - kolumnowy nematyk (Col), d) - nematyk boczny (N_L) [2-3].	22
1.10	Faza smektyczna dyskotycznych mezogenów [2].	24
1.11	Struktura heksagonalnej fazy kolumnowej dyskotycznych ciekłych kryształów [2].	25
1.12	Struktura fazy kolumnowej prostokątnej oraz różne typy prostokątnych faz kolumnowych: $P2_1/a$ - a), $P2/a$ - b), $C2/m$ - c) [2].	26
1.13	Struktura fazy kolumnowej: spiralna - a), warstwowa - b), tetragonalna - c) [2].	27
1.14	Przykład molekuł kalamitycznych i dyskotycznych ciekłych kryształów o właściwościach mezogennych i amfifilowych [41].	30

1.15	Izoterma $\pi - A$ dla warstwy Langmuira tworzonej przez ciekły kryształ 8CB z zaznaczonymi pięcioma obszarami jej sprężania.	31
1.16	Ułożenie molekuł dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda [45].	32
1.17	Modele dyskotycznych ciekłych kryształów ułożonych na granicy faz powietrze-woda [46].	32
1.18	Możliwe ułożenie dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda. A-płaskie z ułożonymi losowo łańcuchami (side-on), B-płaskie z uporządkowanymi łańcuchami (side-on), C-pionowe z ułożonymi losowo łańcuchami (edge-on), D-pionowe z uporządkowanymi łańcuchami (edge-on) [47].	33
1.19	Proponowane struktury otrzymane z dyskotycznych ciekłych kryształów. A-płaskie z ułożonymi losowo łańcuchami, B-płaskie z uporządkowanymi łańcuchami, C-pionowe z ułożonymi losowo łańcuchami, D-pionowe z uporządkowanymi łańcuchami[47].	34
1.20	Struktura rodnika Blattera [59].	37
1.21	Rodnika Blattera i jego planarne analogi ($X = O, S$) [59].	38
1.22	Schematyczne przedstawienie procesów adsorpcji i desorpcji [65].	39
1.23	Adsorpcja monowarstwy - a). Adsorpcja wielowarstwowa - b) [65].	39
1.24	Klasyfikacja izoterm adsorpcji według IUPAC [65].	40
1.25	Schemat rozkładu sił międzycząsteczkowych w objętości fazy - a) i na granicy fazy - b)[68].	42
1.26	Warstwa cieczy rozpięta na ramce [69].	43
1.27	a) - konwencja Gibbsa, w której dwie fazy A i B są rozdzielone powierzchnią graniczną. b) - rozciągnięty obszar przejściowy o określonej objętości według Guggenheima [69].	43
1.28	Granica faz dwóch niemieszających się cieczy A i B (faza C jest fazą gazową).	45
1.29	Ciecz (faza B) na powierzchni ciała stałego (faza A) [71].	45
1.30	Schemat ułożenia molekuł w warstwie Langmiura w zależności od stanu fazowego [77].	49
1.31	Przykładowa izoterma $\pi - A$ wraz z jej charakterystycznymi parametrami.	50
1.32	Rozkład molekuł na granicy faz. Całkowita mieszalność, jednorodna warstwa - a), niemieszalne składniki, niejednorodna warstwa - b), całkowita niemieszalność, separacja faz - c) [81-82].	51

