

Prace Naukowe Instytutu Chemii Fizycznej  
i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej

**2**

---

Seria:  
Monografie

**2**

**Antoni Chyla**

**Warstwy Langmuira–Blodgett  
i ich wykorzystanie  
w elektronice molekularnej**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2004

**Recenzenci**

**Renata BILEWICZ**

**Juliusz SWORAKOWSKI**

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

**OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ**  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

**ISSN 1731-6901**

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 381/2004.

*warstwy Langmuira–Blodgett, granica faz  
napięcie powierzchniowe, związki powierzchniowo czynne,  
izoterma sprężania, ciśnienie powierzchniowe*

Antoni CHYLA\*

## **WARSTWY LANGMUIRA–BLODGETT I ICH WYKORZYSTANIE W ELEKTRONICE MOLEKULARNEJ**

Omówiono metody wytwarzania oraz perspektywy zastosowania w elektronice molekularnej ultracienkich warstw złożonych z jednej lub kilku warstw monomolekularnych. Nawrót zainteresowania warstwami Langmuira–Blodgett (LB), zwłaszcza wśród badaczy zajmujących się nanotechnologią i inżynierią molekularną, tkwi w oferowanych przez technikę LB możliwościach operowania niewielkimi zbiorami cząsteczek o specyficznych, często zaprogramowanych właściwościach. W dwóch pierwszych rozdziałach monografii przedstawiono molekularny i termodynamiczny opis granicy faz oraz omówiono zagadnienia związane z napięciem powierzchniowym zarówno czystych cieczy jak i roztworów. Przedstawiono metody pomiaru napięcia powierzchniowego i szczegółowo omówiono stosowaną powszechnie w technice LB metodę płytki Wilhelmy'ego.

Cząsteczki związku powierzchniowo czynnego zaadsorbowane na powierzchni cieczy tworzą powierzchniową warstwę Langmuira. Zmniejszenie powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę jest równoważne sprężaniu warstwy i prowadzi do gęściejszego upakowania cząsteczek na powierzchni subfazy i przejścia warstwy w stan dwuwymiarowej cieczy. Dalsze sprężanie warstwy prowadzi do powstania stanu charakteryzującego się bardzo małą ściśliwością – dwuwymiarowego ciała stałego. Stan termodynamiczny oraz jakość otrzymanej warstwy określa izoterma sprężania, przedstawiająca zależność ciśnienia powierzchniowego od powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę. Omówiono właściwości cząsteczek amfifilowych, tworzących warstwy Langmuira, oraz warunki laboratoryjne otrzymywania zarówno pojedynczych warstw LB, jak i układów wielowarstwowych. Przedstawiono zagadnienia związane z czystością materiałów i urządzeń, rozpościeraniem i sprężaniem monowarstwy oraz jej przenoszeniem na podłoża stałe. Na tle komercyjnych urządzeń do otrzymywania warstw, tzw. wanien LB, autor omawia wykonaną i oprogramowaną przez siebie i współpracowników wannę o stałym obwodzie, charakteryzującą się symetrycznym rozplywem materiału warstwy w trakcie badania izoterm sprężania oraz podczas nanoszenia warstwy na podłoża stałe. Opisano również wiele typów specyficznych cząsteczek oraz metody ich zastosowania do wytwarzania warstw LB o zaprojektowanych wła-

---

\*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

ściwościach. Opisane zagadnienia można zaliczyć do rozwijającej się intensywnie nawi o materiałach, której celem jest projektowanie cząsteczek o pożądanych właściwościach fizykochemicznych oraz weryfikacja właściwości zarówno samych cząsteczek, jak i ich zbiorów w postaci monomolekularnych warstw LB. Ważną rolę w projektowaniu cząsteczek odgrywają kwantowochemiczne badania modelowe. Badając izomeryzację *cis–trans* w azobenzenach, stwierdzono, że stosunkowo wysoka bariera rotacji wokół wiązania N=N w stanie gazowym znacznie obniża się po przyłączeniu protonu do jednego z atomów azotu wiązania azowego. Źródłem protonów w trakcie rozpościerania i nanoszenia warstw LB z subfazy wodnej są grupy karboksylowe używanych azobenzenów. Szczegółowe obliczenia barier reakcji izomeryzacji *cis–trans* w środowisku protycznym dla modelowych substancji – diazenu, dimetylodiazenu, azobenzenu (o ogólnym wzorze  $R_1–NN–R_2$ ) oraz 4-fenylazopirydyny pokazały, że geometrie stanu przejściowego zarówno formy neutralnej, jak i protonowanej są bardzo podobne, natomiast bariera izomeryzacji *cis–trans* po protonowaniu obniża się o wartość zależną od elektrofilowych właściwości podstawników i dodatnio naładowanych grup funkcyjnych, stabilizujących stan przejściowy. Podobny mechanizm może także występować w azobenzenach typu *push–pull*, używanych jako materiały w optyce nieliniowej.

Opisano badania przemian strukturalnych zachodzących w warstwach LB i omówiono stabilność wytworzonych warstw, poddając szczegółowej analizie strukturę łańcuchów węglowodorowych na granicy faz gaz–ciecz oraz na podłożach stałych. Perspektywa zastosowania monomolekularnych warstw LB i budowy układów wielowarstwowych z monowarstw nałożonych warstwa po warstwie wymusza potrzebę pomiaru ich rzeczywistej grubości, którą zazwyczaj określa się przez badanie stanu polaryzacji bądź intensywności spolaryzowanej liniowo fali świetlnej, odbitej od warstwy LB. Omówiono metody pomiarowe, których podstawę teoretyczną stanowi konwencjonalna teoria odbicia płaskiej fali elektromagnetycznej od ośrodka charakteryzującego się strukturą warstwową. Główne rozważania dotyczą metod stosowanych przez autora do wyznaczania zarówno grubości warstw, jak i ich parametrów optycznych, takich jak metoda różnicowego odbicia, zmodyfikowana metoda Laxhubera i metoda SPR.

Kończącą część monografii poświęcono zastosowaniu warstw LB w technice, a zwłaszcza w wielu dziedzinach elektroniki molekularnej. Opisano wiele urządzeń wykorzystujących zjawiska piezo- i piroelektryczne, nieliniowe zjawiska optyczne, efekt prostowniczy i połowy, zjawiska fotochromowe i elektrochromowe oraz elektroluminescencję. Omówiono zastosowanie warstw LB jako czynnych i biernych elementów czujników gazowych i chemicznych. Na tym tle przedstawiono udział autora w pracach związanych z badaniem i konstrukcją cienkowarstwowych czujników elektrochemicznych czujników SPR. Użycie pojedynczego czujnika gazowego, chemicznego lub biologicznego dostarcza w jednym pomiarze informacji w postaci jednej liczby, np. rezystancji lub spadku napięcia na rezystorze referencyjnym. Oznacza to, że w najlepszym razie możemy określić co najwyżej stężenie badanej substancji. Zastosowanie matrycy czujników pozwala rozróżnić wpływ kilku składników analitu i stanowi podstawę konstrukcji sieci neuronowej. Zaletą takiego rozwiązania jest powtarzalność wyników pomiaru oraz obiektywizm ekspertyz dokonywanych automatycznie przez sieć neuronową. Autor zbudował i przetestował miniaturową sieć neuronową, służącą do rozpoznawania składników mieszaniny alkohol etylowy–amoniak w powietrzu i pomiaru ich stężenia. Sieć stanowiły umieszczone w komorze mieszalnika gazów dwa konduktometryczne czujniki gazowe, w których warstwę LB składającą się z 3 lub 5 monowarstw mieszaniny 1:1 *poli*-(oktadecylo pirolu) i 4-*t*-butyloftalocyjaniny miedzi naniesiono na układ palczastych elektrod. Prąd płynący przez czujniki przy stałej różnicy potencjałów między elektrodami mierzono w funkcji stężenia gazu zarówno dla poszczególnych składników mieszaniny, jak i dla mieszanin gazów. Autor przedstawił swój udział w pracach nad zastosowaniem warstw Langmuira–Blodgett jako przykładów modelowych błon pseudobiologicznych. Technika LB wytworzono podobne do biologicznych podwójne błony, otrzymane z klasycznych, długołańcuchowych cząsteczek kwasu eikozanowego oraz 22-trikozanowego z niewielką domieszką heksatriakontanu. Warstwy podwójne były stabilne na powietrzu oraz hydrofilowe z obu stron i wytrzymały do kilkudziesięciu zanurzeń i wynurzeń w trakcie pomiaru kąta zwilżania.

## 1. Wstęp

Revolucja informacyjna, której świadkami jesteśmy w kilkunastu ostatnich latach, dokonała się głównie dzięki ogromnemu postępowi w dziedzinie przechowywania i przetwarzania informacji. Postęp ten polegał głównie na miniaturyzacji elektronicznych elementów czynnych – tranzystorów i diod półprzewodnikowych oraz komórek pamięci magnetycznych. Obecnie jednak coraz powszechniejszy staje się pogląd, że możliwości dalszego postępu na drodze miniaturyzacji zbliżają się do pewnej granicy, oszacowanej na podstawie prawa Moore'a na połowę przyszłej dekady. Zwraca się także uwagę na fakt, iż istnieją bardziej fundamentalne ograniczenia miniaturyzacji, wynikające z niestosowalności fizyki klasycznej, w tym elektroniki, w skali atomowej. We współczesnej technologii półprzewodnikowej kwantowe ograniczenia dla elektronów i dziur jako nośników informacji występują w istotny sposób już przy rozmiarach rzędu 10–100 nm. Mimo że pewien postęp w zakresie wzrostu stopnia integracji układów elektronicznych może jeszcze nastąpić wskutek modyfikacji konfiguracji układów z wykorzystaniem architektury trójwymiarowej (3D), pojawia się pilna potrzeba opracowania nowych zasad działania czynnych elementów elektronicznych z wykorzystaniem pojedynczych cząsteczek lub ich niewielkich agregatów.

W roku 1974 Aviram i Ratner [1] przedstawili pomysł, że pojedyncza cząsteczka, w której część elektronodonorowa łączy się poprzez układ wiązań  $\sigma$  z częścią elektronoakceptorową, może teoretycznie działać jako molekularna dioda. Zdolność prostującą takiej diody można zdefiniować jako brak symetrii inwersyjnej,  $I(V) = -I(-V)$ , gdzie  $I$  oznacza natężenie prądu płynącego w molekularnym złączu metal–cząsteczka–metal, a  $V$  – napięcie przyłożone do tego złącza. W zależności od temperatury może być różny mechanizm przewodzenia prądu płynącego przez takie złącze molekularne: tunelowy, przeskokowy bądź dyfuzyjny [2]. Zrozumienie procesów zachodzących w takich hybrydowych strukturach i ich opis matematyczny jest przedmiotem zainteresowania elektroniki molekularnej. Szczególnie istotna jest fizyczna i chemiczna natura mostków molekularnych i kontaktów ze względu na konieczność ciągłego dostarczania do układu energii większej niż  $kT$ /cząsteczkę, niezbędnej w praktycznych zastosowaniach, bez jednoczesnego przebiccia.

Na początku lat 80., kiedy F. L. Carter wprowadzał do literatury naukowej pojęcie „elektronika molekularna” [3], termin ten dotyczył w zasadzie zagadnień klasycznej elektroniki na poziomie molekularnym. W ciągu ostatnich dwudziestu lat jego znaczenie rozszerzyło się niepomiarowo i obecnie, w najogólniejszym sensie, termin ten wiąże się z zastosowaniami materiałów molekularnych, a więc głównie organicznych, do wytwarzania lub przetwarzania rozmaitego typu sygnałów lub transformacji funkcji. Charakterystyczną cechą materiałów molekularnych jest zdolność zachowania w fazach skondensowanych wielu właściwości indywidualnych molekuł. Umożliwia to z jednej strony projektowanie właściwości makroskopowych układu oparte na znanych właściwościach indywidualnych cząsteczek, z drugiej zaś – stwarza perspektywy

wykorzystania pojedynczych cząsteczek jako elementów układów transportujących informację czy wykonujących operacje logiczne. Przewodzące polimery, nadprzewodniki organiczne, molekularne materiały ferromagnetyczne, materiały foto- i elektrochromowe, nieliniowe materiały do wytwarzania drugiej harmonicznej, materiały piezo- i piroelektryczne i oczywiście ciekłe kryształy mogą tu posłużyć za przykład materiałów, które znajdują się w obszarze zainteresowania elektroniki molekularnej. Czasami zdarza się, jak na przykład w ciekłych kryształach, że pożądane efekty fizyczne występują samorzutnie, na skutek spontanicznego uporządkowania. Konstrukcja urządzeń wymaga wówczas jedynie sprawnego warsztatu chemicznego, mechanicznego czy elektronicznego, albo wszystkich razem. Zdarza się jednak, że aby w materiale wystąpiło pewne zjawisko lub określona struktura, należy zastosować specyficzne metody jego wytwarzania. Aby na przykład substancja organiczna miała zdolność podwajania częstości światła lasera impulsowego, jej rozpraszanie optyczne musi być małe, a cząsteczki powinny być ułożone anizotropowo w objętości rzędu kilku centymetrów sześciennych; można to osiągnąć przez wytworzenie (wyhodowanie) odpowiedniego kryształu. Wiele jednak z wymienionych materiałów zostało zaprojektowanych i zsyntetyzowanych w ten sposób, że ich oczekiwane właściwości są zdeterminowane przez dokładną lokalizację każdej cząsteczki składowej.

Manipulacja cząsteczkami lub grupami cząsteczek jest przedmiotem badań stosunkowo „młodej” dziedziny wiedzy z pogranicza chemii i fizyki – inżynierii molekularnej [4]. W związku z tym wielkiej odnowy zainteresowania doczekała się znana od początku XX w. metoda operowania całymi warstwami monomolekularnymi, tzw. metoda Langmuira–Blodgett (LB), polegająca na osadzaniu na wybranym podłożu stałym monomolekularnych warstewek, zwanych warstwami Langmuira, zbudowanych ze zorientowanych anizotropowych cząsteczek [5–7]. Warstwy takie można na przykład przenosić z powierzchni wody na podłoża stałe, układając je kolejno jedna na drugiej. Umożliwia to badanie oddziaływania między poszczególnymi cząsteczkami w układach o małej wymiarowości lub gdy wzajemne odległości i względna orientacja cząsteczek jest ściśle zdefiniowana. Warstwy monomolekularne mogą także służyć jako modele błon biologicznych.

Istnieje także węższe pojęcie elektroniki molekularnej, obejmujące układy, w których wytwarzanie i przetwarzanie sygnału jest związane z pojedynczymi cząsteczkami lub specyficznymi ugrupowaniami cząsteczek działającymi niezależnie w celu osiągnięcia maksymalnej funkcjonalności. W tym sensie metoda LB także stanowi podstawową technikę [8, 9], m.in. dlatego że umożliwia np. przyłączenie kontaktów elektrycznych do obu końców cząsteczki.

Carter rozwinął tę myśl, sugerując, że przełączanie na poziomie cząsteczkowym może doprowadzić do budowy komputerów, w których elementami aktywnymi byłyby pojedyncze cząsteczki organiczne [10].

O tym, że nie jest to czysta fantazja może świadczyć błyskawiczna kariera tunelowej mikroskopii skaningowej, która stała się możliwa dzięki zaawansowaniu prac nad adresowaniem wiązki elektronów do indywidualnych cząsteczek. Obecnie technika ta pozwala nie tylko dokonywać pomiarów rozmaitych właściwości złącz tunelowych

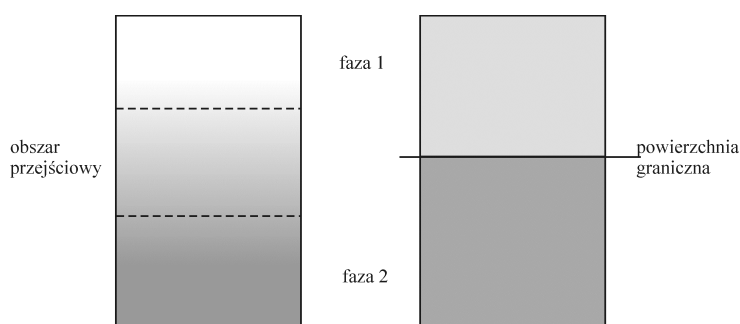
[11], ale także umożliwia układanie pojedynczych cząsteczek lub atomów w pożądanym miejscu powierzchni ciała stałego oraz budowę małych układów cząsteczkowych, na przykład tzw. „drutów atomowych” [12].

### 1.1. Literatura cytowana

- [1] AVIRAM A., RATNER M. A., *Molecular rectifiers*, Chem. Phys. Letters, 1974, 29, 277–283.
- [2] NITZAN A., *Electron transmission through molecules and molecular interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem., 2001, 52, 681–750.
- [3] CARTER F. L. (red.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [4] KUHN H., MÖBIUS D., *Systems of monomolecular layers – assembling and physico-chemical behaviour*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1971, 10, 620–637.
- [5] LANGMUIR I., *The mechanism of the surface phenomena of flotation*, Trans. Faraday Soc., 1920, 15, 62–74.
- [6] BLODGETT K. B., *Monomolecular films of fatty acids on glass*, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 495.
- [7] BLODGETT K. B., *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1007–1022.
- [8] SUGI, M., *Langmuir–Blodgett films – a course towards molecular electronics: a review*, J. Molec. Electron., 1985, 1, 3–17.
- [9] ASHWELL G. J., GANDOLFO D. S., *Molecular rectification: dipole reversal in a cationic donor ( $\pi$ -bridge)-acceptor dye*, J. Mater. Chem., 2002, 12, 411–415.
- [10] CARTER F. L., *The molecular device computer: point of departure for large scale cellular automata*, Physica., 1984, 10D, 175–194.
- [11] Di VENTRA M., LANG N. D., PANTELIDES S. T., *Electronic transport in single molecules*, Chem. Phys., 2002, 281, 189–198.
- [12] AGRAÏT N., UNTIEDT C., RUBIO-BOLLINGER G., VIEIRA S., *Electron transport and phonons in atomic wires*, Chemical Physics, 2002, 281, 231–234.

## 2. Fizykochemia powierzchni

Makroskopowe właściwości substancji są określone przez rodzaj i wielkość sił działających między cząsteczkami w danej fazie. Mając to na względzie, łatwo zrozumieć, że makroskopowe właściwości fizyczne, a czasami także i chemiczne wnętrza fazy jednoskładnikowej mogą się znacznie różnić od jej właściwości w pobliżu powierzchni rozgraniczającej tę fazę od innej fazy lub próżni. Zazwyczaj powierzchnia ta jest nazywana powierzchnią międzyfazową lub granicą faz. Liczba cząsteczek znajdujących się w pobliżu granicy faz jest dużo mniejsza niż liczba cząsteczek tworzących wewnątrz fazy. Schematyczny obraz obszaru międzyfazowego (granicy faz) pokazano na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie obszaru międzyfazowego (granicy faz) układu rzeczywistego (z lewej strony) oraz wyidealizowanego w sensie Gibbsa (patrz rozdz. 3) z prawej strony

### 2.1. Granica faz

Ze względu na formalną definicję trzech stanów skupienia materii możemy mieć do czynienia z następującymi granicami faz: gaz–ciecz, gaz–ciało stałe, ciecz–ciecz, ciecz–ciało stałe, ciało stałe–ciało stałe. W niniejszym opracowaniu, dotyczącym właściwości nierozpuszczalnych warstw Langmuira i Langmuira–Blodgett, jedną z rozpatrywanych faz będzie zawsze ciecz (przeważnie woda), drugą zaś inna ciecz lub gaz.



Dla nieaktywnych chemicznie i słabo rozpuszczalnych gazów właściwości powierzchni międzyfazowej tylko w niewielkim stopniu zależą od rodzaju gazu i z praktycznego punktu widzenia nie jest istotne, czy rozpatrujemy powierzchnię międzyfazową ciecz–powietrze, ciecz–gaz szlachetny czy wreszcie powierzchnię cieczy w równowadze z parą nasyconą. Dla uproszczenia we wszystkich tych przypadkach użyjemy tego samego terminu – *powierzchnia cieczy*, ale musimy pamiętać, że w pewnych okolicznościach różnice między nimi mogą się stać bardzo istotne.

## 2.2. Molekularny i termodynamiczny opis powierzchni międzyfazowej

We wnętrzu fazy ciekłej cząsteczka doznaje symetrycznego oddziaływania ze strony innych cząsteczek. Wzór Lennard-Jonesa [1], poprawnie opisujący oddziaływania w fazach skondensowanych, pokazuje, że oddziaływanie to ma symetrię kulistą<sup>1</sup> i że dominującą rolę odgrywają oddziaływania o ujemnej energii potencjalnej (przyciąganie międzycząsteczkowe). Cząsteczka znajdująca się na granicy fazy podlega natomiast oddziaływaniu niesymetrycznemu. Niezrównoważone siły przyciągające dążą do wciągnięcia cząsteczki do wnętrza cieczy, a zatem do zmniejszenia powierzchni tej cieczy. Oznacza to, że powiększenie swobodnej powierzchni cieczy, czyli przeniesienie na nią pewnej liczby cząsteczek z jej wnętrza, wymaga wykonania określonej pracy, która wykonana w sposób quasi-statyczny, w stałej temperaturze i bez zmiany objętości cieczy będzie równa zmianie energii swobodnej układu. Używając terminologii termodynamiki, można powiedzieć, że część układu znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie granicy faz wykazuje pewien nadmiar energii swobodnej względem takiej samej masy układu z jej wnętrza. Nadmiar ten jest proporcjonalny do pola powierzchni międzyfazowej i nie zależy od masy rozpatrywanej części układu.

W termodynamice często posługujemy się funkcją stanu opisującą energię lub zmiany energii za pomocą iloczynu dwóch parametrów: intensywnego i ekstensywnego. W celu określenia zmiany stanu termodynamicznego układu zakłada się, że jeden z parametrów jest stały, a drugi zmienny. W zależności od sposobu przekazywania energii do układu lub przez układ do otoczenia jakakolwiek zmiana stanu układu może być wyrażona przez energię wewnętrzną układu

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dn_i - PdV + \sigma ds \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>Potencjał Lennard-Jonesa,  $V = a/r^6 + b/r^{12}$ , będący szczególnym przypadkiem potencjału Mie, opisującego energię potencjalną układu skondensowanego w przybliżeniu sztywnych kul, bez zastrzeżeń można stosować jedynie do opisu oddziaływań w kryształach gazów szlachetnych, gazów dwuatomowych lub kulisto-symetrycznych cząsteczek typu CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> czy NH<sub>3</sub>. W wyrażeniu tym  $a$  i  $b$  są dobiegalnymi parametrami. Pierwszy człon reprezentuje energię przyciągania, drugi zaś – odpychania.

jego energię swobodną

$$dF = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i - PdV + \sigma ds \quad (2.2)$$

lub entalpię swobodną

$$dG = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i + VdP + \sigma ds \quad (2.3)$$

gdzie  $S$  oznacza entropię,  $T$  – temperaturę,  $V$  – objętość,  $P$  – ciśnienie,  $\mu_i$  – potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika,  $n_i$  – liczbę moli składnika  $i$ ,  $s$  – powierzchnię, a  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe, będące miarą *właściwej powierzchniowej energii swobodnej* układu:

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (2.4)$$

W przypadku płaskiej powierzchni międzyfazowej napięcie powierzchniowe możemy także wyrazić za pomocą entalpii swobodnej:

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_i} \quad (2.5)$$

Znaczenie entalpii swobodnej wynika stąd, że  $G$  maleje, gdy temperatura wzrasta pod stałym ciśnieniem i dla stałego składu, ponieważ  $S$  przyjmuje wartości dodatnie. Gdy entropia układu jest duża,  $G$  maleje szybciej. Oznacza to, że zmiana entalpii swobodnej z temperaturą jest dla substancji w fazie gazowej szybsza niż dla cieczy czy ciała stałego.