1.33	Ilustracja zasady działania mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera. a) nie został naniesiony związek, b) na granicy faz powietrze-woda utworzona została monowarstwa Langmuira [82].	53
1.34	Schematycznie przedstawiony model Demchaka i Forta [88].	56
1.35	Schemat nanoszenia monowarstw metodą pionowego a) i poziomego b) przenoszenia [89].	57
1.36	Orientacja molekuł na powierzchni podłoża stałego [89].	57
1.37	Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego przez roztwór. . . .	60
1.38	Diagram Jabłońskiego.	63
1.39	Schemat rozszczepienia ekscytonowego dla różnych konfiguracji momentów przejść: a) równoległych, b) ułożonych liniowo, c) ułożonych skośnie.	65
1.40	Diagram energii rozszczepienia ekscytonowego dla dimeru molekularnego przy kapilarnym ustawieniu dipolowych momentów przejścia. . . .	66
1.41	Potencjał Lennarda-Jonesa [70].	67
1.42	Tryby pracy mikroskopu AFM: a) tryb kontaktowy, b) tryb przerywanego kontaktu [114].	68
2.1	Struktura planarnych rodników Blattera z podstawnikami O, S [59]. . . .	70
2.2	Struktura rodnika Blattera, planarnego rodnika Blattera oraz dwóch klas pochodnych ciekłokrystalicznych [59].	71
2.3	Wymiary rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu wykazującego właściwości paramagnetyczne.	72
2.4	Wymiary rdzenia barwnika perylenowego.	74
2.5	Wymiary rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu, który nie wykazuje właściwości paramagnetycznych.	76
2.6	Aparatura badawcza do wytwarzania i charakteryzacji warstw Langmuira. 1–koryto Langmuira, 2–bariery, 3–płytki Wilhelmy’ego, 4–waga Langmuira, 5–mikroskop BAM, 6–cyrkulator, 7–system antywibracyjny, 8–sterownik.	77
2.7	Schemat układu do rejestracji izotermy $\Delta V(A)$. 1-komputer, 2-waga Langmuira, 3-głowica, 4-płytki Wilhelmy’ego, 5-elektrody, 6-subfaza, 7-monowarstwa, 8-ruchome bariery, 9-wanna Langmuira.	80
2.8	Schemat układu do obserwacji tekstur monowarstw pod kątem Brewstera: 1-laser półprzewodnikowy, 2-polaryzator, 3-analizator, 4-kamera CCD. . .	82
2.9	Schemat biegu wiązki światła w spektrofotometrze Cary 400. 1-źródło światła UV-vis, 2-monochromator, 3-zwierciadło, 4-próbka referencyjna, 5-fotodetektor, 6-komputer, 7-próbka pomiarowa, 8-dzielnik wiązki. . . .	83

2.10	Schemat aparatury do pomiaru kąta zwilżania. 1-system dozujący, 2-strzykawka, 3-tworząca się kropla, 4-podłoże, 5-kamera, 6-regulowany stolik, 7-diafragma, 8-źródło światła [140].	84
2.11	Schemat mikroskopu sił atomowych (AFM). 1-fotodiody czterosekcyjna, 2-laser, 3-mikrodźwignia z ostrzem, 4-próbka, 5-skaner piezoelektryczny.	85
2.12	Schemat mikroskopu konfokalnego fluorescencyjnego. 1-detektor, 2-światło spoza ogniskowej, 3-soczewka tubusu, 4-filtr wzbudzający, 5-źródło promieniowania laserowego, 6-rozszerzacz wiązki laserowej, 7-soczewka obiektywu, 8-osadzony materiał poddany analizie, 9-podłoże, 10-półprzepuszczalne dichroiczne zwierciadło, 11-filtr emisyjny, 12-przesłona szczelinowa.	86
3.1	Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS3 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext} = 4,0 \text{ nm}^2$	88
3.2	Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS4 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext1} = 2,5 \text{ nm}^2$, $A_{ext2} = 2,6 \text{ nm}^2$	88
3.3	Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z DS3 (—) i DS4 (—) rozpuszczonych w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$	90
3.4	Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla warstw Langmuira: DS3-a), DS4-b).	91
3.5	Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe π (—) w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę dla warstwy Langmuira dla DS3.	93
3.6	Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe π (—) w funkcji powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę dla warstwy Langmuira dla DS4.	94
3.7	Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu DS3 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.	95
3.8	Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.	97
3.9	Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w warstwach Langmuira przy wartościach ciśnień do $\pi = 3,0 \text{ mNm}^{-1}$	100