Entropię tworzenia nowej powierzchni można wyrazić wzorem

$$S^s = -s \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s \quad (2.6)$$

gdzie indeks  $s$  oznacza, że dana funkcja odnosi się do obszaru międzyfazowego (powierzchni). Po podstawieniu równań (2.5) i (2.6) do definicji entalpii swobodnej

$$G^s = H^s - TS^s$$

można otrzymać wyrażenie na entalpię tworzenia powierzchni:

$$H^s = s \left[ \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s \right] \quad (2.7)$$

Na podstawie równań (2.1)–(2.3) można wnioskować o przydatności termodynamiki do opisu różnych procesów fizycznych i chemicznych, w których układ na różne

sposoby może zmieniać swój stan energetyczny, pochłaniając energię (zmiana ma znak „+”) lub przekazując energię do otoczenia (zmiana ma znak „-”). W równaniach tych drugi wyraz opisuje zmianę energii, gdy skład układu ulega zmianie, następuje np. adsorpcja lub desorpcja z powierzchni, a czwarty wyraz, gdy powierzchnia układu ulega zmianie, np. w procesie kondensacji lub dyspersji.

Po zróżniczkowaniu ogólnej zależności  $U = F + TS$  po polu powierzchni dla ustalonej temperatury i objętości znajdziemy związek:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s_{12}}\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial s_{12}}\right) + T \left(\frac{\partial S}{\partial s_{12}}\right) \quad (2.8)$$

w którym lewa strona równania wyraża *właściwą energię wewnętrzną granicy faz*, a pierwszy wyraz po prawej stronie przedstawia *właściwą energię swobodną granicy faz*, zwaną także *napięciem międzyfazowym*. Nawias w drugim wyrazie po prawej stronie równania reprezentuje *właściwą entropię granicy faz*, indeksy 12 dotyczą zaś uogólnienia rozważań na przypadek granicy między dwiema dowolnymi fazami.

Ponieważ  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ , więc właściwą energię wewnętrzną granicy faz można również zapisać jako

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s_{12}}\right)_{T,V} = \sigma_{12} - T \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial T}\right)_V \quad (2.9)$$

Pamiętając, że  $\sigma_{12}$  określa pracę wykonaną podczas zwiększania powierzchni międzyfazowej o jednostkę, równanie (2.9) możemy traktować jako zapis pierwszej zasady termodynamiki dla jednostkowej powierzchni granicy faz:

$$dU_{\text{pow}(V,T=\text{const})} = W_{\text{el,pow}} + Q_{\text{el,pow}} \quad (2.10)$$

Porównując równanie (2.10) z równaniem (2.9), widzimy, że wyraz  $-T \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial T}\right)_V$  reprezentuje ciepło wymienione przez układ podczas zwiększania powierzchni granicy faz o jednostkę. Ponieważ zazwyczaj napięcie międzyfazowe, a zwłaszcza napięcie powierzchniowe, maleje ze wzrostem temperatury, więc zwiększenie powierzchni o jednostkę wymaga nie tylko wykonania pracy, ale powoduje także pochłonięcie ciepła. Towarzyszy temu wzrost entropii układu.

Przedstawiony krótki opis termodynamiki powierzchni nie wyczerpuje oczywiście zagadnienia. Ma on jedynie pokazać, że istnieje zależność między napięciem powierzchniowym a energią swobodną układu.

Powierzchnia międzyfazowa (granica faz) rozgranicza dwa obszary różniące się składem chemicznym i właściwościami fizycznymi. Jeśli – dla prostoty – weźmiemy

pod uwagę granicę faz woda–powietrze, to oczywiście w powietrzu w pewnej odległości od powierzchni znajdziemy głównie cząsteczki tlenu, azotu i innych składników powietrza, w tym pewną ilość pary wodnej. Cząsteczki te znajdują się w dość znacznych od siebie odległościach, wykonują przypadkowe ruchy i doznają przypadkowych zderzeń, charakterystycznych dla fazy gazowej. Podobnie jest pod powierzchnią cieczy. W jej głębi, między stosunkowo gęsto upakowanymi cząsteczkami wody, znajdziemy niewiele tylko cząsteczek będących składnikami rozpuszczonego powietrza, których swoboda jest znacznie ograniczona przez silne oddziaływania między cząsteczkami wody.

Istotne teraz będzie znalezienie odpowiedzi na pytanie, jak gruby jest ten obszar przejściowy. Siły międzyatomowe i międzycząsteczkowe między obiektami nienaładowanymi (niejonowymi) są siłami krótkiego zasięgu, zanikającymi gwałtownie, gdy odległość między tymi obiektami przekroczy kilka dziesiątych nanometra. Z tego powodu możemy przyjąć, że gwałtowna zmiana składu i gęstości między fazami musi następować w warstwie, której grubość jest tego samego rzędu. Jest to o tyle trudne do zrozumienia, że w temperaturze pokojowej w każdej sekundzie z  $1\text{ cm}^2$  powierzchni odparowuje ok.  $10^{21}$  cząsteczek wody i taka sama ich ilość kondensuje na tej powierzchni w przypadku równowagi z parą nasyconą. Z kinetycznej teorii gazu można wyliczyć, że średni czas pobytu cząsteczki wody na powierzchni wynosi  $10^{-6}$  s. Widać więc, że równowaga na *swobodnej powierzchni cieczy* jest osiągnięta w sposób dynamiczny i mimo gwałtownych ruchów cząsteczek w jej pobliżu powierzchnia międzyfazowa stanowi obszar grubości ok. 1 nm. Potwierdziły to już wczesne badania Rayleigha dotyczące lokalnej eliptyczności światła odbitego od powierzchni czystej wody [2], z których wynika, że nieciągłość ośrodka na granicy faz jest bardzo ostra, a „rozmycie” powierzchni swobodnej jest niewiele większe niż średnica cząsteczki. Tak doskonale zdefiniowanie powierzchni oddzielającej ciecz od jej pary nasyconej mimo gwałtownego ruchu cząsteczek w okolicy tej powierzchni jest jednym z zaskakujących przejawów występowania sił przyciągania międzycząsteczkowego działającego na granicy faz.

W pewnych przypadkach oddziaływania typu elektrycznego mogą jednak prowadzić do znacznych odstępstw od prostego modelu krótkozasięgowych sił międzycząsteczkowych [3] i założeń dotyczących niewielkiej grubości granicy faz [4].

### 2.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Oddziaływania międzycząsteczkowe są wynikiem elektrycznej i magnetycznej natury podstawowych składników materii – jąder atomowych i elektronów. Elementarne cząstki materii, obdarzone dodatnimi i ujemnymi ładunkami elektrycznymi, znajdują się w ciągłym ruchu, którego skutkiem są właściwości magnetyczne atomów i cząsteczek.

Ograniczmy się jedynie do oddziaływań elektrycznych. W zależności od energii oddziaływań atomy i cząsteczki odpychają się lub przyciągają. Jest to bezpośrednią

przyczyną istnienia trzech stanów skupienia materii: gazowego, ciekłego i stałego oraz określonych właściwości fizycznych i chemicznych dowolnych zbiorów cząsteczek. Ponieważ granica faz jest także takim zbiorem, więc energia oddziaływań zależy w znacznej mierze od struktury (budowy) i właściwości elektrycznych oddziałujących indywiduów. W opisie właściwości nierozpuszczalnych warstw zaadsorbowanych na rozmaitych powierzchniach międzyfazowych szczególnie istotne okazują się oddziaływania między jonami, jonami i dipolami, a także między dipolami i dipolami indukowanymi. Chociaż słabsze, oddziaływania dyspersyjne (dipol indukowany–dipol indukowany), a także oddziaływania poprzez wiązania wodorowe oraz przeniesienie ładunku muszą być również uwzględnione w opisie zjawisk zachodzących na granicy faz.

W pewnych, określonych warunkach zarówno obojętne atomy, jak i niepolarne cząsteczki ulegają kondensacji, świadczącej o istnieniu sił przyciągających między nimi. Występowanie tych sił, zwanych siłami dyspersyjnymi [5], jest spowodowane fluktuacjami ładunku, pozwalającymi traktować atom lub cząsteczkę jako dipol o zmiennej w czasie wartości momentu dipolowego oraz orientacji. Należy tu podkreślić, że oddziaływania dyspersyjne między jednakowymi cząsteczkami lub atomami w takich samych warunkach są większe niż między różnymi obiektami.

*Wiązanie wodorowe*, w którym bierze udział atom wodoru H i dwa atomy elektroujemne X i Y, jest szczególnym typem oddziaływań. Jeśli oddziaływanie między atomem wodoru z grupy X–H jakiejś cząsteczki a atomem Y jakiejś innej lub nawet tej samej cząsteczki jest silne, to wytwarza się ugrupowanie X–H···Y, w którym atom H odgrywa rolę mostka między atomami X i Y. Warunkiem koniecznym powstania takiego wiązania jest znaczna elektroujemność atomów X i Y oraz istnienie w atomie Y wolnej pary elektronowej. Mimo że wiązanie wodorowe tworzy się dzięki oddziaływaniu elektrostatycznemu protonu z elektronami wolnej pary elektronowej, ma ono w pewnym stopniu również charakter kowalencyjny wskutek delokalizacji tych elektronów. W najczęściej spotykanych wiązaniach wodorowych atomem X bywa atom O lub N (rzadziej atom C jak w HCN), atomem Y zaś atomy O, N lub F. Energia wiązań wodorowych mieści się zazwyczaj w granicach od 10 do 50 kJ/mol i jest o rząd mniejsza niż energia wiązań kowalencyjnych. Najsilniejsze wiązania wodorowe powstają z udziałem najbardziej elektroujemnego atomu fluoru. Powstanie wiązania wodorowego prowadzi do autoasocjacji cząsteczek organicznych, takich jak kwasy, alkohole czy białka. Ciecze takie charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i dużym ciepłem parowania, a w stanie pary bardzo często występują jako dimery.

## 2.4. Napięcie powierzchniowe i energia powierzchniowa

Jak pokazano w p. 2.1, zwiększenie swobodnej powierzchni cieczy o  $\Delta s$  wymaga wykonania pracy wprost proporcjonalnej do wielkości utworzonej powierzchni. Miarą tej pracy, potrzebnej do zwiększenia powierzchni o jednostkę ( $1 \text{ m}^2$ ), wykonanej

w stałej temperaturze i z zachowaniem stałej objętości cieczy, jest napięcie powierzchniowe. Jednostka napięcia powierzchniowego ma więc w układzie SI wymiar  $[\text{J}/\text{m}^2]$  lub  $[\text{N}/\text{m}]$ . Ta druga jednostka ma także swoje własne uzasadnienie fizyczne. Napięcie powierzchniowe można bowiem traktować jako siłę dążącą do zmniejszenia powierzchni granicy faz (napięcia powierzchniowego) przypadającą na jednostkę długości.

#### 2.4.1. Napięcie powierzchniowe czystych cieczy

Napięcie powierzchniowe cieczy jest wielkością charakteryzującą daną ciecz i jest to zrozumiałe, gdyż cząsteczki różnych cieczy różnią się energią oddziaływań międzycząsteczkowych. Wartości napięcia powierzchniowego kilku cieczy stosunkowo często używanych w badaniach warstw powierzchniowych podano w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Napięcie powierzchniowe niektórych cieczy mierzone względem powietrza w temperaturze 293 K

Związek	$\sigma$ [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
Rtęć	485
Woda	72,8
Gliceryna	63,4
Glikol etylenowy	47,7
Nitrobenzen	41,8
Acetonitryl	29,3
Benzen	28,9
Toluen	28,5
Czterochlorek węgla	26,8
Aceton	23,7
Alkohol etylowy	22,3
Heksan	18,4
Eter etylowy	17,01

Jak wiadomo, napięcie powierzchniowe zmniejsza się ze wzrostem temperatury, dążąc do zera, gdy temperatura zbliża się do temperatury krytycznej ( $T_{kr}$ ). Doświadczenia Eötvösa [6], a później Ramseya i Shieldsa [7] wykazały, że dla cieczy organicznych iloczyn napięcia powierzchniowego i objętości molowej  $V$  jest liniową funkcją temperatury:

$$\sigma V^{2/3} = k(T_{kr} - T - 6) \quad (2.11)$$

gdzie  $k$  jest stałą, która dla niezasocjowanych cieczy wynosi ok.  $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J}/(\text{mol}^{2/3} \cdot \text{K})$ .

### 2.4.2. Napięcie powierzchniowe roztworów

Napięcie powierzchniowe roztworu jest zazwyczaj inne niż napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika. Wodne roztwory silnych elektrolitów nieorganicznych o niewielkich anionach i kationach wykazują na przykład napięcie powierzchniowe większe niż napięcie powierzchniowe czystej wody, przeciwnie niż silne elektrolity dysocjujące na jony dużych rozmiarów, takie jak jony sulfonowe czy fosforanowe. W przypadku roztworów wodnych częściej występuje zmniejszenie niż zwiększenie napięcia powierzchniowego. Dotyczy to zwłaszcza roztworów związków organicznych, takich jak alkohole, aldehydy, aminy, kwasy i ich sole, estry itp., których cząsteczki zawierają grupy polarne. Substancje zmniejszające napięcie powierzchniowe nazywamy substancjami powierzchniowo czynnymi.

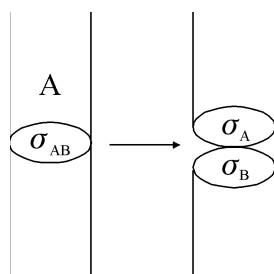
W 1908 roku polski fizykochemik Bogdan Szyszkowski ustalił empiryczne równanie opisujące zmianę napięcia powierzchniowego wodnych roztworów kwasów tłuszczowych i innych związków organicznych względem napięcia powierzchniowego wody, obowiązujące w szerokim zakresie stężeń [8]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = b \ln(1 + ac) \quad (2.12)$$

gdzie  $\sigma_0$  jest napięciem powierzchniowym czystej wody,  $\sigma$  – napięciem powierzchniowym roztworu,  $c$  – stężeniem substancji rozpuszczonej wyrażonym w molach na liter, a  $a$  i  $b$  są stałymi charakterystycznymi dla szeregu homologicznego.

### 2.4.3. Adhezja, kohezja, zwilżanie

Zjawisko polegające na połączeniu się dwóch powierzchni różnych ciał nazywamy adhezją lub przyleganiem. W adhezji mogą uczestniczyć siły elektrostatyczne, dyspersyjne, siły wiązania wodorowego, a nawet siły wiązań chemicznych.



Rys. 2.2. Praca adhezji

Proces ponownego rozdziału tych ciał z jednoczesnym utworzeniem dwóch nowych powierzchni o tej samej, jednostkowej wielkości wymaga nakładu energii, zwanego pracą adhezji,  $W_{adh}$ . Proces ten przedstawiono schematycznie na rys. 2.2.

Najczęściej mówimy o zjawisku adhezji, gdy mamy do czynienia ze zwilżaniem ciała stałego przez ciecz lub z bezpośrednim kontaktowaniem się niemieszających się cieczy. W praktyce dotyczy to takich czynności, jak klejenie, pranie, czyszczenie chemiczne, farbowanie czy wreszcie smarowanie.

W myśl definicji właściwej powierzchniowej energii swobodnej praca adhezji może być zapisana jako:

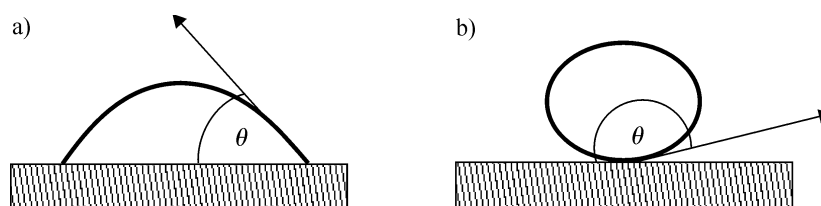
$$W_{adh}^{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (2.13)$$

gdzie  $\sigma_A$  jest napięciem powierzchniowym ciała A (najczęściej cieczy),  $\sigma_B$  – napięciem powierzchniowym ciała B (najczęściej ciała stałego lub cieczy),  $\sigma_{AB}$  zaś – napięciem międzyfazowym na granicy ciał A i B.

Podobnie można zdefiniować pracę *kohezji*,  $W_{\text{koh}}$ , jako pracę potrzebną do rozzerwania jednorodnego słupa substancji o jednostkowym przekroju z utworzeniem dwóch jednostkowych powierzchni swobodnych o tym samym polu. Pracę kohezji można zatem wyrazić jako

$$W_{\text{koh}} = 2\sigma_A \quad (2.14)$$

Od równowagi między odpowiedzialnymi za adhezję i kohezję siłami elektrostatycznymi, dyspersyjnymi, siłami wiązania wodorowego, a nawet siłami van der Waalsa będzie zatem zależeć zachowanie kropli cieczy umieszczonej na powierzchni ciała stałego (lub innej cieczy). Jeśli siły przylegania między cieczą a ciałem stałym będą większe niż siły spójności cieczy, to kropla będzie się rozpląwać po jego powierzchni. Mówimy wtedy, że ciecz zwilża ciało stałe. Przeciwnie, jeśli siły spójności cieczy są większe od sił przylegania między cieczą a ciałem stałym, to mówimy, że ciecz nie zwilża ciała stałego. W zależności od zdolności do zwilżania kropla cieczy umieszczona na powierzchni ciała stałego przyjmuje kształt bardziej lub mniej kulisty, a miarą zwilżania jest kąt  $\theta$  utworzony przez powierzchnię ciała stałego i styczną do powierzchni cieczy w punkcie zetknięcia się faz, czyli mierzony od strony cieczy (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Ciecz zwilżająca ciało stałe (a) oraz ciecz nie zwilżająca ciała stałego (b),  $\theta$  – kąt zwilżania

Równowagę sił powierzchniowych na granicy faz ciecz–ciało stałe określa równanie, znane pod nazwą równania Younga [9]:

$$\sigma_A \cos \theta = \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (2.15)$$

lub po połączeniu równania (2.15) z równaniem (2.13)

$$\cos \theta = \frac{W_{\text{adh}}}{\sigma_A} - 1 \quad (2.16)$$

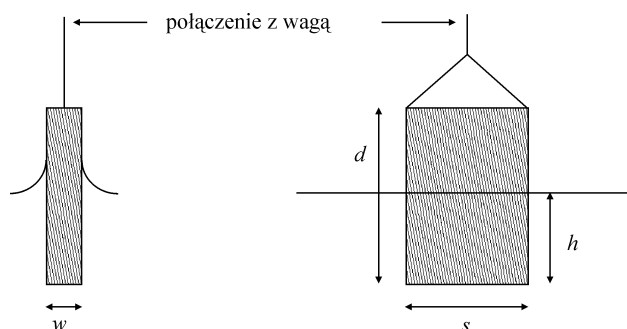
Oznaczenie symboli jest tu takie samo jak w równaniu (2.13), a  $\theta$  oznacza kąt zwilżania.



#### 2.4.4. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe jest zatem podstawowym parametrem określającym stan energetyczny powierzchni. Istnieje wiele metod pomiaru napięcia powierzchniowego, takich jak metoda du Noüy – oderwania pierścienia, metoda pęcherzykowa, metoda ważenia kropli czy metoda zliczania kropeł. Są to metody względne i wymagają wprowadzenia bardziej lub mniej zaawansowanych poprawek, porównujących badaną ciecz rzeczywistą z cieczą doskonałą.

Istnieją także metody bezwzględne, umożliwiające bezpośredni i prosty pomiar napięcia powierzchniowego lub jego zmian. Należy do nich np. bardzo dokładna metoda wzniesienia kapilarnego, której podstawą fizyczną jest zależność prężności pary nasyconej od krzywizny powierzchni, a także tzw. metoda płytki Wilhelmy’ego [10].



Rys. 2.4. Płytkę Wilhelmy’ego częściowo zanurzona w cieczy

Metoda ta opiera się na podstawowej obserwacji, że po zetknięciu doskonale zwilżalnej płytki szklanej lub platynowej (płytki Wilhelmy’ego) z powierzchnią cieczy (wody) ciecz tworzy przy powierzchni płytki menisk wklęsły, a siły napięcia powierzchniowego wciągają ją w głąb cieczy (rys. 2.4). Ciężar cieczy, która wznosi się ponad powierzchnię, jest równoważony (i określony) przez napięcie powierzchniowe. Wypadkowa siła (wypadkowy ciężar)  $W_{\text{calc}}$  działająca na płytkę o rozmiarach  $d$ ,  $s$ ,  $w$  (długość, szerokość i grubość płytki) wykonaną z materiału o gęstości  $\rho_{pl}$ , zanurzoną do głębokości  $h$  w cieczy o gęstości  $\rho_c$ , wynosi zatem:

$$W_{\text{calc}} = \rho_{pl} g d s w + 2\sigma (s + w) \cos \theta - \rho_c g s w h \quad (2.17)$$

gdzie  $\sigma$  jest napięciem powierzchniowym cieczy,  $\theta$  – kątem zwilżania, a  $g$  przyspieszeniem ziemskim. Równanie (2.17) jest spełnione z dokładnością 0,1%, i w ramach tej dokładności żadne poprawki nie są konieczne [11]. Większą dokładność można uzyskać przez uwzględnienie w równaniu (2.17) ciężaru słupa cieczy bezpośrednio pod płytką [12]. Można by jeszcze wziąć pod uwagę fakt, że na płytce ponad meniskiem znajduje się zaadsorbowana warstwa pary, łagodnie przechodząca w menisk. Uwzględnienie jej ciężaru dałoby dalszą poprawę dokładności pomiaru [13], lecz już

na pierwszy rzut oka widać, że doskonale zwilżanie płytki (a więc charakteryzujące się zerowym kątem zwilżania,  $\cos\theta = 1$ ) jest jak najbardziej pożądane. W takim przypadku można wyznaczyć zmianę napięcia powierzchniowego przez pomiar zmiany ciężaru stacjonarnie zamocowanej płytki

$$\pi = -\Delta\sigma = \frac{-\Delta W}{p} \quad (2.18)$$

albo przez pomiar zmiany jej zanurzenia

$$\pi = -\Delta\sigma = -\frac{\rho_c g^{sw}}{p} \Delta h \quad (2.19)$$

$p$  oznacza tu obwód zanurzonej płytki ( $p = 2(s + w)$ ), a  $\Delta h$  – zmianę głębokości jej zanurzenia.

W przypadku niecałkowitego zwilżania zmiana ciężaru płytki po jej zetknięciu z powierzchnią cieczy musi uwzględniać kąt zwilżania  $\theta$ :

$$\Delta W = \Delta\sigma p \cos\theta \quad (2.20)$$

Jeśli chcemy mierzyć jedynie napięcie powierzchniowe cieczy, to możemy poprawić zwilżalność przez zmatowienie powierzchni płytki platynowej lub użycie jako płytki Wilhelmy'ego paska bibuły chromatograficznej [14]. Pewną modyfikacją opisaną metody jest zawieszenie płytki na wadze w ten sposób, aby płytka była częściowo zanurzona w cieczy i wyznaczenie ciężaru menisku z różnicy ciężarów. Sposób ten zdobył szczególną popularność w badaniach adsorpcji powierzchniowej i badaniu warstw powierzchniowych, czyli tam, gdzie istotny jest pomiar zmiany napięcia powierzchniowego. Pomiar napięcia powierzchniowego z użyciem płytki Wilhelmy'ego jest obecnie w pełni skomputeryzowany, tak że można mierzyć zarówno samo napięcie powierzchniowe, jak i jego zmiany i to nie tylko w funkcji czasu, ale także w funkcji dowolnej innej zmiennej. Mimo wielu bezsprzecznych zalet omawiana metoda ma również pewne niedogodności. Główny problem dotyczy zwilżalności samej płytki. Z równania (2.20) widać, że dokładny pomiar napięcia powierzchniowego wymaga nie tylko znajomości kąta zwilżania, ale i zachowania jego stałości podczas całego eksperymentu. O ile można być pewnym, że na początku eksperymentu użycie czystej płytki zapewnia całkowitą jej zwilżalność, o tyle w trakcie eksperymentu badana monowarstwa może się zaadsorbować na płytce, zmieniając wartość kąta zwilżania  $\theta$ . Użycie bibułowej płytki Wilhelmy'ego i w tym przypadku okazuje się bardzo pożyteczne, gdyż w każdym pomiarze można użyć świeżej płytki, nie wprowadzając zanieczyszczeń pochodzących z samej płytki<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Aby uniknąć zabrudzenia, pocięte kawałki bibuły można przechowywać pod powierzchnią wody.

## 2.5. Literatura cytowana

- [1] LENNARD-JONES J. E., *Wave functions of many-electron atoms*, Proc. Cambr. Philos. Soc., 1931, 27, 469–480.
- [2] LORD RAYLEIGH, *On reflection from liquid surfaces in the neighbourhood of the polarizing angle*, Phil. Mag., 1892, 33, 1–19.
- [3] FÖRSTER T., *Intermolecular transfer of electronic energy*, Z. Elektrochem., 1960, 64, 157–165 oraz odnośniki literaturowe tam zawarte.
- [4] ADAMSON A. W., *The Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley, New York, 1990, (wyd. V), rozdz. 6.
- [5] LONDON F., *Theory and systematics of molecular forces*, Z. Physik, 1930, 6, 245–79.
- [6] EÖTVÖS R., *Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecular Volume*, Ann. Phys. Chem. (Wied.), 1886, 27, 448–459.
- [7] RAMSEY W., SHIELDS J., *The molecular complexity of liquids*, J. Chem. Soc., 1893, 1089–1109.
- [8] von SZYSZKOWSKI B., *Experimentelle Studien über Kapillare Eigenschaften der wässerigen Lösungen Fettsäuren*, Z. phys. Chem., 1908, 64, 385–414.
- [9] YOUNG T., *Miscellaneous Works*, Vol. 1, G. Peacock (Ed.), Murray, London, 1855, p. 418.
- [10] WILHELMI L., *Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers*, Ann. Phys. Chem, 1863, 119, 177–217.
- [11] JORDAN D. O., LANE J. E., *A thermodynamic discussion of the use of a vertical plate to measure surface tension*, Australian J. Chem., 1964, 17, 7–15.
- [12] GAONKAR A. G., NEUMAN R. D., *The effect of wettability of Wilhelmy plate and du Nouey ring on interfacial tension measurements solvent extraction systems*, J. Colloid Interface Sci., 1984, 98, 112–119.
- [13] ADAMSON A. W., ZEBIB A., *Transition region between an infinite plane and an adsorbed film*, J. Phys. Chem., 1980, 84, 2619–2623.
- [14] GAINES Jr. G.L., *Contact angle during monolayer deposition*, J. Colloid Interface Sci., 1977, 59, 438–446.

### 3. Adsorpcja na granicy faz ciecż–gaz

Zjawisko polegające na samorzutnym gromadzeniu się cząsteczek na granicy faz nazywamy adsorpcją. Proces adsorpcji jest procesem korzystnym energetycznie, gdyż prowadzi do zmniejszenia napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego.

#### 3.1. Równanie stanu gazu dwuwymiarowego

Z doświadczenia wiemy, że wodne roztwory wielu związków organicznych, takich jak alkohole, kwasy tłuszczowe czy ich sole wykazują znacznie mniejsze napięcie powierzchniowe niż czysta woda. Oczekujemy więc, że cząsteczki związków zmniejszających napięcie powierzchniowe, zwanych związkami powierzchniowo czynnymi lub surfaktantami, będą wykazywać szczególną tendencję do gromadzenia się (adsorpcji) na powierzchni ciecży. Dokładny termodynamiczny opis tego zjawiska nie jest jednak łatwy, choćby ze względu na niemożność ścisłego określenia grubości fazy powierzchniowej. W 1878 roku J. W. Gibbs pokonał trudności opisu termodynamicznego i wyprowadził ściśle *równanie adsorpcji powierzchniowej* [1]. Ponieważ jednak Gibbs posługiwał się trudnymi do objaśnienia bez szerszego komentarza pojęciami, takimi jak np. *bezobjętościowa faza powierzchniowa*, wyprowadzając obecnie równania adsorpcji, posługujemy się wywodem przedstawionym ponad 60 lat później przez E. A. Guggenheima [2].

W opisie tym granica między dwiema fazami, jednolitymi w każdym ich punkcie, stanowi obszar przejściowy o skończonej grubości, chociaż sama grubość nie jest istotna, gdyż nie jest uwzględniona w żadnym z równań opisujących właściwości fazy. Entalpia swobodna układu składającego się z faz A, B i fazy powierzchniowej AB jest sumą entalpii poszczególnych faz. Dla niewielkiej, odwracalnej zmiany stanu różniczkę entalpii swobodnej  $dG$  można, posługując się wzorem (2.3), zapisać jako

$$dG^{AB} = -S^{AB} dT + \sum_i \mu_i dn_i^{AB} + VdP + \sigma ds \quad (3.1)$$

lub, zakładając stałość ciśnienia i temperatury, jako:

$$dG^{\text{AB}} = \sum_i \mu_i dn_i^{\text{AB}} + \sigma ds \quad (3.2)$$

gdzie  $n_i^{\text{AB}}$  oznacza liczbę moli  $i$ -tego składnika w fazie powierzchniowej AB.

Zakładając stałość składu i całkując to wyrażenie po całej powierzchni, otrzymamy wyrażenie na entalpię swobodną takiej ilości fazy, której powierzchnia wynosi  $s$ :

$$G^{\text{AB}} = \sum_i \mu_i n_i^{\text{AB}} + \sigma s \quad (3.3)$$

Porównanie różniczki zupełnej tego wyrażenia, obliczonej dla stałego  $p$  i  $T$ , z wyrażeniem (3.2) prowadzi do wniosku, że

$$\sum_i d\mu_i n_i^{\text{AB}} + s d\sigma = 0 \quad (3.4)$$

Jest to tzw. równanie Gibbsa–Duhema, które dla fazy objętościowej przyjmuje postać:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.5)$$

Dla roztworu dwuskładnikowego równania (3.4) i (3.5) możemy przepisać w postaci:

$$n_1^{\text{AB}} d\mu_1 + n_2^{\text{AB}} d\mu_2 = 0 \quad (3.6)$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (3.7)$$

a indeksy 1 i 2 oznaczają tu składniki 1 i 2.

Ponieważ w stanie równowagi termodynamicznej między fazą objętościową a fazą powierzchniową potencjały chemiczne obu faz są równe, tj.  $d\mu_i = d\mu_i^{\text{AB}}$ , więc na podstawie zależności (3.7) możemy wyeliminować  $d\mu_1$  ze wzoru (3.6), otrzymując:

$$\left( n_2^{\text{AB}} - n_2 \frac{n_1^{\text{AB}}}{n_1} \right) d\mu_2 = -s d\sigma \quad (3.8)$$

Przyjmując zaproponowaną przez Gibbsa zasadę wyboru „równoważnej” ilości fazy objętościowej<sup>3</sup> i oznaczając rozpuszczalnik jako składnik 1, możemy napisać, że  $n_1 = n_1^{\text{AB}}$  i wobec tego

---

<sup>3</sup>Określenie „równoważną” możemy rozumieć jako jednakową pod względem masy, objętości i całkowitej liczby moli zawartych w rozpatrywanych fazach, albo, jak zaproponował Gibbs, można zażądać, aby liczby moli rozpuszczalnika w obu fazach były jednakowe.

$$\frac{n_2^{\text{AB}} - n_2}{s} = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_{p,T} \quad (3.9)$$

Oznaczenie pochodnej cząstkowej zostało wprowadzone dla podkreślenia, że mamy do czynienia z warunkami izotermiczno-izobarycznymi. Lewa strona równania (3.9) jest zazwyczaj oznaczana symbolem  $\Gamma_2^{(1)}$  i nosi nazwę nadmiaru powierzchniowego Gibbsa. Wyraża ona różnicę między liczbą moli substancji rozpuszczonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni a liczbą moli tej substancji w równoważnej (w sensie Gibbsa) ilości fazy objętościowej.

Biorąc pod uwagę, że  $d\mu_2 = RT d \ln a_2 = RT da_2/a_2$ , równanie (3.9) można także zapisać w postaci:

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_{T,p} \quad (3.10)$$

gdzie  $a_2$  jest aktywnością substancji rozpuszczonej. Jest to równanie *izotermi adsorpcji Gibbsa*, fundamentalne dla zjawisk powierzchniowych. Poucza nas ono, że jeśli rozpuszczona substancja obniża napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika –  $(\partial \sigma / \partial a_2)_{T,p} < 0$ , to jej cząsteczki gromadzą się na swobodnej powierzchni roztworu i  $\Gamma_2^{(1)} > 0$ . Cząsteczki substancji zwiększających napięcie powierzchniowe dążą natomiast do wnętrza cieczy, „unikając” jej powierzchni ( $(\partial \sigma / \partial a_2)_{T,p} > 0$  i  $\Gamma_2^{(1)} < 0$ ).

Należy także pamiętać, że równania (3.9) i (3.10) wyrażają nadmiar powierzchniowy, rozumiany w sensie Gibbsa, tzn. że dla rozpuszczalnika jest on z definicji równy 0.

Nadmiar powierzchniowy  $\Gamma_i^{(1)}$  ma wymiar mol·m<sup>-2</sup>. Dzieląc odwrotność  $\Gamma_i^{(1)}$ , wyrażającą powierzchnię, jaka przypada na jeden mol substancji w fazie powierzchniowej ( $1/\Gamma_i^{(1)} = A_M$ ) przez liczbę Avogadra, otrzymamy powierzchnię przypadającą na jedną cząsteczkę  $A_{cz} = (N_A \Gamma_i^{(1)})^{-1}$ .

Dla roztworów rozcieńczonych, dla których  $ac_i \ll 1$ , równanie Szyszkowskiego (2.12) przyjmuje postać  $\sigma_0 - \sigma = bac_i$ , a nadmiar powierzchniowy wyraża się jako:

$$\Gamma_i^{(1)} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT} \quad (3.11)$$

Oznaczając  $\sigma_0 - \sigma = \pi$  oraz biorąc pod uwagę, że  $1/\Gamma_i^{(1)} = A_M$ , równanie (3.11) przekształcamy do postaci:

$$\pi A_M = RT \quad (3.12)$$

lub dla  $n$  moli do postaci

$$\pi n A_M = nRT \quad (3.12a)$$

Równania (3.12) i (3.12a) mają postać analogiczną do równania stanu gazu doskonałego, w którym objętość zastąpiono powierzchnią. Podobieństwo tych równań do równania Clapeyrona jest więcej niż formalne; mimo że po lewej stronie równania stanu gazu doskonałego występują wielkości o wymiarach  $[\text{N}\cdot\text{m}^{-2}]$  i  $[\text{m}^3]$ , a w równaniach (3.12) i (3.12a)  $[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$  i  $[\text{m}^2]$ , w obu przypadkach iloczyn tych wielkości ma wymiar energii. Ponieważ powierzchnia jest przestrzenią dwuwymiarową, w której cząsteczki mają dwa stopnie swobody ruchu translacyjnego, równania (3.12) i (3.12a) nazywamy równaniami gazu dwuwymiarowego. Można zatem przyjąć, że cząsteczki związku powierzchniowo czynnego zaadsorbowane na powierzchni stanowią *gazową warstwę powierzchniową*. Cząsteczki tej warstwy mogą zupełnie swobodnie poruszać się po powierzchni cieczy i, uderzając o ograniczające ją ścianki, wywierają na nie *ciśnienie powierzchniowe*, którego miarą jest wielkość  $\sigma_0 - \sigma = \pi$ .

### 3.2. Warstwy monomolekularne na powierzchniach ciekłych

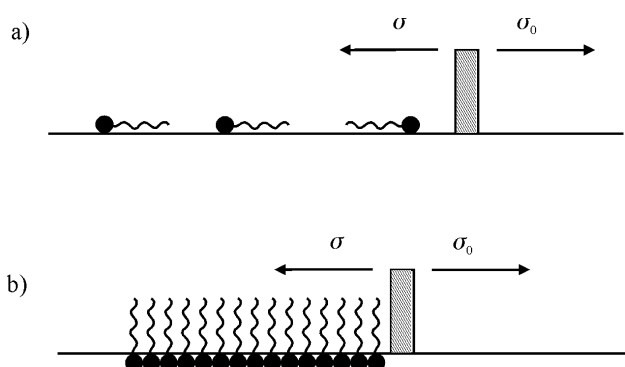
Chociaż równanie Gibbsa stosuje się do każdej granicy faz, jednak najwięcej uwagi poświęcono badaniu zjawisk zachodzących na powierzchni wody i roztworów wodnych. Dla małych stężeń zaadsorbowanych cząsteczek gaz powierzchniowy można uważać za gaz doskonały, gdyż energia oddziaływań międzycząsteczkowych jest niewielka w porównaniu z energią termiczną ruchu translacyjnego ( $2\cdot(1/2)kT$ ), a powierzchnia własna cząsteczek jest znikomo mała w porównaniu z całą powierzchnią cieczy. Wzrost stężenia powoduje wzrost powierzchni własnej zaadsorbowanych cząsteczek, co oznacza, że na jedną cząsteczkę przypada mniejsza powierzchnia swobodna. Powoduje to wzrost wzajemnych oddziaływań i zmniejszenie swobody ruchów cząsteczek w warstwie, a zachowanie gazu powierzchniowego odbiega od zachowania gazu idealnego i pojawiają się odstępstwa od równania (3.12). Odstępstwa te występują dla tym mniejszego stężenia, im dłuższy jest łańcuch węglowodorowy w cząsteczce, tzn. im większą wartość ma stała  $a$  w równaniu Szyszkowskiego (2.12). Gdy stężenie powierzchniowe osiągnie dostatecznie dużą wartość, może dojść do zjawiska analogicznego do kondensacji gazu. To maksymalne stężenie gazu powierzchniowego odpowiada utworzeniu przez cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej ściśle upakowanej, monomolekularnej warstwy powierzchniowej. Cząsteczki w tej warstwie są ułożone w przybliżeniu prostopadle do powierzchni cieczy (wody). Znalazło to potwierdzenie w klasycznych już dziś badaniach zachowania się cząsteczek wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi na powierzchni wody, prowadzonych przez Irvinga Langmuira na początku XX w. [3]<sup>4</sup>. Jeszcze wcześniej, bo w 1891 roku, Agnieszka

<sup>4</sup>Bardzo interesujący opis historii badań warstw monomolekularnych na powierzchni cieczy można znaleźć w VIII rozdziale książki G. G. Roberta *Langmuir–Blodgett Films* [4]. Historię tych badań opisał również w skrócie A. W. Adamson w książce *Fizykochemia powierzchni* (rozdz. IV) [5].

Pockels stwierdziła [6], że niewielka ilość oleju nierozpuszczalnego w wodzie, nanie-siona na jej powierzchnię w kropli benzyny, tworzy po jej odparowaniu ciekłą warstwę powierzchniową, której obszar można zmieniać przesuwającym po powierzchni paskiem woskowanego papieru. W trakcie „zgarniania” warstwy taką papierową barierą napięcie powierzchniowe oleju (kwasu tłuszczowego) niewiele się zmienia, aż do chwili, gdy powierzchnia przypadająca na jedną cząsteczkę osiągnie wartość ok.  $0,2 \text{ nm}^2$  (tzw. punkt Pockels). Wówczas, jak stwierdził Rayleigh [7], cząsteczki zaczynają się ze sobą stykać i dalsze ściskanie warstwy, związane z dostarczaniem energii do układu, powoduje gęściejsze upakowanie cząsteczek. Takie „kurczenie się” warstwy prowadzi do zmniejszenia jej całkowitej energii swobodnej i w konsekwencji do zmniejszenia napięcia powierzchniowego. Ponieważ po jednej stronie „bariery” znajduje się warstwa zmniejszająca napięcie powierzchniowe wody do wartości  $\sigma$ , a po drugiej czysta powierzchnia wody o napięciu powierzchniowym  $\sigma_0$ , więc warstwa powierzchniowa będzie przeciwdziałać kompresji warstwy siłą:

$$l(\sigma_0 - \sigma) = l\Delta\sigma \quad (3.13)$$

gdzie  $l$  jest długością bariery, a  $\Delta\sigma$  ma sens wprowadzonego wcześniej ciśnienia powierzchniowego  $\pi$ . Schematyczny obraz sił działających na barierę ograniczającą zasięg warstwy powierzchniowej przedstawiono na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Rozkład sił działających na barierę ograniczającą zasięg warstwy powierzchniowej (wczesne eksperymenty Langmuira, Pockels i Rayleigha):  
a) powierzchniowa warstwa gazowa, b) powierzchniowa warstwa skondensowana

Od początku swoich badań nad warstwami powierzchniowymi Langmuir podkreślał, jak ważne jest użycie w badaniach czystych chemicznie substancji typu wyższych kwasów tłuszczowych zamiast używanych wcześniej (np. przez A. Pockels) naturalnych olejów. Langmuir zauważył, że punkt A. Pockels był taki sam dla kwasów tłuszczowych o długości łańcucha od 16 do 26 atomów węgla. Mogło to oznaczać tylko jedno, że – zgodnie z sugestią Lorda Rayleigha [7] – cząsteczki tych kwasów ustawiają się na powierzchni wody prostopadle do jej powierzchni. Na podstawie znajomości gęstości i masy molowej kwasu palmitynowego można obliczyć, że obję-

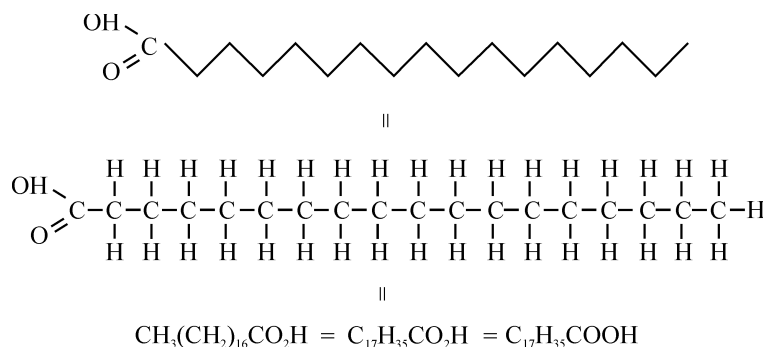


tość jego cząsteczki wynosi  $0,495 \text{ nm}^3$ . Oznacza to, że cząsteczka ta, zajmując  $0,21 \text{ nm}^2$  powierzchni, mogłaby (założywszy kwadratowy kształt jej czoła) mieć długość 2,3 nm. Na podstawie rozważań tego typu uzyskano na początku XX w. pierwsze informacje o rozmiarach i kształcie molekuł.

Taką nierozpuszczalną warstwę monomolekularną, stanowiącą jednolitą fazę, otrzymaną przez kompresję substancji powierzchniowo czynnej rozpostartej na powierzchni wody lub innej cieczy (zwanej *fazą nośną* lub *subfazą*), nazywamy warstwą Langmuira. Substancję tę nanosi się na fazę nośną w postaci roztworu w lotnym rozpuszczalniku, niemieszającym się z subfazą. Większość niepolarnych rozpuszczalników organicznych jest wystarczająco lotna i wystarczająco mało rozpuszczalna w wodzie, aby mogły być użyte w badaniach nierozpuszczalnych monowarstw. Jeśli nie ma innych, specjalnych wymagań, to uważa się, że najodpowiedniejsze są rozpuszczalniki o temperaturze wrzenia od 40 do 80 °C. Niektóre lotne rozpuszczalniki organiczne mogą być jednak rozpuszczalne w wodzie i ich użycie może spowodować, że materiał potrzebny do utworzenia warstwy zamiast pojawić się na powierzchni, zostanie „zatopiony” i/lub wytrąci się. Obserwuje się to często, gdy do rozpuszczania kwasów alifatycznych, a zwłaszcza kwasów fluorowanych, zostanie użyty aceton lub alkohol izopropylowy.

### 3.3. Materiały do otrzymywania warstw Langmuira

Badane przez uczonych w początkach XX w. substancje tworzące na powierzchni wody nierozpuszczalne, monomolekularne warstwy Langmuira należą do klasy związków, których cząsteczki mają budowę amfifilową. Zazwyczaj są to długołańcuchowe kwasy lub alkohole alifatyczne, których cząsteczki składają się z dwóch części: hydrofilowej i hydrofobowej (nazywanej też grupą oleofilową). Klasycznym materiałem, charakteryzującym się taką budową cząsteczki i tworzącym monowarstwy, jest kwas stearynowy (rys. 3.2).