3.10	Izoterma $\pi - A$ dla warstw Langmuira utworzona z HAT6 rozpuszczonego w dichlorometanie o stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. $A_{ext1} = 1,1 \text{ nm}^2$, $A_{ext2} = 0,9 \text{ nm}^2$	101
3.11	Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla warstw Langmuira utworzonych przez HAT6.	102
3.12	Potencjał powierzchniowy ΔV (—) i ciśnienie powierzchniowe $\Delta\pi$ (—) w funkcji powierzchni A dla warstwy Langmuira dla HAT6.	103
3.13	Izoterma $\pi - A$ dla dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.	104
3.14	Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 w warstwach Langmuira.	106
3.15	Izoterma $\pi - A$ dla dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonych z pochodnej perylenu z ciekłym kryształem DS4 o różnym ułamku molowym. 1 (—) DS4; 2 (—) $MF_{C7} = 0,2$; 3 (—) $MF_{C7} = 0,4$; 4 (—) $MF_{C7} = 0,6$; 5 (—) $MF_{C7} = 0,8$; 6 (—) C7.	107
3.16	Zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia powierzchniowego dla dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonej z C7 z DS4. 1 (—) C7; 2 (—) DS4; 3 (—) $MF_{C7} = 0,8$; 4 (—) $MF_{C7} = 0,6$; 5 (—) $MF_{C7} = 0,4$; 6 (—) $MF_{C7} = 0,2$	109
3.17	Wartości powierzchni nadmiarowej w zależności od ułamka molowego barwnika perylenowego w monowarstwach mieszanin C7+DS4.	110
3.18	Izoterma $\pi - A$ dla pochodnej perylenu C7 zarejestrowana w trakcie obserwacji monowarstwy z wykorzystaniem mikroskopu kąta Brewstera.	111
3.19	Proponowany model ułożenia molekuł barwnika perylenowego C7 w warstwach Langmuira.	113
3.20	Widmo absorpcji (po lewej) oraz unormowane widmo absorpcji (po prawej) dla rdzenia pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl w DCM przy stężeniu $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—), $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—), $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (—).	115
3.21	Widmo absorpcji dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 w DCM dla stężenia $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	116
3.22	Widmo absorpcji pochodnej perylenu C7 w DCM dla stężenia $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	117
3.23	Widma absorpcji światła monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6 na podłożu kwarcowym oczyszczonym metodą RCA osadzonych przy ciśnieniach: (—) 1 mNm^{-1} , (—) 3 mNm^{-1} , (—) 6 mNm^{-1}	119

- 3.24 Widma absorpcji światła monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 1 mNm^{-1} . (—) - linia bazowa; (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy. 121
- 3.25 Widma absorpcji światła monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} . (—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw. 122
- 3.26 Widma absorpcji światła dla monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 6 mNm^{-1} . (—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw; 6 (—) - sześć warstw. 124
- 3.27 Widma absorpcji światła dla monowarstwy i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 8 mNm^{-1} . (—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy; 4 (—) - cztery warstwy; 5 (—) - pięć warstw; 6 (—) - sześć warstw. 125
- 3.28 Widma absorpcji dla warstw pochodnej perylenu C7 osadzonych na hydrofobowym kwarcu przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} . (—) - linia bazowa; 1 (—) - monowarstwa; 2 (—) - dwie warstwy; 3 (—) - trzy warstwy. 126
- 3.29 Widmo absorpcji osadzonych naprzemiennie na hydrofilowym kwarcu metodą LS przy ciśnieniu 3 mNm^{-1} dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 i barwnika perylenowego C7. (—) - linia bazowa; (a) - (—) - monowarstwa DS4; (b) - (—) - dwuwarstwa DS4/C7; (c) - (—) - trójwarstwa DS4/C7/DS4; (d) - (—) - czterowarstwa DS4/C7/DS4/C7. 127
- 3.30 Zestawienie widm absorpcji dla mieszaniny DS4 z barwnikiem perylenowym o ułamku molowym $MF_{C7} = 0,4$ wielowarstw osadzonych na podłożu kwarcowym o właściwościach hydrofobowych jak i hydrofilowych. (a) monowarstwa mieszaniny osadzona na podłożu hydrofilowym; (b) druga warstwa (dwie warstwy) osadzona na podłożu hydrofilowym; (c) monowarstwa osadzona na podłożu hydrofobowym; (d) druga warstwa (dwie warstwy) osadzona na podłożu hydrofobowym; (e) trzecia warstwa (trzy warstwy) osadzona na podłożu hydrofobowym; (f) trzecia (trzy warstwy) warstwa osadzona na podłożu hydrofilowym. 129
- 3.31 Unormowane widma wzbudzenia (—) dla $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$ i emisji światła (—) trójwarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego na krzemie dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 575 \text{ nm}$ 130