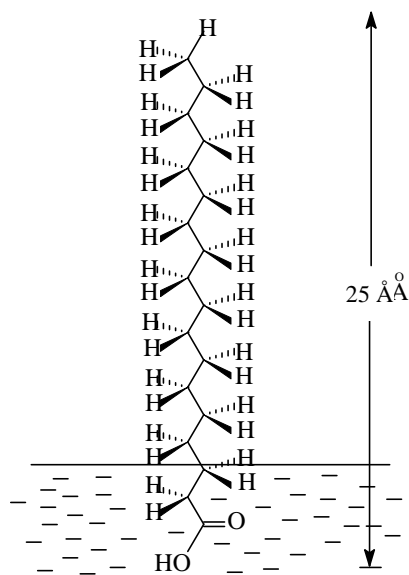


Rys. 3.2. Różne sposoby przedstawienia wzoru chemicznego kwasu stearynowego (oktadekanowego)

Krótkołańcuchowe kwasy alifatyczne i alkohole, takie jak kwas octowy lub alkohol etylowy, całkowicie mieszają się z wodą. W miarę wzrostu długości łańcucha węglowodorowego w cząsteczce rozpuszczalność węglowodorów w wodzie się zmniejsza. Przyjmuje się, że cząsteczki kwasów lub alkoholi alifatycznych o łańcuchach zawierających więcej niż 14 atomów węgla są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie.

Ze względu na silnie hydrofilowy charakter grupy  $-\text{COOH}$  można na ogół przyjąć, że w wodzie jest zanurzona nie tylko sama grupa kwasowa, ale także co najmniej jedna grupa metylenowa ( $-\text{CH}_2-$ ) (rys. 3.3). Rozpuszczalność cząsteczek amfifilowych w wodzie, a zatem także ich przydatność do tworzenia warstw Langmuira, zależy nie tyle od samej długości łańcucha czy od polarności grupy hydrofilowej, ile raczej od równowagi między długością łańcucha alkilowego a „siłą” grupy hydrofilowej. Jak już wspomniano, hydrofobową część cząsteczki amfifilowej stanowi zwykle terminalna grupa związków alifatycznych, czyli grupa  $\text{CH}_3$ , a hydrofilowość zapewnia obecna na drugim końcu łańcucha alifatycznego grupa polarna typu  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NH}_2$  czy jony typu  $-\text{OSO}_3^-$  lub  $-\text{OPO}_3^{2-}$ . Brak polarnej grupy funkcyjnej w łańcuchu powoduje, że cząsteczki długołańcuchowych węglowodorów, takich jak dekan ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) czy *n*-heksadekan (cetan –  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ), nie są zdolne do tworzenia warstw Langmuira, a ich skupiska na powierzchni wody pływają w postaci kropelek lub soczewek. Cząsteczki zawierające polarną grupę funkcyjną adsorbują się natomiast na powierzchni wody, ściśle na granicy faz woda–powietrze (hydrofilowa część cząsteczki jest zanurzona w wodzie, a hydrofobowa znajduje się w powietrzu), co powoduje, że zmniejszają one napięcie powierzchniowe wody. Równowaga między długością łańcucha alkilowego i „siłą” grupy hydrofilowej ulega zmianie, gdy miejsce wody jako subfazy zajmuje ciecz organiczna lub rtęć. Okazuje się, że np. cząsteczki *n*-oktakożanu, zawierające 28 atomów węgla w nasyconym łańcuchu węglowodorowym, mogą tworzyć stabilną monowarstwę na powierzchni rtęci [8].

Wytłumaczeniem tego faktu może być np. wzrost sił dyspersyjnych między powierzchnią rtęci, której napięcie powierzchniowe jest ok. sześciokrotnie większe niż napięcie powierzchniowe wody, a cząsteczkami *n*-oktakożanu do wartości wystarczającej do utworzenia monowarstwy, w której cząsteczki leżą płasko na powierzchni. Istnieją także doniesienia, że niektóre częściowo fluorowane związki organiczne tworzą stabilne, nierozpuszczalne monowarstwy na powierzchni cieczy organicznych,



Rys. 3.3. Przypuszczalne ułożenie cząsteczki kwasu stearynowego na powierzchni wody

takich jak np. gliceryna [9]. W tym przypadku z kolei pewna część molekuly jest przyciągana do powierzchni, podczas gdy budowa pozostałej części zapobiega rozpuszczalności. Można by się tu pokusić o utożsamienie pojęcia rozpuszczalności z pojęciem przyciągania do powierzchni międzyfazowej. Jednak w przypadku granicy faz woda–powietrze bezsprzecznie słuszne jest kojarzenie pojęcia przyciągania do powierzchni z polarnymi właściwościami grupy funkcyjnej. Hydrofilową efektywność wielu grup funkcyjnych cząsteczek pochodnych parafiny ( $C_{16}$ ) w tworzeniu stabilnych, nierozpuszczalnych monowarstw Langmuira określił Adam [10] (tabela 3.1).

Tabela 3.1. Efektywność grup funkcyjnych w tworzeniu warstw Langmuira przez cząsteczki pochodnych długołańcuchowych węglowodorów alifatycznych

Bardzo mała; nie tworzy warstwy	Mała; warstwa niestabilna	Duża; warstwy stabilne dla $C_{16}$	Bardzo duża; substancje o łańcuchu $C_{16}$ rozpuszczają się
$-\text{CH}_2\text{I}$ $-\text{CH}_2\text{Br}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{NO}_2$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ $-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{COOH}$ $-\text{CN}$ , $-\text{CONH}_2$ $-\text{CH}=\text{NOH}$ , $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $-\text{C}_2\text{COCH}_3$ , $-\text{NHCONH}_2$ $-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{SO}_3^-$ $-\text{OSO}_3^-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4^-$ $-\text{NR}_3^+$

Chociaż dane przedstawione w tabeli 3.1 ułatwiają wybór właściwego materiału do tworzenia warstw Langmuira, to jednak powinno się również uwzględnić wewnątrzłańcuchowe oddziaływania w samych cząsteczkach alifatycznych i to zarówno w warstwie, jak i w fazie objętościowej. Cząsteczki nasyconych alkoholi tworzą warstwy mniej rozpuszczalne i bardziej stabilne niż cząsteczki alkoholi z łańcuchami zawierającymi wiązania podwójne. Przyczyną tego może być fakt, że łańcuchy nie zawierające wiązań podwójnych są bardziej proste, więc mogą być lepiej upakowane niż łańcuchy z wiązaniami podwójnymi.

Kolejnym czynnikiem, który musi być wzięty pod uwagę, jest wspomniana już wcześniej lotność rozpuszczalników [11–13].

Tworzenie stabilnych warstw z substancji długołańcuchowych typu polimerów czy biopolimerów wymaga, aby siły oddziaływania między cząsteczkami polimeru a cząsteczkami wody były większe niż siły spójności nanoszonego roztworu, ale warunek, aby materiał (polimer) był nierozpuszczalny w wodzie, nie odgrywa już takiej roli. Oczywiście należy rozstrzygnąć, czy każda jednostka monomerowa jest rzeczywiście zakotwiczona na powierzchni, czy też może jedynie niektóre, podczas gdy pozostałe są „zatopione” w wodzie lub „sterczą” ponad powierzchnię. Dobrym kryterium oceny może być sprawdzenie, czy monowarstwy naniesione z różnych rozpuszczalników i z roztworów o różnych stężeniach zajmują taką samą powierzchnię swobodną. Niestety obserwacja optyczna takich warstw, za pomocą ultramikroskopu nie jest tu specjalnie pomocna ze względu na to, że nawet niecałkowicie rozpostarte warstwy mogą być jednorodnie optycz-

nie [15] lub oczekiwane zmiany współczynnika załamania światła mogą być niemierzalnie małe [16]<sup>5</sup>. W tej sytuacji bardzo pomocne mogą być badania modelowe [17].

### 3.4. Tworzenie się nierozpuszczalnych monowarstw na powierzchni cieczy

Jeśli kroplę jakiejś substancji (roztworu B) umieścimy na powierzchni dowolnej cieczy (nazwijmy ją A), to substancja ta przyjmie początkowo postać bardzo cienkiej soczewki. To, co następnie się z nią stanie, można dość dobrze opisać za pomocą tzw. *współczynnika rozplywu*  $S_{B/A}$  (cieczy B na powierzchni cieczy A):

$$S_{B/A} = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (3.14)$$

Współczynnik  $S_{B/A}$  przybiera wartość dodatnią, jeśli rozplywowi towarzyszy zmniejszenie energii swobodnej, a to oznacza, że rozplyw jest spontaniczny. Zazwyczaj zjawisko takie występuje, gdy kroplę cieczy o mniejszym napięciu powierzchniowym umieścimy na powierzchni cieczy o większym napięciu powierzchniowym. Wartości współczynnika rozplywu kilku przykładowych cieczy na powierzchni wody zebrano w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Współczynniki rozplywu cieczy po powierzchni czystej wody w 20 °C (mN·m<sup>-1</sup>)

Ciecz B	$S_{B/A}$	Ciecz B	$S_{B/A}$
Alkohol izoamylowy	44,0	Nitrobenzen	3,8
Heptaldehyd	32,2	Heksan	3,4
Kwas oleinowy	24,6	Heptan (30 °C)	0,2
p-Cymen	10,1	Dwusiarczek węgla	-8,2
Benzen	8,8	Jodobenzen	-8,7
Toluen	6,8	Bromoform	-9,6
Izopentan	5,4	Jodek metylenu	-26,5

Na podstawie tych danych można oczekiwać, że większość długołańcuchowych alkoholi czy kwasów alifatycznych będzie się rozplywać po powierzchni wody. W przypadku trudności niewielki dodatek alkoholu alifatycznego (kilka %) może znacznie poprawić rozplyw substancji powierzchniowo aktywnej [18].

<sup>5</sup>W roku 1930 Zoicher i Stiebel donieśli [14], że w warunkach oświetlenia rozbieżną wiązką światła, mikroskopowa obserwacja monowarstwy może dość dokładnie wykazać istnienie niejednorodności warstwy. Obszary, w których występują agregaty lub warstwa się nie rozpostarła, będą jaśniejsze na tle ciemniejszej monowarstwy.

Wyznaczenie napięcia międzyfazowego w przypadku kontaktu dwóch cieczy, zwłaszcza gdy co najmniej jedna z nich tworzy cienką warstwę, komplikuje się. Ciecze te stają się wzajemnie nasycone i ich napięcie powierzchniowe będzie się różnić od napięcia powierzchniowego czystych cieczy ( $\sigma_A$  zmieni się na  $\sigma_{A(B)}$ , a  $\sigma_B$  – na  $\sigma_{B(A)}$ ). Wyznaczając napięcie międzyfazowe lub pracę adhezji, powinniśmy wówczas stosować tzw. *regulę Antonowa* [19]:

$$\sigma_{AB} = \left| \sigma_{A(B)} - \sigma_{B(A)} \right| \quad (3.15)$$

Podobnie zmieniają się wzajemne współczynniki rozptywu obu cieczy. Przez wiele lat sam proces rozptywu warstw był przedmiotem badań. Już pod koniec XIX w. Reynolds [20] zauważył, że zaburzenie powierzchni wywołane rozplywem jest w zasadzie ograniczone do obszaru znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie „krawędzi obrotu” rozplywającego się materiału. Prędkość rozplywu  $v$  na powierzchni wody wynosi zazwyczaj od 15 do 30 cm/s [21]. Dla serii homologicznych  $v$  zmienia się na ogół liniowo z (równowagowym) ciśnieniem powierzchniowym  $\pi^e$ . Dokładna analiza pokazuje, że odległość  $x$ , na jaką w czasie  $t$  samorzutnie przesunie się czoło nanoszonej kropli cieczy, można przedstawić wzorem:

$$x = \left( \frac{4\pi^e}{3} \right)^{1/2} (\rho\eta)^{-1/4} t^{3/4} \quad (3.16)$$

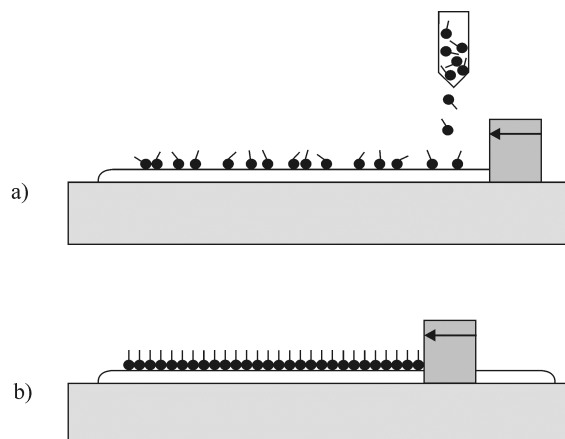
w którym  $\rho$  oznacza gęstość fazy nośnej,  $\eta$  zaś jej lepkość. W przypadku rozplywu bardzo małych ilości substancji, gdy można przyjąć, że rozplywa się rzeczywiście monowarstwa, powierzchniowe ciśnienie równowagowe można zastąpić współczynnikiem rozplywu [16].

### 3.5. Izotermy ciśnienie powierzchniowe–pole na cząsteczkę (izotermy $\pi$ –A)

Najważniejszego kryterium oceny stanu i jakości otrzymanej warstwy dostarcza wykres ciśnienia powierzchniowego warstwy w funkcji powierzchni fazy nośnej przypadającej na pojedynczą cząsteczkę. Ponieważ pomiary ciśnienia powierzchniowego wykonuje się zazwyczaj w stałej temperaturze, więc wykres taki jest nazywany *izotermą ciśnienie powierzchniowe–pole na cząsteczkę*, w skrócie *izotermą  $\pi$ –A*.

W klasycznym eksperymencie kilka kropel roztworu substancji amfifilowej w lotnym rozpuszczalniku (np. w  $\text{CHCl}_3$ ) o stężeniu około 1 mM (lub, jak coraz częściej można spotkać w literaturze przedmiotu, 1 mg/ml) nanosi się za pomocą mikrostrzykawki na powierzchnię bardzo czystej (co najmniej podwójnie destylowanej i demineralizowanej) wody, znajdującej się w wannie zaopatrzonej w ruchome bariery, zwanej

wanną Langmuira (rys. 3.4). Krople już w trakcie ich nanoszenia samorzutnie się rozplývają, tworząc po odparowaniu rozpuszczalnika warstwę zwaną *gazem dwuwymiarowym* (rys. 3.4a). Biorąc pod uwagę rozmiary wanny Langmuira, ilość roztworu dobieramy tak, aby nanoszona warstwa nie była grubsza niż *swobodnie pływająca warstwa monomolekularna*. W takim stanie bariery zaczynają się przesuwac, ograniczając powierzchnię przypadającą na jedną cząsteczkę i warstwa ulega kompresji do stanu skondensowanego (rys. 3.4b). Jednocześnie dokonywany jest pomiar ciśnienia powierzchniowego. Chociaż można sobie wyobrazić pomiar izotermy równowagowej, to jednak najczęściej wyznacza się izotermę pseudorównowagową, rejestrując ciśnienie powierzchniowe podczas sprężania warstwy ze stałą szybkością.

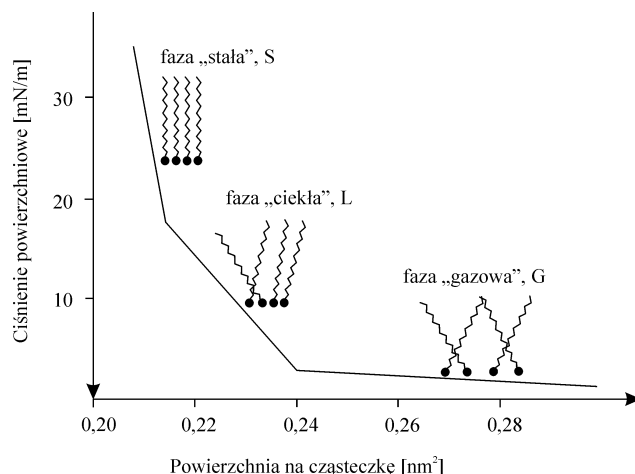


Rys. 3.4. Warstwa cząsteczek amfifilowych w stanie gazu dwuwymiarowego (a) i w stanie skondensowanym (b) na powierzchni subfazy w wannie Langmuira

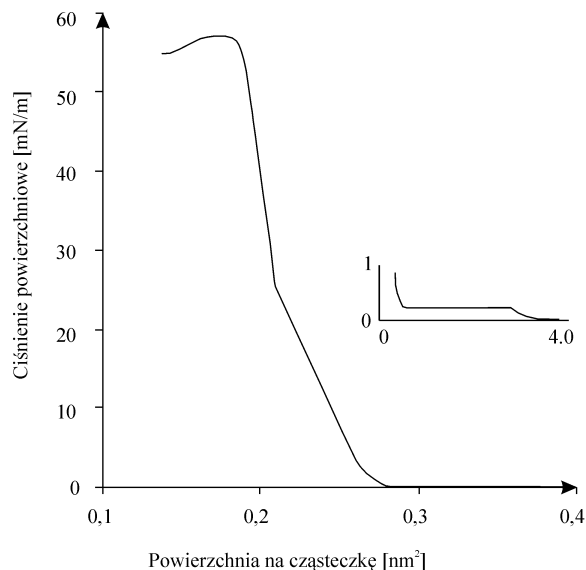
Doskonały opis wielu zagadnień dotyczących pomiaru izoterm  $\pi$ - $A$  można znaleźć w książce Gainesa [22]. Izoterma  $\pi$ - $A$  może być bogatym źródłem informacji na temat stabilności monowarstwy na powierzchni subfazy (wody), reorientacji cząsteczek, przejść fazowych i przemian konformacyjnych w warstwie. Zagadnienia te omówiono szczegółowo w rozdz. 4.

### 3.6. Stan fazowy warstw Langmuira

Stan fazowy nierozpuszczalnych monowarstw (warstw Langmuira) na powierzchni ciekłej subfazy w zależności od ilości miejsca zajmowanego przez cząsteczkę, określa się jako stan typu gazowego, ciekłego lub stałego (skondensowanego) (por. p. 3.5). Na rysunku 3.5 schematycznie przedstawiono izotermę kwasu stearynowego oraz sytuację fazową w warstwie Langmuira opisywaną przez tę izotermę. Dla porównania na rys. 3.6 przedstawiono rzeczywistą izotermę  $\pi$ - $A$  kwasu stearynowego.



Rys. 3.5. Schemat sytuacji fazowej w warstwie kwasu stearynowego opisywanej przez poszczególne odcinki izotermy sprężania [23]



Rys. 3.6. Izoterma kwasu stearynowego na wodnej fazie nośnej zakwaszonej HCl do stężenia  $10^{-3}$  M. Wstawka pokazuje kształt izotermy dla bardzo dużych powierzchni na cząsteczkę (i tym samym małych ciśnień powierzchniowych)

W stanie gazu dwuwymiarowego (faza G) pole przypadające na cząsteczkę jest duże i cząsteczki nie oddziałują ze sobą. Ciśnienie powierzchniowe jest wówczas małe, np. dla  $A = 0,50 \text{ nm}^2$  ciśnienie powierzchniowe wynosi  $0,01\text{--}0,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , a jego zmiany są mniejsze niż rozdzielczość aparatury do pomiaru ciśnienia powierzchniowego i izoterma ma przebieg płaski (horyzontalny). Dla doskonałego gazu dwuwymiarowego powierzchnia własna cząsteczek tworzących warstwę powinna być zni-

komo mała w porównaniu z powierzchnią międzyfazową, co oznacza, że bez zastrzeżeń powinno być spełnione równanie  $\pi A = RT$ , które w rzeczywistości jest równaniem stanu dwuwymiarowego gazu doskonałego;  $\pi$ , jak i poprzednio, oznacza ciśnienie powierzchniowe,  $A$  – pole przypadające na jedną cząsteczkę, a  $T$  – temperaturę absolutną. Gazowy stan warstwy może obejmować nawet dość znaczne jej obszary, a samą warstwę można ponownie rozprężyć na dowolnie dużą powierzchnię bez żadnej przemiany fazowej.

W miarę jak bariery przesuwają się ku sobie, zmniejszając dostępną powierzchnię, warstwa powierzchniowa ulega kompresji. Odległości międzycząsteczkowe maleją, a hydrofobowe „ogonki” cząsteczek, pływające w stanie gazowym po powierzchni wody, zaczynają się od niej odrywać. Ciśnienie powierzchniowe się zwiększa i, jak w przypadku kwasu stearynowego, służącego za substancję wzorcową, dochodzi do dość gwałtownego wzrostu nachylenia izotermy  $\pi$ – $A$ .

Istnieje jednak wiele substancji powierzchniowo czynnych, w których taka zmiana nachylenia izotermy nie występuje. Zmiana nachylenia oznacza, że w warstwie powierzchniowej zaszła przemiana fazowa, którą przypisujemy przejściu warstwy powierzchniowej z fazy „gazowej” G do fazy „ciekłej” L, nazywanej także fazą ciekłą rozprężoną, fazą LE (ang. *Liquid Expanded*) bądź fazą  $L_1$ . Określenia *faza ciekła rozprężona* użył po raz pierwszy Adam [10]. Do przemiany G–LE dochodzi, gdy na jedną cząsteczkę kwasu stearynowego w monowarstwie przypada powierzchnia około  $0,28 \text{ nm}^2$ . Wartość ta jest charakterystyczna dla większości jednołańcuchowych węglowodorów alifatycznych. Warstwa znajdująca się w fazie ciekłej jest jednolita, spójna i ciągła, podobnie jak w fazie skondensowanej, ale w fazie skondensowanej na jedną cząsteczkę przypada mniejsza powierzchnia. Oznacza to, że w porównaniu z cieczą objętościową warstwa taka charakteryzuje się relatywnie dużą ściśliwością. Na izotermie sprężania objawia się to mniejszym nachyleniem. Obszar charakteryzujący się większą ściśliwością nazywamy niekiedy *obszarem przejściowym* lub *fazą I*.

Cząsteczki w fazie  $L_1$  zachowują jeszcze sporą swobodę ruchu. W wielu długołańcuchowych cząsteczkach substancji powierzchniowo czynnych można więc obserwować rozmaite przemiany typu konformacyjnego (izomeryzacja *cis*–*trans*, występowanie konformacji typu *gauche* itp.), przejście do stanu gazu dwuwymiarowego [24, 25] lub dyfuzję w warstwie powierzchniowej. Współczynnik dyfuzji cząsteczek w warstwie powierzchniowej jest wprost proporcjonalny do średniego pola na cząsteczkę w danym stanie fazowym, a współczynnik proporcjonalności zależy od polarności grupy hydrofilowej, ukazując kluczowy wpływ głębokości zanurzenia hydrofilowej główki cząsteczki na jej ruchliwość oraz zdolność do dyfuzji w warstwie [26].

Cechą charakterystyczną warstw w fazie  $L_1$  jest ponadto możliwość tworzenia struktury domenowej, której bezpośrednia obserwacja jest możliwa za pomocą mikroskopu z użyciem światła padającego pod kątem Brewstera<sup>6</sup> [28–30].