- 3.32 Unormowane widmo wzbudzenia (—) dla $\lambda_{em} = 575$ nm i emisji światła (—) trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonego na krzemie dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 470$ nm. 131
- 3.33 Unormowane widmo wzbudzenia (—) dla $\lambda_{wzb} = 575$ nm i emisji światła (—) dla naniesionej naprzemiennie warstwy DS4/C7/DS4/C7 osadzonej na krzemie. 131
- 3.34 Unormowane widmo absorpcji dla ułożonej naprzemiennie warstwy dyskotycznego ciekłego DS4 i barwnika perylenowego C7, gdzie (a) - (—) monowarstwa DS4; (b) - (—) DS4/C7; (c) - (—) DS4/C7/DS4; (d) - (—) DS4/C7/DS4/C7 widmo emisji (e) - (—) widmo wzbudzenia DS4/C7/DS4/C7 dla $\lambda_{em} = 570$ nm. 133
- 3.35 Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 naniesione metodą LS na podłoże krzemowe. a) monowarstwa C7 przy skali $2 \mu\text{m}$; c) monowarstwa C7 przy skali $50 \mu\text{m}$, b) trójwarstwa C7 przy skali $2 \mu\text{m}$, d) trójwarstwa C7 przy skali $50 \mu\text{m}$ 135
- 3.36 Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 monowarstw mieszaniny C7+DS4, $MF_{C7} = 0,4$ naniesione metodą LS na podłoże krzemowe. a) monowarstwa mieszaniny C7+DS4 przy skali $2 \mu\text{m}$; b) monowarstwa mieszaniny C7+DS4 przy skali $50 \mu\text{m}$ 135
- 3.37 Obrazy mikroskopowe fluorescencji C7 monowarstw nanoszonych naprzemiennie DS4/C7/DS4/C7 metodą LS na podłoże krzemowe. a) wielowarstwa przy skali $0,5 \mu\text{m}$; b) wielowarstwa przy skali $50 \mu\text{m}$ 136
- 3.38 Obraz AFM tekstury podłoża krzemowego oczyszczonego acetonem - a) oraz oczyszczonego metodą RCA - b). Rozmiar skanu $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 140
- 3.39 Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do $2,4 \text{ nm}$ - a). Wysokość profili dla monowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$ - b). 141
- 3.40 Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do $3,0 \text{ nm}$ - a). Wysokość profili dla monowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b). 142
- 3.41 Obraz z AFM wysokości wielowarstwy LS dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do $72,2 \text{ nm}$ - a). Wysokość profili dla wielowarstwy DS4 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b). 143

3.42 Wyodrębnienie obrazu form kolumnowych (profil 2, Rys. 3.41 a)) DS4 dyskotycznego ciekłego kryształu w wielowarstwie wraz z wykresem ich profilu wysokościowego.	145
3.43 Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 w wielowarstwie.	145
3.44 Obraz z AFM wysokości monowarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 8,4 nm - a). Wysokość profili dla monowarstwy C7 osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).	146
3.45 Obraz z AFM wysokości wielowarstwy LS barwnika perylenowego C7 osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 16,8 nm - a). Wysokość profili dla wielowarstwy C7 osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).	147
3.46 Obraz z AFM wysokości trójwarstwy LS mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 75 nm - a). Wysokość profili dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ osadzonej przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b).	148
3.47 Wyodrębniony obraz profilu nr 5 dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - a). Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profilu nr 5 DS4 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - b).	148
3.48 Wyodrębniony obraz profilu nr 3 i 4 (Rys.3.46 a)) barwnika perylenowego C7 trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - a). Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profili nr 3 i 4 (Rys. 3.46 a)) C7 dla trójwarstwy mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$ - b).	149
3.49 Proponowany model ułożenia molekuł dyskotycznego ciekłego kryształu DS4 i barwnika perylenowego C7 w mieszaninie C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$	150
3.50 Obraz z AFM wysokości naprzemiennie osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS osadzonego przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$. Rozmiar skanu $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, skali wysokości do 75 nm - a). Wysokość profili naprzemiennie osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b). . .	151