<sup>6</sup>Mikroskopia Brewsterowska polega na tym, że wiązka światła lasera (np. He-Ne) o polaryzacji  $p$  pada na granicę faz woda–powietrze dokładnie pod kątem Brewstera ( $53,1^\circ$ ). Jeśli na powierzchni wody



Ścisłość  $c$  warstw znajdujących się w stanie  $L_1$

$$c = -A^{-1} \left( \frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_{T,P,n} \quad (3.17)$$

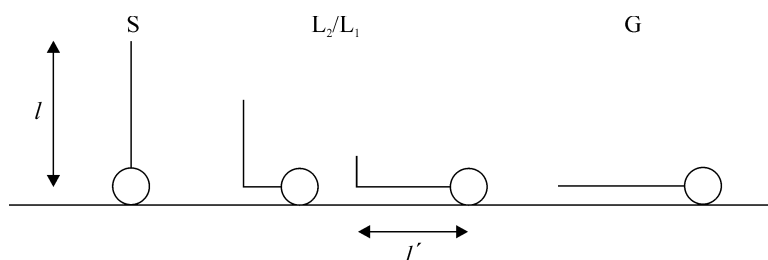
jest w przybliżeniu stała. Trudno jest jednak jednoznacznie określić, jaką wartość powierzchni na cząsteczkę  $A$  należy wstawić do tego równania. Ekstrapolacja izotermy sprężania w fazie  $L_1$  do ciśnienia powierzchniowego równego zeru daje dla różnych substancji wartości między 4 a 7 nm<sup>2</sup>. Takie monowarstwy są ciągłe i elastyczne (płynne), co oznacza, że średnia odległość między cząsteczkami jest w nich większa niż w cieczy. Chociaż typowa ciecz ma gęstość o ok. 10% mniejszą niż odpowiadające jej ciało stałe, faza  $L_1$  może istnieć, nawet gdy odległości międzycząsteczkowe są dwukrotnie większe niż w ciele stałym [31]. W czasie dalszej kompresji warstwy przez bariery można zauważyć kolejną przemianę fazową; warstwa przechodzi z fazy ciekłej do fazy stałej S, zwanej też czasami fazą *ciekłą skondensowaną* (LC, ang. *Liquid Condensed*), lub fazą  $L_2$ . Gdy warstwa kwasu stearynowego lub innego długołańcuchowego kwasu alifatycznego znajduje się w tym stanie, na jedną cząsteczkę przypada ok. 0,22 nm<sup>2</sup> powierzchni, a hydrofilowe główki cząsteczek są gęsto upakowane [32]. Wszystkie cząsteczki w warstwie są wtedy jednakowo zorientowane. Warstwy Langmuira takich substancji, jak na przykład kwasy tłuszczowe, charakteryzują się liniową zależnością  $\pi$ – $A$  i ścisłością zbliżoną do ścisłości ciała stałego. Izoterma jest prawie pionowa i dla ciśnień powierzchniowych powyżej 60 mN·m<sup>-1</sup> na jedną cząsteczkę przypada powierzchnia równa 0,205 nm<sup>2</sup>. Wprawdzie z obliczeń wynika, że ścisłe upakowanie typu krystalicznego powinno się charakteryzować polem na cząsteczkę ok. 0,185 nm<sup>2</sup> [32], ale wydaje się, że pod tak wysokim ciśnieniem alifatyczne łańcuchy cząsteczek są również ściśle upakowane i warstwa znajduje się w fazie stałej S [33]. Uporządkowanie i dwuwymiarową strukturę krystaliczną takich warstw można badać rentgenograficznie [34].

Na rysunku 3.7 przedstawiono ułożenie cząsteczek znajdujących się w fazach  $L_1$  i  $L_2$  na powierzchni fazy nośnej jako przejściowe między fazą dwuwymiarowego gazu G a fazą stałą S. Zakłada się, że istnieje statystyczny rozkład odpowiednich konfiguracji, a energia każdej z nich jest dana równaniem:

$$E = (\pi + w)al' + E^* \quad (3.18)$$

nie ma warstwy, nie obserwuje się promienia odbitego. Obecna na powierzchni wody monowarstwa o skończonej grubości i współczynniku załamania światła różnym od współczynnika załamania światła wody modyfikuje warunki odbicia w ten sposób, że światło załamane na granicy faz powietrze–warstwa i odbite od granicy faz warstwa–woda interferuje z wiązką odbitą, a otrzymany obraz w większym lub mniejszym stopniu odzwierciedla morfologię monowarstwy. Dodatkowy wkład modulujący sygnał pochodzi od anizotropowego rozkładu cząsteczek na powierzchni. Obraz jest analizowany za pomocą programu analizy obrazu sprzężonego z kamerą CCD. Mikroskopia BAM jest czuła (rozdzielczość ok. 2 μm) i umożliwia nie tylko obserwację w czasie rzeczywistym tekstury warstw Langmuira, ale nawet na obserwację warstw zaadsorbowanych (monowarstw Gibbsa) [27].

gdzie  $\pi al'$  jest pracą wykonaną przeciw ciśnieniu powierzchniowemu,  $a$  – średnicą łańcucha alifatycznego,  $l'$  – długością jego części leżącej na wodzie,  $w$  – pracą adhezji grup  $\text{CH}_2$  do wody, a  $E^*$  pracą rotacji wokół wiązania C–C (ok. 3 kJ/mol).



Rys. 3.7 Schemat ułożenia cząsteczek amfifilowych na powierzchni fazy nośnej w fazach G,  $L_2$ ,  $L_1$  i S

Okazuje się, że struktura powierzchniowej warstwy fazy nośnej także odgrywa niemałą rolę w tworzeniu warstw typu  $L_2$ . Według Garfias [35] w przypadku „stałych” warstw alkoholi alifatycznych około połowa cząsteczek w warstwie powierzchniowej wody zostaje zastąpiona przez cząsteczki kwasu, wbudowane w strukturę wiązań wodorowych wody.

Dalsza kompresja warstwy nieuchronnie prowadzi do jej załamania (ang. *collapse*) na skutek jej niestabilności mechanicznej [36], wynikiem czego jest drastyczne zmniejszenie wartości ciśnienia powierzchniowego (rys. 3.6). Ciśnienie, pod którym następuje załamanie warstwy, w znacznym stopniu zależy od temperatury, pH fazy nośnej (wody) oraz szybkości, z jaką warstwa jest sprężana. W przypadku substancji takich jak polipeptydy obserwuje się np. załamanie dwu- lub nawet wielostopniowe. Pierwsze załamanie prowadzi z reguły do utworzenia się warstwy podwójnej, a drugie i kolejne do utworzenia fazy polikrystalicznej [37].

Stany fazowe i przemiany fazowe w warstwach Langmuira–Blodgett przedstawiono dokładniej w rozdziale 4.

### 3.7. Literatura cytowana

- [1] GIBBS J. W., *The collected works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York 1931, Vol. 1.
- [2] GUGGENHEIM E. A., *The principle of corresponding states*, J. Chem. Phys., 1945, 13, 253–261.
- [3] LANGMUIR I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids*, J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 1848–1906.
- [4] ROBERTS G. G. (red.), *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [5] ADAMSON A. W., *The Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990, wyd. V, rozdz. 6.
- [6] POCKELS A., *Surface tension*, Nature, 1891, 43, 437–439.
- [7] Lord RAYLEIGH, *Investigations in capillarity – The size of drops, The liberation of gas from supersaturated solutions, Colliding jets, The tension of contaminated water surfaces*, Phil. Mag., 1899, 48, 321–337.

- [8] ELLISON A. H., *Surface pressure-area properties of organic monolayers on mercury*, J. Phys. Chem., 1962, 66, 1867–1872.
- [9] BARRAUD A., LELOUP J., LESIEUR P., *Monolayers on glycerol subphase*, Thin Solid Films, 1985, 133, 113–117; Fr. Patent 8, 303, 578, 1983.
- [10] ADAM N. K., *Physics and chemistry of surfaces*, wyd. III, Oxford University Press, 1941.
- [11] MYERS R. J., *Collapse of unimolecular film of palmitic acid upon acid solution*, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 734–735.
- [12] GAINES G. L. Jr., *On the retention of solvent in monolayers of fatty acids spread on water surfaces*, J. Phys. Chem., 1961, 65, 382–383.
- [13] ROBERTS G.G., *An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films*, Adv. Physics, 1985, 344, 75–512.
- [14] ZOCHER H., STIEBEL F., *Dunkelfeldmikroskopie dünnster Filme auf Flüssigkeitsoberflächen*, Z. phys. Chem., 1930, 14, 401–435.
- [15] CRISP D. J., *Surface films of polymers. I. Films of the fluid type*, J. Colloid Sci., 1946, 1, 49–70.
- [16] HUGHES A. H., RIDEAL E.K., *Protein monolayers*, Proc. Roy. Soc. (London), 1932, A137, 62–77.
- [17] ALEXANDER A. E., *Monolayers of porphyrins and related compounds*, J. Chem Soc., 1937, 1813–1816.
- [18] DYNAROWICZ-LĄTKA P., TAYLOR D., DHINDSA A. S., UNDERHILL A. E., *Improvements of the spreading characteristics of monolayers of didodecyldimethylammonium-Ni(dmit)<sub>2</sub>, didodecyldimethylammonium-Ni(mnt)<sub>2</sub> and N-octadecylpyridinium-Ni(dmit)<sub>2</sub> at the air/water interface*, Bull. of the Polish Academy of Sciences, Chemistry, 1997, 45, 459–466.
- [19] ANTONOW G., *Sur la tension superficielle a la limite de deux couches*, J. Chim. Phys., 1907, 5, 372–385.
- [20] REYNOLDS O., *Works, Brit. Assoc. Rept.*, 1881, 1, 410.
- [21] O'BRIEN R. N., FEHER A. I., LEJA J., *Spreading of monolayers at the air-water interface. II. Spreading speeds for alcohols, acids, esters, sulfonates, amines quaternary ammonium ions, and some binary mixtures*, J. Colloid. Interface Sci., 1976, 56, 474–482.
- [22] GAINES G. L., Jr., *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*, Interscience Publishers, New York, 1966.
- [23] ULMAN A., *An introduction to ultra thin organic film: from Langmuir-Blodgett to self assembly*, Academic Press, Inc., Boston, 1991.
- [24] ANDELMAN D., BROCHARD F., JOANNY J-F, *Phase transitions in Langmuir monolayers of polar molecules*, J. Chem. Phys., 1987, 86, 3673–3681.
- [25] SHIMIZU M., YOSHIDA M., IIMURA K-i., SUZUKI N., KATO T., *Area-temperature (A-T) isobars of monolayers of octadecylureas at the air/water interface*, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng Aspects, 1995, 102, 69–73.
- [26] KANG Y. S., MAJDA M., *Headgroup immersion depth and its effect on the lateral diffusion of amphiphiles at the air/water interface*, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 2082–2089.
- [27] VOLLHARDT D., *Phase transition in adsorption layers at the air-water interface*, Adv. Colloid Interface Sci., 1999, 79, 19–57.
- [28] GEHLERT U., VOLLHARDT D., *The phase behaviour of an ether lipid monolayers compared with an ester lipid monolayer*, Progr. Colloid polym Sci., 1994, 97, 302–306.
- [29] XIA Q., YANG K-Z., *Study on monolayer behaviour of C<sub>60</sub> using BAM and  $\pi$ -A isotherms*, Mat. Sci. Eng. C, 1999, 10, 91–95.
- [30] OHNUKI H., ISHIZAKI Y., SUZUKI M., DESBAT B., DELHAES P., GIFFARD M., IMAKUBO T., MABON G., IZUMI M., *Metallic Langmuir and Langmuir-Blodgett films based on TTF derivatives and fatty acid*, Material Science and Engineering C, 2002, 22, 227–232.
- [31] GERSHFELD N. L., *Physical chemistry of lipid films at fluid interfaces*, Ann. Rev. Phys. Chem., 1976, 27, 349–368.
- [32] KIPLING J. J., NORRIS A.D., *Molecular cross sections in films of fatty acids on water*, J. Colloid Sci., 1953, 8, 547–551.

- [33] LUTY T., SWANSON D. R., ECKHARDT C. J., *Langmuir monolayers as disordered solids: Strain-tilt-backbone for the swiveling transitions*, J. Chem. Phys., 1999, 110, 2606–2611.
- [34] LEVEILLER F., JACQUEMAIN D., LEISERROWITZ L., KJAER K., ALS-NIELSEN J., *Toward a determination at near atomic resolution of two-dimensional crystal structures of amphiphilic molecules on the water surface. A study based on grazing incidence synchrotron X-ray diffraction and lattice energy calculations*, J. Phys. Chem., 1992, 96, 10380–10389.
- [35] GARFAS F. J., *Solid monolayers at the water/gas interface: The polyshell network*, J. Phys. Chem., 1980, 84, 2297–2300.
- [36] MILER S. T., JOANNY J. F., PINCUS P., *Buckling of Langmuir monolayers*, Europhys. Lett., 1989, 9, 495–500.
- [37] PUGGELLI M., GABRIELLI G., CAMINATI G., *Polypeptide mixed monolayers: collapse mechanism*, Colloid Polym. Sci., 1989, 267, 65–70.

## **4. Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira–Blodgett (LB)**

Warstwy Langmuira–Blodgett (warstwy LB) są specyficzną klasą materiałów ultracienkowarstwowych, otrzymywanych przez przeniesienie na stałe podłoża (zazwyczaj płytki szklane, kwarcowe, metalowe, polimerowe, płatki miki, a czasami powierzchnia bądź nawet poszczególne ścianki krystalograficzne monokryształów) uporządkowanych monowarstw Langmuira, rozpostartych uprzednio na powierzchni subfazy. Metoda osadzania takich warstw opisana przez I. Langmuira [1] i skutecznie rozwijana przez K. Blodgett [2–4] polega na wielokrotnym, wertykalnym zanurzeniu i wynurzeniu płytki, czyli przesuwaniu podłoża przez warstwę Langmuira, znajdującą się na powierzchni subfazy. Grubość osadzonej w ten sposób warstwy wyraża się krotnością (równą liczbie przejść podłoża przez warstwę powierzchniową) jednego z wymiarów cząsteczek warstwy (najczęściej długości).

Inne metody przenoszenia monowarstw opierają się na innego typu oddziaływaniach między monowarstwą, subfazą i podłożem [5]. Należą do nich np. „stykowa” metoda Schulmana [6] lub opisana przez Langmuira i Schaefera [7] metoda „liftingu” horyzontalnego, omówione w książce Gainesa [8]. Metody te znalazły zastosowanie w nanoszeniu na podłoża stałe długołańcuchowych związków aromatycznych [9], sporządzaniu modelowych i użytkowych membran fosfolipidowych [10, 11] czy też nanoszeniu na podłoża stałe sztywnych monowarstw, a zwłaszcza warstw polimerowych [12].

### **4.1. Otrzymywanie mono- i multiwarstw LB**

Otrzymanie warstw LB jest procesem złożonym, obejmującym wiele różnych zagadnień i problemów, które były odkrywane i wprowadzane do techniki LB w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Pierwszym i bodaj najważniejszym problemem jest otrzymywanie monowarstw Langmuira (zagadnienie to było już omawiane w poprzednim rozdziale). Teraz omówimy dodatkowo kilka aspektów związanych ze specyfiką urządzenia, materiałów i techniki przenoszenia monowarstw na stałe podłoża.

#### 4.1.1. Wanna Langmuira–Blodgett

Od początku lat siedemdziesiątych XX w. obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania warstwami Langmuira–Blodgett, a zwłaszcza projektowaniem wanien służącymi do ich wytwarzania i technikami kontroli ciśnienia powierzchniowego i ruchu barier.

Wanna Langmuira (por. p. 3.5) składa się zazwyczaj z płytkiej, prostokątnej wanienki napełnianej ciekłą fazą nośną aż do momentu, gdy nad jej brzegiem pojawi się menisk wypukły. Bariera (lub bariery) służąca do sprężania warstw roztworu na powierzchni subfazy porusza się po brzegu wanny, a pomiar ciśnienia powierzchniowego następuje przez ważenie zanurzonej w subfazie płytki Wilhelmy’ego za pomocą elektrycznej wagi sprzężonej z komputerem.

Wanna Langmuira–Blodgett różni się od wanny Langmuira tym, że w jej dnie znajduje się studnia o znacznie większej głębokości niż głębokość samej wanny, służąca do zanurzania w niej podłoża w trakcie operacji wertykalnego przenoszenia pływającej warstwy na stałe podłoże. W zautomatyzowanych wannach LB do opuszczania i podnoszenia podłoża służy mechanizm sterowany przez mikroprocesor, a ciśnienie powierzchniowe jest kontrolowane przez wagę z płytką Wilhelmy’ego, pracującą w układzie ze sprzężeniem zwrotnym.

W zależności od potrzeb zarówno sama wanna (łącznie ze studnią), jak i bariery mogą być wykonane z materiału hydrofilowego (nylon, poliamid lub szkło) lub hydrofobowego (PTFE<sup>7</sup>, polipropylen). Wanna wykonana z hydrofobowego PTFE i bariery z hydrofilowego nylonu, zapewniające maksymalną szczelność układu (brak przecieków pod barierą), znajdują się w standardowej ofercie wiodących producentów urządzeń LB – fińskiej firmy KSV Chemicals i angielskiej NIMA Technology.

W powszechnym użyciu znajdują się trzy typy komercyjnych wanien LB. Najczęściej spotykane są omówione prostokątne wanny z jedną lub dwiema ruchomymi barierami, wytwarzane przez fińską KSV Chemicals, niemiecką firmę Lauda czy francuską Atemeta. Wanny LB tego typu mają czynną powierzchnię od 1000 do 4000 cm<sup>2</sup> i całkowitą pojemność fazy nośnej od 0,5 do 5 dm<sup>3</sup>.

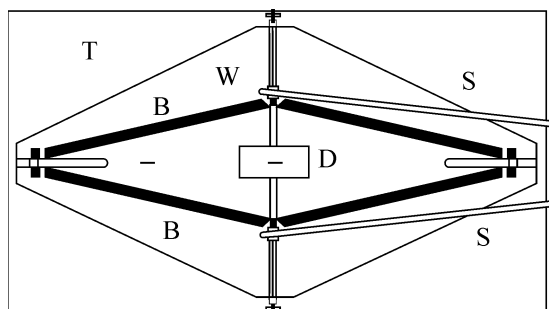
Innym rodzajem urządzeń LB są opisane po raz pierwszy przez Suckera [13] okrągłe wanny z barierami poruszającymi się promieniście, rozwijane konstrukcyjnie [14] i sprzedawane przez angielską firmę Nima Technology.

Używa się także wanien LB o stałym obwodzie kontaktu powierzchni czynnej z barierą, którą stanowi pętla wykonana z taśmy z włókna szklanego bądź PTFE [15]. Taśma ta jest rozpięta na ruchomych rolkach, napinających ją i regulujących wielkość dostępnej powierzchni. W literaturze anglojęzycznej wanny tego typu nazywa się *constant-perimeter trough*. Komercyjną wersję takiej wanny dostarcza na rynek angielska firma Joyce–Loebl Company.

---

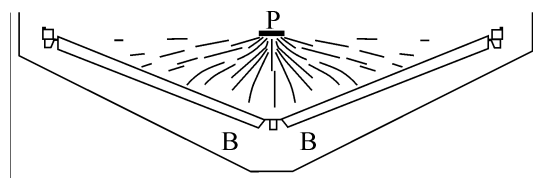
<sup>7</sup>PTFE (poli(tetrafluoroetylen)) należy do grupy tworzyw sztucznych wytwarzanych bez użycia plastyfikatorów. Jest tworzywem zarówno hydro-, jak i oleofobowym, odpornym na działanie większości związków chemicznych i pod tym względem stanowi optymalny materiał do budowy wanien LB.

Bardzo ciekawą modyfikację wanny LB o stałym obwodzie barier zbudowano na Uniwersytecie w Coventry (Anglia) [16]. Wykonana z PTFE bariera składa się z czterech belek połączonych szczelnymi zawiasami, tworzących kwadrat. Sprężanie warstwy polega na wywieraniu kontrolowanego nacisku na dwa przeciwległe naroża kwadratu, tak aby utworzył się romb. Studnia do nanoszenia znajduje się na środku wanny (rys. 4.1). Służącą do dziś do precyzyjnych pomiarów izoterm sprężania kopię takiej wanny wykonał autor w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej na początku lat 90.



Rys. 4.1. Schemat wanny LB z układem czterech rombów barier:  
T – teflonowy blok wanny, W – wanna, D – studnia,  
B – bariery, S – sprężyny dociskowe barier

Taka geometria barier zapewnia równomierny rozkład sił ścinających, ściskających sprężaną warstwę i powstanie symetrycznych linii *struktury rozplywu* (ang. *flow pattern*) (rys. 4.2). Istotną rolę struktury rozplywu podkreślono w pracach Y. Tabe, M. Sugi i in. [17], w których numerycznie wyznaczono kątową funkcję rozkładu. W przypadku dużej powierzchni wanny funkcja ta dopuszcza lokalne odchyłki od stanu równowagowego, co ma podstawowe znaczenie dla osadzania warstwy na podłożu.



Rys. 4.2. Symetryczna struktura rozplywu  
w wannie z rombowymi barierami (B)

Mimo że liczba firm oferujących wanny Langmuira–Blodgett stale się zwiększa, na rynku utrzymują się jedynie te wymienione powyżej. Od czasu do czasu publikowane są bardzo ciekawe szczegółowe rozwiązania konstrukcyjne, dotyczące zwłaszcza regulacji i kontroli temperatury fazy nośnej [18, 19].

#### 4.1.2. Faza nośna (subfaza)

Najczęściej spotykaną fazą nośną, którą napęlnia się wanny, jest czysta woda (por. p. 3.2). Ze względu na to, że w technice LB operujemy stężeniami od  $10^{-3}$  do  $10^{-5}$  M, chemiczna i fizyczna czystość fazy nośnej odgrywa bardzo ważną rolę [20]. Już Langmuir zwrócił uwagę na to, że obecne w wodzie kationy, nawet o stężeniach rzędu  $10^{-8}$  M, mogą wpływać na tworzenie się monowarstw kwasów tłuszczowych [21].

Powszechnie akceptowaną i stosowaną metodą oczyszczania wody jest podwójna destylacja w urządzeniach kwarcowych lub przynajmniej szklanych [8]. Woda destylowana w takich urządzeniach charakteryzuje się opornością właściwą rzędu  $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Uważa się, że mniejsza oporność właściwa wody dyskwalifikuje ją jako subfazę w zastosowaniu do większości substancji powierzchniowo czynnych. Często stosowana jest też demineralizacja wody na złożach wymienników anionowo-kationowych. W procesie dejonizacji otrzymuje się wprawdzie wodę o bardzo dużej oporności właściwej, większej niż  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  [22], ale sam proces dejonizacji może pozostawiać lub nawet wprowadzać do wody pewną ilość organicznych substancji powierzchniowo czynnych [23] i w ten sposób zaburzyć proces tworzenia warstwy Langmuira. Jak pokazał Gaines [24], warstwy kwasów tłuszczowych na wodzie dejonizowanej charakteryzują się większą ściśliwością i większym ciśnieniem, dla którego następuje załamanie (kolaps) warstwy oraz większą, ekstrapolowaną powierzchnią na cząsteczkę niż podobne warstwy otrzymywane na wodzie destylowanej. Izotermi warstw tych kwasów na wodzie dejonizowanej wykazują też niewielką histerezę, czego nie obserwujemy w przypadku warstw na wodzie destylowanej.