- 3.51 Powiększony wyodrębniony obraz profili nr 4 i 5 (3.50 a)) barwnika perylenowego czterowarstwy naprzemianlegle osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS - a). Profile wysokościowe wyodrębnionego obszaru profili nr 4 i 5 naprzemianlegle osadzonych warstw DS4/C7/DS4/C7 LS osadzonych przy ciśnieniu $\pi = 3 \text{ mNm}^{-1}$ - b). 152

Spis tabel

1.1	Wartości modułu ściśliwości faz warstw Langmuira	51
2.1	Struktury cząsteczek dyskotycznych ciekłych kryształów z paramagnetycznym rdzeniem oraz ich masa molowa i przyjęte oznaczenia.	72
2.2	Struktura cząsteczki barwnika perylenowego oraz masa molowa i przyjęte oznaczenie.	73
2.3	Struktura cząsteczki dyskotycznego ciekłego kryształu, który nie wykazuje właściwości paramagnetycznych oraz masa molowa i przyjęte oznaczenie.	76
3.1	Parametry warstw Langmuira utworzonych przez dyskotyczne ciekłe kryształy DS3 i DS4.	89
3.2	Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS3.	96
3.3	Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS4.	99
3.4	Parametry warstw Langmuira utworzonych przez dyskotyczny ciekły kryształ HAT6.	102
3.5	Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu HAT6.	105
3.6	Parametry dwuskładnikowych warstw Langmuira utworzonych przez pochodną perylenu C7 i DS4.	108
3.7	Zestawienie obrazów tekstur obserwowanych podczas sprężania monowarstwy barwnika perylenowego C7.	112
3.8	Położenie maksimum pasma absorpcji i szerokości połówkowych dla pochodnych benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl.	115
3.9	Zestawienie pasma maksymalnego absorpcji oraz szerokości połówkowej dla HAT6.	116
3.10	Zestawienie pasma maksymalnego absorpcji oraz szerokości połówkowej dla C7.	117

3.11	Zestawienie wartości ciśnienia, przy którym osadzano monowarstwę/wielowarstwę związku.	118
3.12	Zestawienie maksimum absorpcji oraz szerokości połówkowej dla monowarstw HAT6.	120
3.13	Zestawienie maksimum absorpcji dla monowarstw i wielowarstw DS4 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 1 mNm^{-1}	121
3.14	Zestawienie maksimum absorpcji dla monowarstw i wielowarstw barwnika perylenowego C7 osadzonych na kwarcu przy ciśnieniu 3 mNm^{-1}	126
3.15	Zestawienie maksimum absorpcji dla ułożonych naprzemiennie monowarstw DS4 i C7 osadzonych przy ciśnieniu 3 mNm^{-1}	128
3.16	Zestawienie maksimum oraz szerokości połówkowych w widmie wzbudzenia oraz emisji światła.	132
3.17	Zestawienie wartości kąta zwilżania wodą dla badanych materiałów osadzonych na podłożu krzemowym przy ciśnieniu 3 mNm^{-1}	138
3.18	Parametry mikrobilki używanej do obrazowania podłoży z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych.	139
3.19	Zestawienie wartości wysokości obrazu wybranych profili dla obrazu AFM monowarstwy DS4.	142
3.20	Zestawienie wartości wysokości obrazu wybranych profili dla obrazu AFM wielowarstwy DS4.	144
3.21	Zestawienie wartości wysokości wybranych profili dla monowarstwy C7.	146
3.22	Zestawienie wartości wysokości wybranych profili dla wielowarstwy C7.	147
3.23	Zestawienie wartości wysokości oraz szerokości wybranych profili dla mieszaniny C7+DS4 o $MF_{C7} = 0,4$	150
3.24	Zestawienie wartości wysokości oraz szerokości obrazu wybranych profili dla naprzemianlegle osadzonych DS4/C7/DS4/C7.	151