Wymienione parametry jakości dotyczą wody świeżo przygotowanej i mogą być zachowane przez pewien czas, o ile przechowywanie wody odbywa się w odpowiednich warunkach. W powietrzu atmosferycznym woda w krótkim czasie absorbuje dwutlenek węgla i zakwasza się nawet do pH ok. 5,6, co powoduje, że izotermi kwasów tłuszczowych dość znacznie przesuwiają się ku wyższym ciśnieniom powierzchniowym [25]. pH wody mniejsze od 7 oznacza, że oprócz kationów hydroniowych  $\text{H}^+$  znajdują się w niej inne kationy.

Wodę należy także bardzo ostrożnie przelewać ze zbiorników do wanny Langmuira. Użycie rur lub węży plastikowych, zwłaszcza wykonanych ze zmiękzonego PCV, może spowodować wypłukiwanie plastyfikatorów i jej nieodwracalne zanieczyszczenie. Do przechowywania wody zaleca się najczęściej używanie wyposażonych w krany zbiorników z PTFE lub zbiorników polipropylenowych o takiej pojemności, aby możliwe było ręczne, bezpośrednie napęlnianie wanny.

Czysta woda nie jest jedynym rodzajem subfazy, który znajduje tu zastosowanie. Bardzo często dodajemy do niej niewielką ilość (stężenie rzędu  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  M) jonów, aby zmodyfikować oddziaływania między materiałem warstwy a subfazą lub podłożem stałym. Bardzo często stosuje się jony  $\text{Cd}^{2+}$ , poprawiające stabilność oraz przyczepność warstw kwasów alifatycznych do podłoża [21]. Pokazano, że obecność jonów  $\text{Cd}^{2+}$  w warstwie kwasu arachidowego zmienia jej strukturę z jednoskośnej,



w której łańcuchy alifatyczne są odchyłone od pionu o  $25^\circ$  [26] na ortorombową z łańcuchami prawie prostopadłymi do podłoża [27]. Innymi jonami celowo wprowadzanymi do warstw LB, głównie ze względu na ich właściwości magnetyczne, są jony  $Mn^{2+}$  [28].

#### 4.1.3. Warunki zewnętrzne eksperymentu LB

Przenoszenie nierozpuszczalnych warstw Langmuira na podłoża stałe powinno się odbywać nie tylko z użyciem wody o odpowiedniej czystości chemicznej, ale także w warunkach zapewniających czystość fizyczną otoczenia, ponieważ kurz i pył znajdujące się w powietrzu, osiadając na powierzchni wody, mogą zmieniać jej napięcie powierzchniowe. Osiadające na powierzchni warstwy cząsteczki kurzu mogą zostać do niej wbudowane i zmienić niektóre jej właściwości, np. zwiększyć rozpraszanie optyczne. Z tego względu jest pożądane, aby wanna Langmuira–Blodgett znajdowała się w pomieszczeniu bezpyłowym, najlepiej klasy półprzewodnikowej. Zapewnienie dość dobrych warunków bezpyłowych można także osiągnąć przez umieszczenie wanny w komorze laminarnego przepływu lub w komorze rękawicowej i zastosować elektrofiltry wylapujące kurz. W idealnych warunkach powinno się także mieć możliwość kontroli składu atmosfery, wilgotności i temperatury.

Ponieważ wstrząsy w czasie sprężania warstwy mogłyby spowodować jej załamanie, pożądane jest, aby wanna była umieszczona na stole antywibracyjnym z tłumieniem piezokwarcowym lub pneumatycznym, albo po prostu ustawiona na bardzo ciężkiej podstawie (polerowana płyta marmurowa lub granitowa), podpartej amortyzatorami (np. kawałkami twardej gumy lub taśmy transportera taśmowego). Te ostatnie rozwiązania mają jednak tę wadę, że drgania o małych częstościach, rzędu 1–2 Hz, zamiast oczekiwanego wytłumienia mogą zostać rezonansowo wzmocnione<sup>8</sup>.

#### 4.1.4. Czystość i czyszczenie

Czystość atmosfery otaczającej wannę Langmuira–Blodgett zapewniamy przez usunięcie z jej sąsiedztwa rozpuszczalników i materiałów organicznych (dotyczy to zwłaszcza komory rękawicowej oraz – choć w znacznie mniejszym stopniu – komory laminarnego przepływu). Jest to bardzo ważne, gdyż zanieczyszczenia organiczne oraz pyły, osiadając na powierzchni, ulegają koncentracji i ich stężenie przekracza o rzędy wielkości stężenie tych substancji w powietrzu, przez co ich destrukcyjna rola jest znaczna.

Następnym ważnym czynnikiem jest czystość rozpuszczalników, które w laboratorium LB są używane do dwóch celów: jako lotne rozpuszczalniki substancji powierzchniowo czynnych oraz jako rozpuszczalniki do mycia i czyszczenia urządzeń. Ponieważ warstwy sporządza się z roztworów substancji czynnych o stężeniach ok.

---

<sup>8</sup>Konstrukcja taśmy transporterowej (krzyżowy kord i twarda guma) powoduje, że jest ona najlepszym spośród amortyzatorów gumowych, doskonale tłumiącym drgania horyzontalne.

$10^{-4}$  M, więc maksymalne stężenie zanieczyszczeń nie powinno przekraczać kilku ppm ( $10^{-6}$  M).

Źródłem zanieczyszczeń może także być tłuszcz z palców operatorów. Tłuszcz ten jest mieszaniną biologicznych lipidów i jest na tyle aktywny powierzchniowo, że żadna powierzchnia kontaktująca się z materiałem warstwy nie powinna być dotykana gołą ręką. Wskazane jest zatem używanie jednorazowych rękawic polietylenowych oraz dokonywanie, o ile to możliwe, wszystkich operacji montażowych za pomocą pęset ze stali szlachetnej lub obojętnego tworzywa sztucznego (polipropylen, PTFE).

Każda część aparatury, będąca w kontakcie z badaną warstwą, a zwłaszcza powierzchnia wanny oraz bariery, muszą być regularnie oczyszczane<sup>9</sup>. Dość często stosuje się w tym celu detergenty niejonowe. Powinny one być stosowane w stężeniach wyższych niż *krytyczne stężenie miceli* – CMC, kiedy nie tworzą się rozpraszające światło micelle o kształcie laminarnym lub cylindrycznym. Po ich użyciu zalecane jest obfite płukanie czystą, ciepłą wodą, najlepiej o temperaturze ok. 50 °C.

Oczyszczanie za pomocą rozpuszczalników jest szybkie i łatwe i powinno się je wykonywać przy okazji każdej wymiany fazy nośnej (wody) w wannie. Bardzo przydatne do tego celu są dwa stosowane kolejno rozpuszczalniki: 2-propanol, rozpuszczający zanieczyszczenia hydrofilowe, oraz 1,1,1-trichloroetan do rozpuszczania zanieczyszczeń hydrofobowych. Często stosowanego w tym celu chloroformu należy używać z rozwagą. Nie jest to związek stabilny chemicznie i gdy zawiera wolne rodniki, może więcej zanieczyszczeń wprowadzić niż usunąć. Handlowy chloroform (HPLC grade) zawiera ok. 0,5–1% stabilizatora (alkoholu), stanowiącego jednocześnie pułapkę rodników.

Aby zapobiec zanieczyszczeniu laboratorium kurzem z ubrań, osoby zajmujące się warstwami LB powinny nosić ubrania ochronne: płaszcze laboratoryjne wykonane z antystatycznego i niepylącego plastyku, plastikowe czapki typu chirurgicznego oraz wysokie boty, nakładane na własne obuwie, gdyż najwięcej kurzu można wnieść do laboratorium na butach i nogawkach spodni. Pożądane jest, aby przed wejściem do pracowni cienkich warstw pracownicy przechodzili po wyłożonych tam matach antystatycznych.

Mimo podjęcia środków ostrożności na powierzchni świeżo napełnionej wanny prawie zawsze znajdziemy pewne ilości zanieczyszczeń. Sprawdzamy to przez pomiar ciśnienia powierzchniowego, przeprowadzony na powierzchni samej wody. Gdy bariery zbliżą się do siebie na minimalną odległość, powierzchnię między nimi oczyszczamy przez odsysanie warstwy powierzchniowej za pomocą pompki wodnej wyposażonej w kapilarę (pipetę Pasteura). Kapilarę umieszcza się na powierzchni wody w ten sposób, aby odsysała mniej więcej równe ilości powietrza i wody, co objawia się przechodzeniem przez kapilarę pęcherzyków powietrza (im mniejszych, tym le-

---

<sup>9</sup>Materiał stosowany do budowy wanien LB (PTFE) oprócz wielu zalet (por. przypis 1 w tym rozdziale) charakteryzuje się także pewnym stopniem mikroporowatości, co oznacza, że może on adsorbować, a następnie powoli uwalniać nie tylko zanieczyszczenia, ale nawet substancje powierzchniowo czynne, których używamy w badaniach [29].

piej). Taki sposób odsysania zwiększa stosunek powierzchni do objętości usuwanej wody. Gdy zanieczyszczenia zostaną usunięte, ciśnienie powierzchniowe w tym obszarze zmniejsza się. Zaleca się, specjalnie dla warstw sztywnych, przemieszczanie powierzchni wlotem kapilary, a zwłaszcza prowadzenie dyszy ssącej w menisku dookoła wanny, wzdłuż barier i boków. Po oczyszczeniu woda powinna charakteryzować się napięciem powierzchniowym nie mniejszym niż  $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  w  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [30]. Oznacza to, że dopuszczalne, zmierzone ciśnienie powierzchniowe dla powierzchni czystej wody nie powinno przekraczać  $0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

#### 4.1.5. Rozpościeranie warstwy

Na przygotowaną powierzchnię wody наносimy za pomocą *mikrostrzykawki* (o pojemności 10–100  $\mu\text{l}$ ) niewielką ilość roztworu badanej substancji w odpowiednio dobranym, lotnym rozpuszczalniku organicznym. Rozpuszczalnik powinien być wystarczająco lotny, aby łatwo i w krótkim czasie (ok. 20 min.) odparował, oraz nie powinien mieszać się z wodą, choć znane są odstępstwa od tej zasady [31, 32]. Najpowszechniej używa się w tym celu chloroformu, choć często stosowane są również lotne alkany, takie jak np. heksan. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że wskutek ich właściwości hydrofobowych wiele materiałów amfifilowych tworzy w nich odwrócone micelle. Dichlorometan czy 1,1,1-trichloroetan są – podobnie jak chloroform – bardzo lotne, lecz mniej aktywne chemicznie. Czasami używa się też rozpuszczalników aromatycznych, takich jak toluen, ksylen lub benzen, choć ten ostatni został zaliczony do rozpuszczalników potencjalnie rakotwórczych, co nakłada na jego użycie laboratoryjne wiele ograniczeń.

Ilość roztworu substancji amfifilowej наносzonego na fazę nośną dobieramy tak, aby po całkowitym rozpostarciu warstwa miała charakter doskonałego gazu powierzchniowego, czyli stopień pokrycia powierzchni fazy nośnej  $\theta$ , zdefiniowany jako:

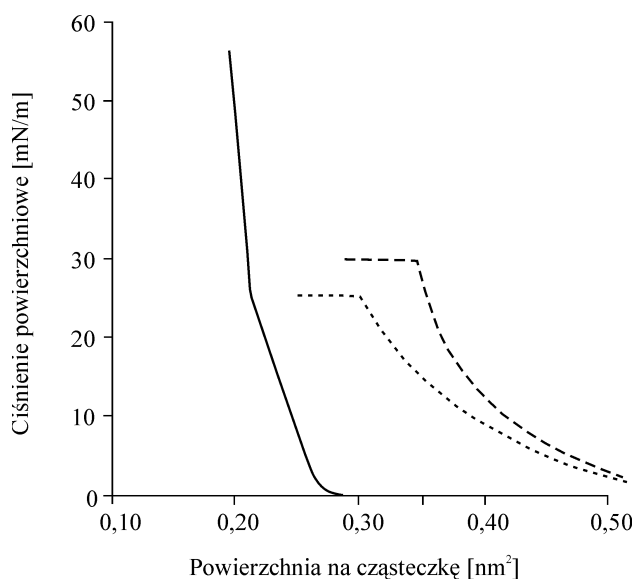
$$\theta = n \frac{A_{cz}}{A_{wanny}} \quad (4.1)$$

był znacznie mniejszy od 1.  $A_{cz}$  oznacza tu powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę leżącą płasko na wodzie,  $A_{wanny}$  – pole powierzchni czynnej wanny LB, a  $n$  – liczbę naniesionych cząsteczek.

Naniesienie większej ilości roztworu spowoduje, że nie będzie się on rozpościerał równomiernie na całej powierzchni wanny i w miejscu, gdzie został naniesiony, pozostanie na powierzchni w postaci małych kropelek lub soczewek cieczy. Po odparowaniu rozpuszczalnika z kropelek tych utworzą się maleńkie grudki i w takiej postaci materiał zostanie osadzony na warstwie LB. Można temu zaradzić przez delikatne odsysanie tych kropelek i soczewek pompką wodną.

#### 4.1.6. Sprężanie monowarstwy

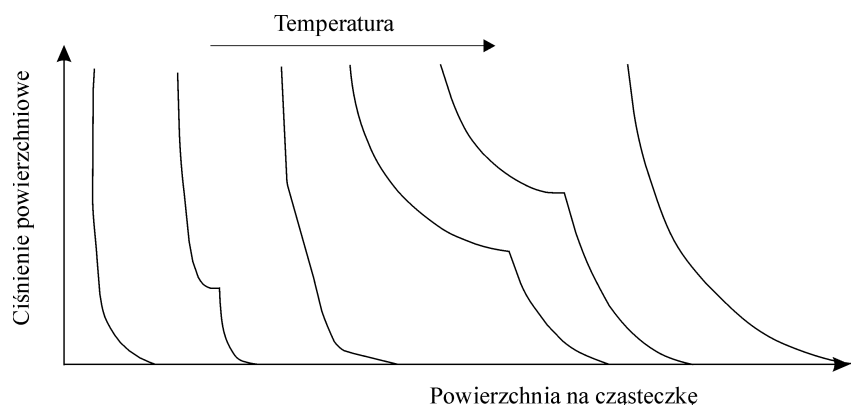
Ciśnienie powierzchniowe warstwy monomolekularnej odpowiadające stopniowi pokrycia  $\theta = 1$  jest czasami nazywane *ciśnieniem równowagowym warstwy* [33]. Wprawdzie ciśnienie powierzchniowe rozpostartej warstwy powinno być mniejsze niż ciśnienie równowagowe, ale aby przenieść pływającą warstwę na podłoże stałe, czyli otrzymać warstwę LB, ciśnienie powierzchniowe warstwy musi być dużo większe niż ciśnienie równowagowe. Gdy ciśnienie powierzchniowe jest za małe, warstwa jest niestabilna, tzn. wykazuje tendencję do samorzutnego ześlizgiwania się z podłoża i ponownego rozpościerania się na wodzie. Na ogół uważa się, że czym większe ciśnienie powierzchniowe warstwy przed jej przeniesieniem na podłoże stałe, tym lepiej i dąży się do tego, aby przenoszone warstwy znajdowały się w fazie S (por. p. 3.6).



Rys. 4.3. Izotermę  $\pi$ - $A$  kwasu 2-etylopalmitynowego (linia kreskowana) i kwasu oleinowego (linia kropkowana). Dla porównania pokazano także izotermę kwasu stearynowego (linia ciągła) [34]

Dobrym wskaźnikiem chemicznej czystości warstwy może być kształt izotermi sprężania. Już 1% zanieczyszczeń materiału badanej warstwy czy nawet jonowe domieszki o stężeniu  $10^{-9}$  M w fazie nośnej może spowodować zmianę kształtu izotermi. Jeżeli jeszcze raz przyjrzymy się izotermie kwasu stearynowego przedstawionej na rys. 3.6, to zauważymy, że przemiany fazowe G–LC i LC–S są bardzo „ostre” i obejmują zakres ciśnienia najwyżej  $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , a odcinki izotermi charakteryzujące fazy LC i S są prawie prostoliniowe. Zakrzywienie izotermi w obszarze LC, a zwłaszcza w obszarze przemiany G–LC i zmniejszenie „ostrości” przemiany LC–S mogą być przejawem zabrudzenia materiału warstwy domieszkami organicznymi. Jonowe domieszki do fazy nośnej obniżają ciśnienie, pod jakim obserwuje się prze-

mianę LC–S [33]. Dla pewnych substancji można czasami zaobserwować zupełnie odmienny kształt izoterm sprężania, w którym nie można wyróżnić żadnego przejścia fazowego, a wyznaczone na ich podstawie pole przypadające na jedną cząsteczkę pozostaje o wiele większe niż pole dla ciasnego upakowania. Można zatem uznać, że mimo sprężania warstwy te pozostają w fazie *cieklej skondensowanej* (LC).



Rys. 4.4. Wpływ wzrostu temperatury na zmianę kształtu izoterm sprężania kwasów tłuszczowych [36]

W większości przypadków takie izotermy są charakterystyczne dla substancji, dla których upakowanie hydrofobowych łańcuchów cząsteczek może napotykać trudności (łańcuchy rozgałęzione). Na rysunku 4.3 przedstawiono typowe izotermy kwasów oleinowego i 2-etylopalmitynowego. Kształt tych izoterm Gaines próbuje wyjaśnić w ujęciu termodynamicznym, biorąc jedynie pod uwagę aktywność chemiczną powierzchni subfazy [35]. Należy jednak pamiętać, że rozważania dotyczące kształtu izoterm mają sens jedynie w przypadku układów utrzymywanych w stałej temperaturze. Kształt izoterm zależy bowiem od temperatury, a zmiana temperatury umożliwia obserwację wielu przejść fazowych i transformacji strukturalnych w warstwie. Z dość szczegółowych badań Baretta i in. [36] wynika, że dla homologów kwasu stearynowego wzrost temperatury, w jakiej prowadzi się eksperyment, wpływa na kształt izoterm podobnie jak skrócenie łańcucha węglowodorowego. Zależność kształtu izoterm sprężania kwasów tłuszczowych od temperatury pokazano schematycznie na rys. 4.4.

#### 4.1.7. Osadzanie (depozycja) warstw LB

Podstawowym zadaniem związanym z otrzymywaniem warstw LB jest przeniesienie pływających po powierzchni subfazy nierozpuszczalnych monowarstw na podłoże stałe. Najczęściej podłoże (np. płytkę szklaną) umieszcza się w uchwycie mechanizmu zanurzającego (ang. *dipper*) tak, aby płaszczyzna podłoża była prostopadła do kierunku ruchu barier, a następnie opuszcza się ją ze stałą prędkością w dół do fazy nośnej, po czym wyciąga się ją z subfazy również ze stałą prędkością. W trakcie pro-

cesu nanoszenia warstw LB utrzymuje się stałe ciśnienie powierzchniowe warstwy. Jego wartość ustala się doświadczalnie dla każdej substancji, na ogół w zakresie od 10 do  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Gdy jest ono mniejsze niż  $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  warstwy większości substancji ześlizgują się z podłoża, gdy natomiast przekracza  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , warstwa staje się sztywna i przypadkowy wstrząs (lub drgania) powoduje jej załamanie.

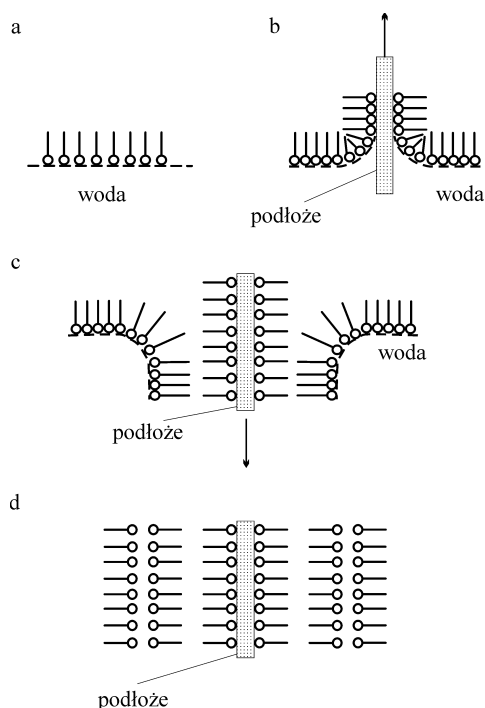
Skuteczne przeniesienie warstwy z subfazy na podłoże jest możliwe wtedy, gdy wygięcie menisku jest zgodne z kierunkiem ruchu podłoża. Oznacza to, że jeśli zanurzane podłoże ma charakter hydrofilowy, to woda zwilża jego powierzchnię, tworząc menisk wklęsły, a znajdująca się na wodzie warstwa monomolekularna nie osadza się na podłożu. Kiedy płytką jest wyciągana z subfazy, menisk pozostaje nadal wklęsły, a warstwa osiada na powierzchni podłoża, tworząc monowarstwę LB, w której hydrofilowe „główki” cząsteczek są skierowane do podłoża, a hydrofobowe „ogonki” na zewnątrz. Po osadzeniu pierwszej warstwy substancji amfifilowej podłoże nabiera charakteru hydrofobowego i kiedy zanurzamy płytkę po raz drugi, następna warstwa osiada na pierwszej dzięki tworzeniu się słabych oddziaływań van der Waalsa między łańcuchami alkilowymi. Podłoże staje się hydrofilowe i w trakcie jego wyciągania osadza się trzecia warstwa. Jeśli proces ten jest kontynuowany, w jego wyniku powstaje multiwarstwa LB zawierająca nieparzystą liczbę warstw monomolekularnych. Kiedy podłoże ma charakter hydrofobowy, osadzanie warstw zaczyna się już w trakcie pierwszego zanurzania, a powstająca multiwarstwa składa się z parzystej liczby monowarstw. Podczas wyciągania podłoża o charakterze hydrofilowym z subfazy może się zdarzyć, że przynajmniej w początkowej fazie tego procesu między osadzoną warstwą Langmuira–Blodgett a podłożem może znajdować się monomolekularna warstwa wody, która osłabia wiązanie warstwy LB z podłożem. Woda z tej warstewki ma tendencję do wypełniania wszelkich mikroporów na powierzchni podłoża i jedynym sposobem jej usunięcia jest odparowanie. Niestety, po odparowaniu wody „nie podparta” warstwa LB tworzy mostki między brzegami takich mikroporów i jest bardzo podatna na uszkodzenia mechaniczne. Gdy nanoszenie (wyciąganie podłoża) prowadzi się bardzo powoli, powierzchnia podłoża jest *drenowana*, co oznacza, że warstwa wody jest „wyciskana” przez warstwę LB, która wiąże się bezpośrednio z podłożem. Szybkość, z jaką podłoże bywa wyciągane z wody, zależy częściowo od sprężystych i lepkich<sup>10</sup> właściwości warstwy Langmuira na powierzchni fazy nośnej, a częściowo od prędkości *drenażu*, która dla wielu kwasów alifatycznych waha się od kilku dziesiątych do kilku mm/min. Obecność wody pod warstwą lub między warstwami LB w układzie wielowarstwowym można dość łatwo wykryć za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) [38, 39].

Schemat ilustrujący ten najpowszechniejszy sposób depozycji warstw przedstawiono na rys. 4.5. Jak widać, cząsteczki w nakładających się w ten sposób na siebie

---

<sup>10</sup>Warstwa Langmuira, charakteryzująca się dużą lepkością, może nie „zdążyć” osadzić się na szybko przesuwającym się podłożu [37]. Szczególnie dotyczy to warstw polimeryzowanych na powierzchni wody (patrz dalej).

monowarstwach przyjmują konfigurację *głowa do głowy, ogon do ogona*, a cała warstwa nazywana jest warstwą typu Y.

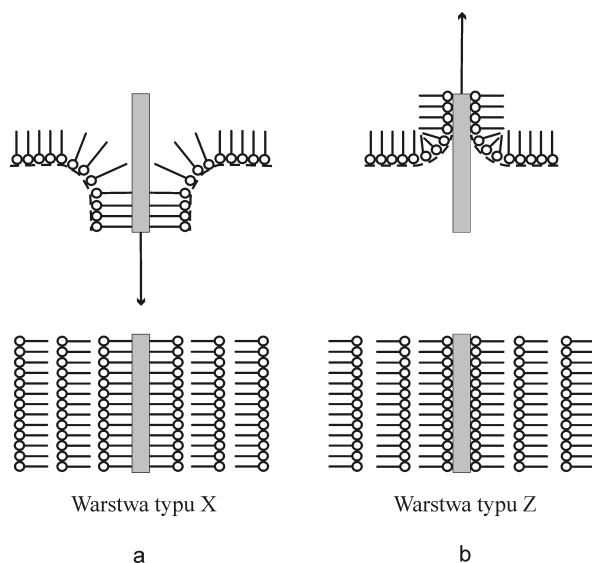


Rys. 4.5. Schemat ułożenia cząsteczek na powierzchni podłoża w warstwach typu Y

Mimo że warstwy tego typu są wytwarzane w sposób niejako naturalny, można sobie wyobrazić i zrealizować osadzanie monowarstw na podłożu stałym tylko w trakcie jego zanurzania (warstwy typu X) w fazie nośnej lub tylko w trakcie jego wynurzania (warstwy typu Z). Oczywiście wymaga to kompletnego oczyszczenia powierzchni fazy nośnej lub co najmniej znacznego obniżenia ciśnienia powierzchniowego w cyklu, który ma prowadzić do nieosadzania się warstwy na podłożu<sup>11</sup>. Ułożenie cząsteczek w warstwach typu X oraz Z pokazano na rys. 4.6.

Niekiedy wytwarzane są także warstwy typu mieszanego, np. XY, w których monowarstwa całkowicie osadza się na podłożu w trakcie jego zanurzania, a jedynie częściowo, gdy warstwa jest na powrót wynurzana z subfazy [40, 41].

<sup>11</sup>Warstwy typu X i Z można łatwo otrzymać w dwukomorowych wannach Langmuira–Blodgett, w których w jednej komorze podłożo jest jedynie zanurzane, a w drugiej jedynie wynurzane. Drogę między komorami substrat pokonuje pod wodą. Wanny tego typu są obecnie oferowane przez wszystkie duże firmy produkujące wanny LB.



Rys. 4.6. Schematyczne ułożenie cząsteczek w warstwach LB typu X i Z

Niestety czasami takie mieszane warstwy powstawać mogą przypadkowo, ponieważ oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiadające za depozycję pierwszej warstwy mogą znacznie się różnić do tych, które są odpowiedzialne za osadzanie się warstw następnych [42]. W przypadku pierwszej warstwy LB najsilniejszymi oddziaływaniami są na ogół wiązania chemiczne o różnej sile, powodujące, że jest ona najsilniej związana z podłożem [43]. W innych jeszcze przypadkach zmiana typu czy charakteru oddziaływań podczas nanoszenia warstwy na podłoże stałe może spowodować zmiany stanu fazowego, np. z dwuwymiarowego ciekłego kryształu w warstwie Langmuira do gęściej upakowanego stanu krystalicznego w warstwie Langmuira–Blodgett [44, 45].

Mimo ogromnej liczby prac doświadczalnych istnieje niewiele doniesień podejmujących próbę teoretycznego opisu mechanizmu przeniesienia pływających, nierozpuszczalnych warstw z subfazy na stałe podłoże [46–48]. Tworzenie się warstw LB w trakcie ich osadzania może być jakościowo, a nawet ilościowo scharakteryzowane przez zdefiniowany przez Langmuira tzw. *stopień przeniesienia*  $\tau$  (ang. *transfer ratio*) [49]:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (4.2)$$

gdzie  $A_L$  jest zmniejszeniem powierzchni zajmowanej przez monowarstwę utrzymywaną pod stałym ciśnieniem powierzchniowym na powierzchni wody i  $A_S$  jest powierzchnią podłoża pokrytą warstwą.



Stopień przeniesienia można wyznaczyć w tzw. teście pełzania. Polega on na obserwacji zmniejszania się w czasie powierzchni warstwy Langmuira, podczas gdy mikroprocesor utrzymuje stałą wartość ciśnienia powierzchniowego [50].

Inny współczynnik, w prosty sposób charakteryzujący typ osadzonej warstwy, zaproponował Honig [51]:

$$\phi = \frac{\tau_u}{\tau_d} \quad (4.3)$$

gdzie  $\tau_u$  oznacza stopień przeniesienia dla ruchu podłoża w górę,  $\tau_d$  zaś – dla ruchu podłoża w dół. Z równania (4.3) wynika, że dla warstw doskonałych typu Y  $\phi = 1$ , dla doskonałych warstw typu X  $\phi = 0$ , a dla doskonałych warstw typu Z  $\phi$  dąży do nieskończoności.

Ostateczne ułożenie cząsteczek w warstwie LB nie zawsze musi być tak idealne, jak przedstawiono na rys. 4.6. Rentgenowskie badania warstw LB kwasów tłuszczowych pokazały, że w wielu przypadkach odległości między hydrofilowymi główkami cząsteczek w sąsiednich warstwach są prawie takie same i równają się podwójnej długości cząsteczki niezależnie od tego, czy warstwa była наносzona jako warstwa typu X czy typu Y [52–54]. Oznacza to, że cząsteczki w warstwie typu X podczas nanoszenia lub tuż po nim musiały się przeorientować tak, że finalna struktura warstwy jest identyczna ze strukturą typu Y. Czasami jednak niektóre długołańcuchowe estry (stearyniany etylu lub winylu) tworzą zawsze warstwy typu X niezależnie od sposobu ich przygotowania [55, 56]. Sytuację taką można w pewnym sensie odmienić, polimeryzując każde dwie warstwy otrzymane przez zanurzenie i wynurzenie podłoża. W ten sposób, „zamrażając” ułożenie cząsteczek w pozycji „ogon do ogona”, można mimo wszystko otrzymać warstwy długołańcuchowych estrów typu Y [57].

Istnieje wiele technik umożliwiających dość dokładną kontrolę zarówno samego procesu depozycji, jak i struktury otrzymanej warstwy [5, 46, 41, 58–62] i tym samym umożliwiających projektowanie i wytwarzanie konkretnych układów molekularnych zgodnie z zapotrzebowaniem.

#### 4.1.8. Podłoża stałe

Unikalność techniki LB polega także na tym, że monowarstwy mogą być osadzone praktycznie na dowolnym podłożu. W większości wczesnych prac używano podłoży hydrofilowych, gdyż warstwy LB wytwarzano głównie metodą wyciągania podłoża z subfazy [63], a podłoża służyły jedynie jako nieaktywne podkładowe pod warstwę. Przezroczyste, hydrofilowe podłoża, takie jak szkło lub kwarc, umożliwiają badanie właściwości optycznych, a zwłaszcza badanie transmisyjnych widm warstw LB w zakresie widzialnym i ultrafioletu (UV–VIS) [64–67]. Powierzchnia podłoża przeznaczonego do takich badań może być oczyszczana przez wypalanie w strefie redukcyjnej płomienia palnika butanowego (kwarc) lub można ją przygotować chemicznie. Oczyszczanie chemiczne polega na odtłuszczeniu za pomocą rozpuszczalników organicznych oraz detergentów, myciu w łagodnym detergencie w łaźni ultradźwiękowej i obfite płukanie wodą

dejonizowaną [68]. W zależności od tego, czy ma być nanoszona warstwa typu Y, X czy Z, końcowym etapem będzie *hydrofilizacja* lub *hydrofobizacja* podłoża. Hydrofilizację szkła przeprowadza się na ogół przez umieszczenie podłoża na pewien czas w parach izopropanolu, hydrofobizację zaś prowadzi się w kąpeli silanowej (0,2–0,5% roztwór dichlorodimetylosilanu w 1,1,1-trichloroetanie lub w parach 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu) [67].

Bardzo aktywną powierzchnię szkła (uaktywnienie grup OH) otrzymuje się przez kąpiel w mieszaninie perhydrolu i kwasu siarkowego w stosunku 1:4 w temperaturze 120 °C, po której stosuje się obfite płukanie w dejonizowanej wodzie [69, 70].

Na powierzchni często stosowanych hydrofilowych podłoży metalicznych, takich jak aluminium [71–73], chrom [3, 74] czy cyna [75], występują zazwyczaj ich tlenki ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ) i gdy przenosi się na nią warstwę np. stearynianu wapnia, następuje wymiana jonów; pierwszą warstwą osadzającą się na podłożu jest warstwa stearynianu aluminium. Gdy natomiast podłoże stanowi metal szlachetny, który utlenia się słabo bądź wcale, reakcje wymiany jonów nie przebiegają [43], a kwasy tłuszczowe przylegają do tych metali słabo [76]. Czasami może nawet wystąpić krystalizacja związku organicznego na ich powierzchni [77].

Wolna od tlenków powierzchnia złota jest często używana jako podłoże w spektroskopii odbiciowej. Powszechnie przyjmuje się, że powierzchnia metali szlachetnych, takich jak np. złoto, jest hydrofobowa. Smith [78] dowodzi jednak, że nie jest to właściwość metalu jako takiego, ale że hydrofobowość jest raczej skutkiem obecności zanieczyszczeń. Powierzchnia złota naporowanego w wysokiej próżni jest hydrofilowa, jednak po niedługim czasie ulega zanieczyszczeniu i staje się hydrofobowa. Energia powierzchniowa czystego złota wynosi ok. 1000 mJ/m<sup>2</sup>, co oznacza, że bardzo łatwo może ona ulec zanieczyszczeniu. Podobne wyniki otrzymał Gaines dla wyżarzanej w próżni powierzchni złota [79]. Oznacza to, iż proces oczyszczania i przygotowywania powierzchni złota do nanoszenia warstw LB w warunkach laboratoryjnych powoduje jej „zanieczyszczenie”, gdyż wykazuje ona właściwości hydrofobowe [62, 80] i trudno jest otrzymać dobrej jakości warstwy LB [81].

Innym, chętnie stosowanym podłożem są płatki krzemowe, znane z technologii półprzewodnikowej. Można je nabyć w postaci monokrystalicznych, jednostronnie polerowanych krążków krzemu (typu p lub n) o średnicy 5 lub 7,5 cm (czasami nawet większej) i grubości ok. 0,4 mm. Typowa procedura oczyszczania płytek krzemowych obejmuje mycie w temperaturze 90 °C przez ok. 30 min. w tzw. *roztworze pirania*, czyli mieszaninie 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i stężonego kwasu siarkowego w stosunku 30:70 [82]. Płytki krzemowe myte w roztworze pirania mogą być przechowywane nawet do 48 h (pod powierzchnią ultraczystej<sup>12</sup> wody), zachowując w 100% właściwości hydrofilowe [83]. Dzieje się tak dlatego, że traktowanie powierzchni krzemu pokrytego warstwą natural-

---

<sup>12</sup>Za wodę ultraczystą można uznać wodę podwójnie destylowaną (przynajmniej druga destylacja powinna się odbywać w urządzeniu kwarcowym), a następnie dejonizowaną na złożu jonitowym lub metodą odwróconej osmozy.

nego tlenku SiO<sub>2</sub> (podobnie szkła sodowego i kwarcowego) powoduje powstanie na powierzchni grup Si–OH o stężeniu ok.  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , co odpowiada mniej więcej liczbie łańcuchów alkilowych gęsto upakowanych na  $1 \text{ cm}^2$  (jeżeli założy się, że przekrój poprzeczny takiego łańcucha wynosi ok.  $0,2 \text{ nm}^2$  [84, 85]).

Powierzchnia półprzewodników stanowi dość skomplikowany układ pod względem chemicznym [86] oraz fizycznym [87] i często się zdarza, że rozmaite procedury przygotowania (mycia) powierzchni stosowane do tych samych półprzewodników dają powierzchnie o odmiennych właściwościach. Fakt, czy obróbka powierzchni prowadzi do odmiennych wyników doświadczalnych, zależy głównie od rodzaju samego eksperymentu prowadzonego w układzie półprzewodnik/warstwa LB. Otrzymywane wyniki mogą także zależeć od orientacji krystalograficznej (dla monokryształów), a także od materiału i rodzaju dopanta (n lub p). Interesujące porównanie procedur mycia i przygotowania powierzchni rozmaitych półprzewodników w zestawieniu z materiałem stosowanym na warstwy LB można znaleźć w tabeli 3.1 książki pod redakcją G. G. Robertsa *Langmuir–Blodgett films* [88].

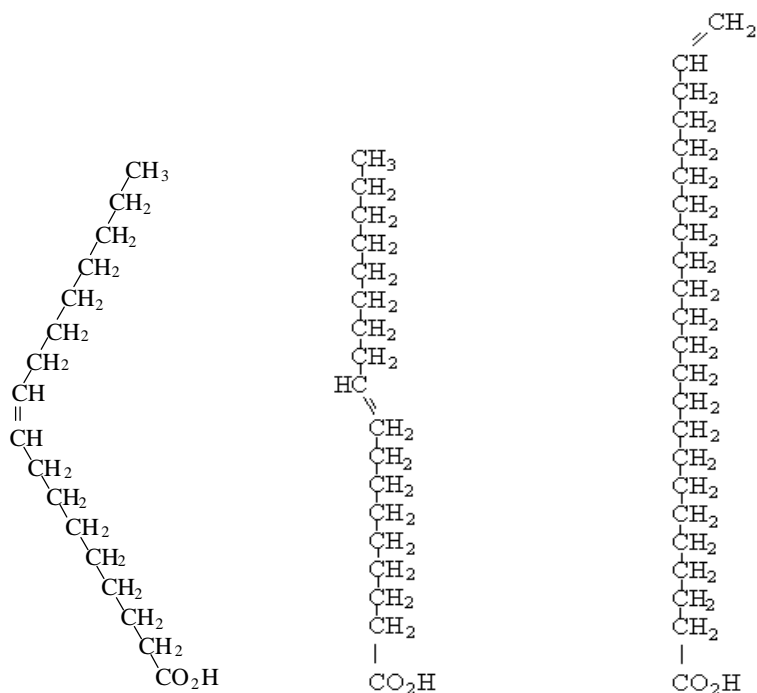
## 4.2. Cząsteczki amfilowe tworzące mono- i multiwarstwy LB

### 4.2.1. Kwasy tłuszczowe (alifatyczne) i ich pochodne

Kwasy tłuszczowe są słabymi kwasami. Zakwaszenie fazy nośnej kwasem mineralnym do pH ok. 4 całkowicie cofa ich dysocjację i zachowują się one jak cząsteczki obojętne. Gdy kwasowość fazy nośnej jest mniejsza (większe pH), na skutek dysocjacji w wodzie tworzą się jony wodorowe (H<sup>+</sup>), a w warstwie – jony karboksylowe (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>). pH ultraczystej wody używanej jako faza nośna, przechowywanej z dostępem powietrza, która dość szybko nasycy się CO<sub>2</sub>, wynosi ok. 5,8. Dla roztworu kwasu stearynowego pK<sub>A</sub> powinno wynosić 4,8, ale na powierzchni wody jest ono równe 5,6, a sytuacja komplikuje się jeszcze bardziej, gdy w roztworze są obecne jony metalu, zwłaszcza jednowartościowe, które przez tworzenie soli zwiększają rozpuszczalność kwasu tłuszczowego w wodzie [89]. Ilość jonów metalu przyłączanych do warstwy zależy od ich rodzaju i od pH, od którego zależy także ciśnienie, pod jakim warstwa ulega załamaniu [90].

Bardzo często do otrzymywania zaprojektowanych układów molekularnych o oczekiwanych właściwościach chemicznych i fizycznych stosuje się cząsteczki o znanych i dobrych właściwościach warstwowotwórczych, które modyfikuje się w zaplanowany sposób [91]. Bardzo dobrze nadają się do tego celu cząsteczki kwasów tłuszczowych, w których można zmodyfikować zarówno część hydrofobową, jak i hydrofilową. Modyfikacja łańcucha alkilowego może polegać na jego zamianie na łańcuch zawierający jedno lub więcej wiązań podwójnych, stanowiących centra polimeryzacji lub reakcji chemicznych. Obecność wiązania podwójnego w łańcuchu alifa-

tycznym powoduje jego zgięcie i wprowadza nieporządek strukturalny, co wpływa w widoczny sposób na temperaturę topnienia odpowiadających sobie węglowodorów. Kwas stearynowy ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) topi się np. w temperaturze 343 K, podczas gdy kwas oleinowy ( $C_{17}H_{33}COOH$ ), odznaczający się jednym wiązaniem podwójnym (rys. 4.7) ma temperaturę topnienia 287 K. I mimo że kształt izotermy sprężania kwasu oleinowego znacznie odbiega od kształtu izotermy kwasu stearynowego (rys. 4.3),



Rys. 4.7. Schematy szkieletowe cząsteczek kwasu oleinowego (lewa strona), eladynowego (środek) i omega-trikozanowego (prawa strona)

upakowanie cząsteczek w warstwie Langmuira kwasu oleinowego jest jeszcze na tyle duże, że możliwe jest nanoszenie multiwarstw LB [92]. Łańcuch alkilowy można także modyfikować przez wprowadzenie rozgałęzień (bez zmiany całkowitej liczby atomów węgla), co także wprowadza nieporządek i znajduje odzwierciedlenie w kształcie izotermy (rys. 4.3, izoterma kwasu 2-etylopalmitynowego) [34]. Stosunkowo wysoka temperatura topnienia (311 K) również wskazuje na nieporządek w ułożeniu łańcuchów w warstwie. Upakowanie łańcuchów alkilowych zależy także od położenia wiązania podwójnego lub potrójnego w łańcuchu. Wiązanie podwójne w cząsteczce kwasu oleinowego jest wiązaniem typu *cis*, co oznacza, że obie części łańcucha leżą „po tej samej stronie” wiązania (rys. 4.7). W cząsteczce kwasu eladynowego wiązanie jest typu *trans*, co oznacza, że łańcuch alifatyczny jest prawie pro-

sty. Nieporządek wniesiony przez obecność wiązania podwójnego jest tu niewielki i, tak jak można tego oczekiwać, temperatura topienia tego kwasu (325 K) jest pośrednia między temperaturą topnienia kwasu stearynowego i kwasu oleinowego. Podobnie jak inne omówione pochodne kwasu stearynowego kwas eladynowy tworzy dobre warstwy LB.

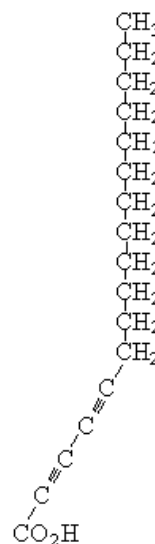
Jeśli wiązanie podwójne jest wiązaniem terminalnym łańcucha, tzn. znajduje się na jego końcu, nieporządek w systemie łańcuchów jest bardzo mały i substancje tego typu stanowią doskonały materiał do wytwarzania warstw LB. Przykładem może tu być kwas omega-trikozenowy (22-trikozenowy), którego cząsteczkę przedstawiono na rys. 4.7. Przydatność tego kwasu w technice LB jest tym większa, że dość łatwo ulega on polimeryzacji [93]. Jest on również używany jako składnik w układach mieszanych (por. p. 5.8).

Bardzo intensywnie badany był także kwas diacetylenowy, zawierający sekwencję wiązań potrójnych (rys. 4.8). Także i ten kwas łatwo ulega polimeryzacji pod wpływem rozmaitych (słabych) czynników, a także fotopolimeryzacji, i to zarówno w roztworze, jak i w postaci monowarstw Langmuira czy nawet mono i multiwarstw Langmuira–Blodgett. Istniejący w cząsteczce układ wiązań potrójnych jest liniowy, co znajduje odzwierciedlenie w wysokiej temperaturze topienia tego kwasu, wynoszącej 331 K i zwartej izoterme sprężania, podobnej do izotermy kwasu stearynowego.

Rola polimerów, a zwłaszcza polidiacetylenów w elektronice molekularnej omówiona zostanie w dalszej części opracowania.

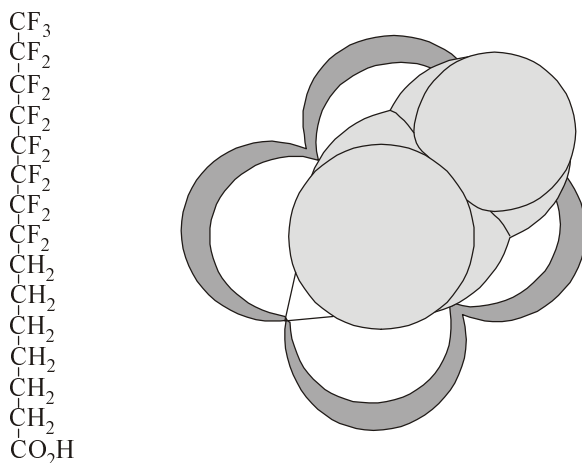
Innym rodzajem modyfikacji łańcucha alifatycznego może być wymiana atomu lub atomów wodoru na atomy fluoru. Łańcuch fluorowęglowy charakteryzuje się większym polem przekroju poprzecznego cząsteczki i różni się od łańcucha węglowodorowego tym, że jest nieco bardziej hydrofobowy, jest prosty i dużo sztywniejszy. Na rysunku 4.9 przedstawiono schemat częściowo fluorowanej pochodnej kwasu stearynowego i porównano jej przekrój poprzeczny z przekrojem cząsteczki kwasu tłuszczowego.

Mała stabilność warstw zbudowanych z całkowicie fluorowanych cząsteczek wynika z ich większej kwasowości (kwasowa grupa karboksylowa przyłączona do fluorowanego łańcucha ma dużo bardziej kwasowy charakter niż ta sama grupa karboksylowa w kwasie niefluorowanym), prowadzącej do powstawania warstw silnie zjonizowanych [108]. Ciekawe jest, że przeciwnie niż dla węglowodorów niefluorowanych, dodatek jonów  $Al^{3+}$  do fazy nośnej poprawia warunki nanoszenia do tego stopnia, że możliwe jest uzyskanie multiwarstw LB [95].



Rys. 4.8. Cząsteczka kwasu diacetylenowego

Gdy modyfikacja cząsteczek kwasów tłuszczowych dotyczy hydrofilowej części cząsteczki (główki), grupę karboksylową można np. zamienić na grupę estrową ( $-\text{CO}_2\text{R}$ ) lub amidową ( $-\text{CO}_2\text{NH}_2$ ) [96]. Stearyniany etylu  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  i winylu  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3)$  stanowią przykład cząsteczek różniących się jedynie tym, że w drugim związku grupa estrowa jest nienasycona. Ma to jednak znaczny wpływ na właściwości warstw LB: stearynian etylu tworzy zwarte warstwy, podczas gdy stearynian winylu daje warstwy mniej zwarte, za to – ze względu na nienasycony charakter części hydrofilowej („główki” estrowej) – łatwo dające się polimeryzować zarówno w postaci pływających warstw Langmuira, jak i mono- czy multiwarstw LB.



Rys. 4.9. Szkieletowy schemat cząsteczki kwasu heptadekafluoroheptadekanowego (lewa strona rysunku). Prawa strona przedstawia przekrój poprzeczny łańcucha, widziany od strony kwasu karboksylowego. Zewnętrzne części zacieniowane przypominają, że średnica atomów fluoru jest większa niż średnica atomów wodoru

Innym rodzajem główki, na jaką można wymienić grupę karboksylową kwasu, jest grupa alkoholowa. Ponieważ alkohole nie dysocjują, więc pH subfazy nie wpływa tak znacznie na ciśnienie powierzchniowe, pod którym warstwa ulega załamaniu. Umożliwia to doprowadzanie warstwy do stanu dwuwymiarowego ciała stałego podczas tworzenia warstw LB. Alkohole, w przeciwieństwie do kwasów, mogą odparowywać z warstwy Langmuira, podczas gdy kwasy alifatyczne co najwyżej nieznacznie rozpuszczają się w subfazie. Stosując jednakże odpowiednie procedury ogrzewania warstw LB, można dokonać rozkładu zarówno kwasów alifatycznych, jak i ich soli, a produkty rozkładu odparowywać w sposób kontrolowany z tych warstw. Odparowanie części organicznej z warstwy LB, miedziowej lub żelazowej soli kwasu arachidowego umożliwia otrzymywanie bardzo cienkich, rzędu kilku nm, warstw tlenków tych metali [97, 98].

Ciekawe możliwości manipulowania właściwościami cząsteczek w celu otrzymania warstw o zaprojektowanych właściwościach daje zastąpienie główki karboksylowej przez główkę aminową ( $-\text{NH}_2$ ). Jak pozostałe aminy, aminy alifatyczne są słabymi

zasadami i w obecności kwasów tworzą kationy. Ich właściwości są niejako „zwierciadlanym odbiciem” właściwości kwasów, tzn. warstwy amin są stabilne na fazie nośnej o dużym pH, a na subfazie kwaśnej są mało stabilne i rozpuszczalne. Stabilność warstw można zwiększyć przez zastosowanie jonów zobojętniających (przeciwjonów, ang. *counterions*) na wyższym stopniu utlenienia, takich jak jony siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) czy fosforanowe ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ). Stosując cząsteczki amin, należy pamiętać, że w warstwie Langmuira aminy alifatyczne mogą reagować z ditlenkiem węgla z powietrza [99].

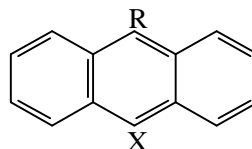
Kontrolowany stopień rozpuszczalności warstwy monomolekularnej w subfazie można także osiągnąć przez zastąpienie karboksylowej główki kwasu tłuszczowego przez niezbyt silnie polarne grupy zawierające siarkę, takie jak  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{SOCH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  czy nawet znacznie bardziej polarną grupę  $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$  [100]. Rozpuszczalność warstw zawierających grupę  $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$  zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia powierzchniowego.

W projektowaniu układów molekularnych można także wykorzystać lepszą rozpuszczalność kwasów sulfonowych od rozpuszczalności analogicznych kwasów karboksylowych, a rozpuszczalność warstw utworzonych z estrów kwasów sulfonowych można regulować zawartością soli rozpuszczonych w fazie nośnej [101].

#### 4.2.2. Amfifilowe cząsteczki zawierające pierścienie aromatyczne

Równie często jak cząsteczki kwasów tłuszczowych ze zmodyfikowaną częścią hydrofilową czy hydrofobową do tworzenia układów molekularnych techniką LB wykorzystuje się „zwyčajne” cząsteczki o znanych właściwościach fizykochemicznych, które przez podstawienie do nich części hydrofilowej i hydrofobowej zmieniają się w cząsteczki amfifilowe, oczekując, że operacja taka nie zmieni lub zmieni tylko nieznacznie ich właściwości [102]. Najczęściej badanymi związkami tego typu są przedstawione na rys. 4.10 pochodne antracenu oraz podobnych cząsteczek aromatycznych [103].

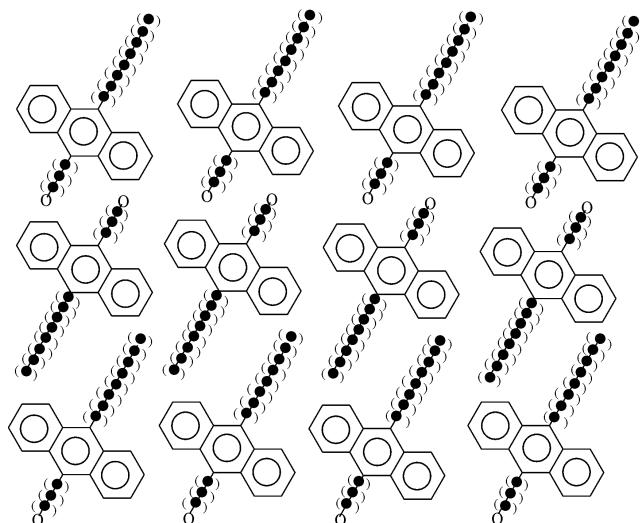
Rys. 4.10. Schemat niepodstawionych, amfifilowych (warstwotwórczych) pochodnych cząsteczek aromatycznych. X oznacza podstawnik hydrofilowy, R – podstawnik hydrofobowy



Pierścienie aromatyczne charakteryzują się słabymi właściwościami hydrofobowymi, dużo słabszymi niż łańcuchy alkilowe o tej samej liczbie atomów węgla. Aby rozpostrzeć je na wodzie w postaci warstwy Langmuira, należy przyłączyć do nich jakiś hydrofilowy podstawnik. Podstawnik taki w literaturze nazywa się podstawnikiem X, a podstawnik hydrofobowy, znacznie poprawiający właściwości amfifilowe – podstawnikiem R (rys. 4.10). Prawie wszystkie rozważania na temat tworzenia warstw z użyciem zmodyfikowanych cząsteczek kwasów tłuszczowych, dotyczące długości łańcucha czy hydrofilowej „siły” główki, stosują się również do związków z układem

pierścieni aromatycznych. Potwierdzają to wyniki badań wpływu pierścienia aromatycznego na upakowanie [104] w warstwach alifatycznych pochodnych kwasu benzoowego, fenolu i aniliny.

Ze względu na elektronodonorowe właściwości i potencjalne możliwości tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku – CT (ang. *Charge Transfer*) bardzo duże zainteresowanie wzbudzała cząsteczka antracenu i cząsteczki pochodne<sup>13</sup>. Warstwy LB długołańcuchowych, alifatycznych pochodnych antracenu otrzymywano już od początku lat 60. XX wieku [9, 57, 106–108]. Dobra jakość tych warstw umożliwia badanie dynamiki wzbudzenia stanów trypletowych [109].



Rys. 4.11. Proponowana struktura multiwarstw pochodnych antracenu ukazująca interkalację łańcuchów alkilowych

Podstawowym materiałem badawczym stała się grupa pochodnych kwasu antraceno-*n*-propionowego, w których podstawnikiem R jest łańcuch alkilowy  $C_nH_{2n+1}$  w pozycji 9, a podstawnikiem X – grupa  $CH_2CH_2COOH$  w pozycji 10 (rys. 5.11 c). Modelową pochodną stała się pochodna butylowa ( $n = 4$ ) (kwas 9-butylo-antr-10-ylopropan-3-owy), zawierająca 21 atomów węgla w cząsteczce, której temperatura topienia wynosi 400 K. Gdy pH fazy nośnej wynosi około 6, związek ten jest zbyt dobrze rozpuszczalny, aby utworzyć stabilną warstwę Langmuira, ale nawet niewielkie zakwaszenie subfazy prowadzi do znacznego zwiększenia stabilności warstwy. Vincent [107] donosi o otrzymaniu doskonałych multiwarstw złożonych z 500 monowarstw, a badania krystalograficzne potwierdzają ich dobrą jakość. Z badań tych wynika także, że multiwarstwy te są typu Y (głowa do głowy, ogon do ogona), a hydrofobowe

<sup>13</sup>Dobierając donory o różnej energii jonizacji i akceptory o różnym powinowactwie elektronowym, można budować cząsteczki kompleksu o różnym stopniu przeniesienia ładunku i w ten sposób regulować takie właściwości kompleksu, jak siła oscylatora czy położenie maksimum absorpcji [105].



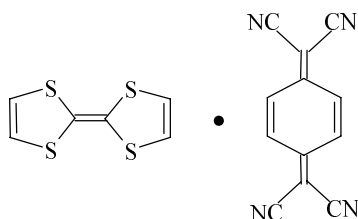
ogonki cząsteczek sąsiednich warstw przenikają się nawzajem (interkalują), co powoduje skrócenie odległości międzywarstwowych. Skrócenie to wynika ponadto z faktu, że antracenowe fragmenty cząsteczki tworzą z subfazą kąt  $30^\circ$  (rys. 4.11) [108]. Do grupy cząsteczek aromatycznych zaliczamy także cząsteczki heterocykliczne, czyli zawierające w pierścieniu atomy inne niż węgiel. Gdy np. zamiast jednego atomu węgla w cząsteczce benzenu znajduje się atom azotu, mamy do czynienia z cząsteczką pirydyny, która, w przeciwieństwie do cząsteczki benzenu, jest nie tylko hydrofilowa, ale o wiele bardziej reaktywna. Podstawienie zaś jakiejś grupy do atomu azotu (azot jest wtedy czwartorzędowy) powoduje, że pojawia się na nim ładunek elektryczny. Jeśli podstawnikiem będzie odpowiednio długi łańcuch alifatyczny, to jon pirydyniowy działa jako skuteczna główka hydrofilowa i cząsteczki takie tworzą warstwy LB dobrej jakości.

### 4.2.3. Kompleksy CT i sole jonorodnikowe

Tworzenie zaprojektowanych układów molekularnych do zastosowania w elektronice molekularnej jest nierozdzielnie związane z wykorzystaniem materiałów o właściwościach półprzewodnikowych. Czasami polega to na użyciu półprzewodników nieorganicznych – HgS czy CdS, zawieszonych lub wytworzonych *in situ* w matrycach LB [110]. Częściej jednak wykorzystuje się organiczne kompleksy CT [103], a zwłaszcza sole jonorodnikowe i kompleksy na bazie tetratiofulwalenu (TTF) oraz tetracyjanochinodimetanu (TCNQ) (rys. 4.12), wśród których spodziewano się znaleźć wysokotemperaturowy nadprzewodnik<sup>14</sup>. Poszukiwania prowadzono, wykorzystując i/lub modyfikując zarówno całą cząsteczkę kompleksu [114], jak i wyłącznie jego część donorową – TTF [115, 116] bądź akceptorową –TCNQ [117–120]. TCNQ jako silny akceptor elektronów tworzy z cząsteczkami zarówno aromatycznymi, jak i heteroaromatycznymi sole jonorodnikowe oraz kompleksy z przeniesieniem ładunku. Jony pirydyniowe dość łatwo reagują z TCNQ [121], tworząc sole jonorodnikowe, których przewodnictwo elektryczne w znacznym stopniu zależy od obecności i stężenia dopanta (jodu).

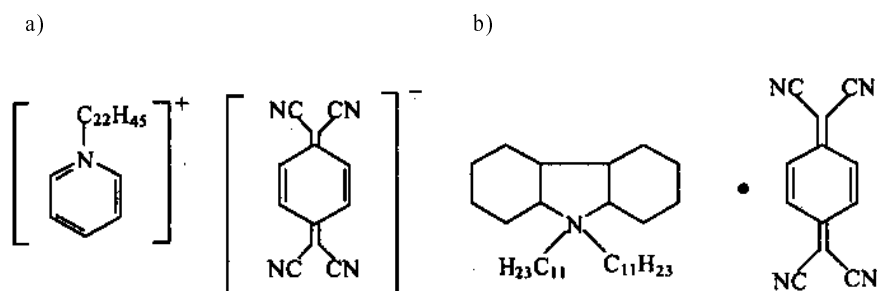
---

<sup>14</sup>Możliwość istnienia wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w kwazi-jednowymiarowych materiałach organicznych postulował w 1964 roku W. A. Little [111]. Prowadząc szacunkowe obliczenia, doszedł on do wniosku, że nośnik ładunku, poruszając się wzdłuż liniowego układu wiązań chemicznych lub nawet całych cząsteczek, może powodować polaryzację ich otoczenia związaną z „przyciąganiem” następnego nośnika, a zatem powstawanie par nośników analogicznych do klasycznych *par Cooperowskich*. Ich rozpraszanie na fononach byłoby tak niewielkie, że stan nadprzewodnictwa mógłby się utrzymywać aż do temperatury ok. 1000 °C. Perspektywa znalezienia wysokotemperaturowego nadprzewodnika doprowadziła do gwałtownego rozwoju badań kwazijednowymiarowych kompleksów i soli jonorodnikowych, pochodnych TTF–TCNQ oraz materiałów nieorganicznych i zapoczątkowała powstanie i rozwój nowej gałęzi wiedzy – *inżynierii materiałowej*. Nadprzewodnictwo w materiałach organicznych (domieszkowanych jodem pochodnych TTF) zostało odkryte, jednak temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego leżała w obszarze temperatur helowych. Zastosowanie wysokiego ciśnienia powoduje podwyższenie temperatury przejścia [112, 113].



Rys. 4.12. Schemat cząsteczki kompleksu TTF–TCNQ

Podobnie reagują z TCNQ jony alkilopirydyniowe oraz alkilocholinowiowe (rys. 4.13a), a ich roztwór rozpostarty na wodzie w mieszaninie acetonitrylu i chloroformu daje warstwy LB, które po domieszkowaniu jodem stają się dobrymi przewodnikami elektryczności [121].

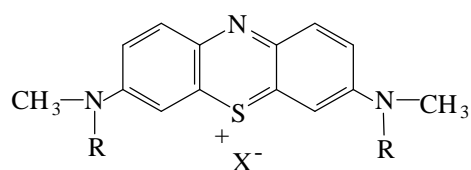


Rys. 4.13. Schemat cząsteczki soli N-dokozylopirydyniowej TCNQ (a) oraz schemat cząsteczki kompleksu dialkiлоfluorenu z TCNQ (b)

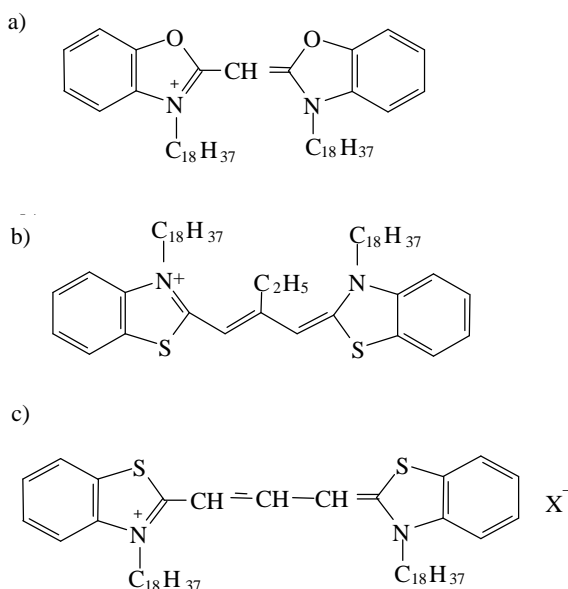
Autor i współpracownicy badali m.in. wpływ stężenia ditlenku azotu i amoniaku na przewodnictwo elektryczne układu multiwarstw kompleksu CT 9,9-didodecylofluorenu z TCNQ [122] (rys. 4.13b). Podjęto próbę budowy czujnika gazowego opartego na tym kompleksie [123].

#### 4.2.4. Barwniki

Inną grupą cząsteczek, badaniu której poświęcono bardzo wiele prac, są cząsteczki barwników organicznych. Niektóre powszechnie używane barwniki, takie jak błękit metylenowy (rys. 4.14.), są dość dobrze rozpuszczalne w wodzie i aby otrzymać z nich stabilną warstwę LB, należy, podobnie jak w przypadku pochodnych aromatycznych, zaopatrzyć cząsteczkę w długołańcuchowy podstawnik hydrofobowy [124]. Badanie zachowania się warstw LB barwników tego typu umożliwiło opracowanie modelowego mechanizmu barwienia włókien tekstylnych [125]. Wiele uwagi poświęcono także badaniu barwników cyjaninowych, których typowa cząsteczka składa się z dwóch pierścieni zawierających azot, połączonych podwójnym wiązaniem węgiel–węgiel.



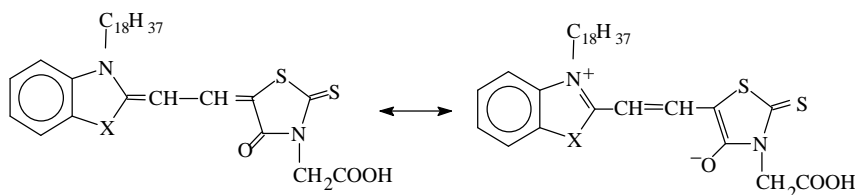
Rys. 4.14. Schemat cząsteczki błękitu metylenowego i jego pochodnych.  
Gdy  $R = \text{CH}_3$ , substancja tworzy na powierzchni wody wielowarstwowe agregaty.  
Dobrej jakości warstwy LB otrzymuje się, gdy  $R = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$



Rys. 4.15. Schematy typowych cząsteczek barwników cyjaninowych

W przykładzie pokazanym na rys. 4.15 formalnie jeden azot w cząsteczce jest obdarzony ładunkiem, drugi zaś obojętny, choć w rzeczywistości ładunek ten jest zdelokalizowany między obydwoma atomami azotu. Pole elektryczne fali świetlnej dość łatwo polaryzuje ten ładunek przestrzenny, dzięki czemu cząsteczki silnie absorbują w obszarze widzialnym. Badanie uporządkowanych warstw monomolekularnych barwników cyjaninowych pozwala poznać i wykorzystać mechanizm procesów wewnątrz- i międzycząsteczkowego przeniesienia energii [126–128]. Uporządkowanie cząsteczek barwników w warstwach LB można poprawić przez zmieszanie ich ze znanymi cząsteczkami amfifilowymi. Czasami cząsteczki barwnika można również wprowadzać do warstwy LB metodą dyfuzji, stosując, w przypadku cząsteczek obdarzonych ładunkiem, odpowiedni potencjał polaryzacyjny przyłożony do warstwy. Umożliwia to doskonałą kontrolę ilości wprowadzanego barwnika i uporządkowania takiej dwuskładnikowej warstwy [129]. Możliwość kontroli liczby cząsteczek aktywnych dodawanych do warstwy LB odgrywa podstawową rolę w projektowaniu i sporządzaniu wieloskładnikowych układów LB [130].

Podobne do barwników cyjaninowych są barwniki merocyjaninowe.

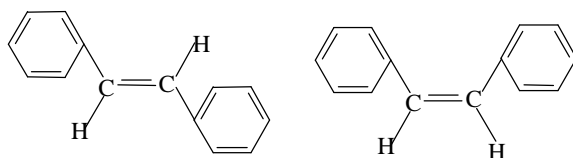


Rys. 4.16. Schemat typowej cząsteczki merocyjaniny w stanie podstawowym (lewa strona) oraz w stanie dipolowym, po wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu ładunku (prawa strona)

Typowa cząsteczka merocyjaniny przedstawiona na rys. 4.16 charakteryzuje się tym, że dwa aromatyczne pierścienie połączone układem wiązań  $\pi$  mają odmienne właściwości elektryczne. Jeden pierścień ma charakter elektronodonorowy, drugi zaś elektronoakceptorowy, co powoduje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, którego skutkiem może być nawet rozerwanie niektórych wiązań chemicznych i zmiany konformacyjne cząsteczki. Takie przeniesienie ładunku może być bądź spowodowane, bądź zwiększone przez naświetlanie związku promieniowaniem ultrafioletowym i wywołać fotoizomeryzację cząsteczki [131].

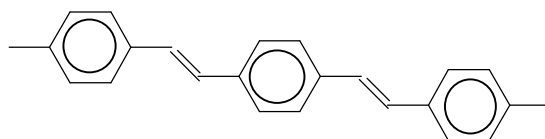
Szczególna budowa barwników merocyjaninowych zwróciła na nie uwagę jako na polarny materiał, który mógłby wykazywać silne nieliniowe (drugorzędowe) efekty optyczne, takie jak podwajanie częstości (SHG, ang. *Second Harmonic Generation*) lub efekt elektrooptyczny. Efekty te szczegółowo omówiono w p. 5.2). Pod względem przydatności do podwajania częstości zbadano wiele barwników [132–134] i opracowano wiele sposobów takiej aranżacji cząsteczek w warstwie LB, aby ich momenty dipolowe były ułożone równolegle, co jest niezbędnym warunkiem wystąpienia nieliniowych efektów drugiego rzędu [135–137].

Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku odgrywa istotną rolę w wielu zagadnieniach związanych zarówno z optyką, jak i z elektroniką molekularną. Wśród wielu materiałów, w których ono występuje, poczesne miejsce zajmują barwniki z grupy stilbenów (rys. 4.17).

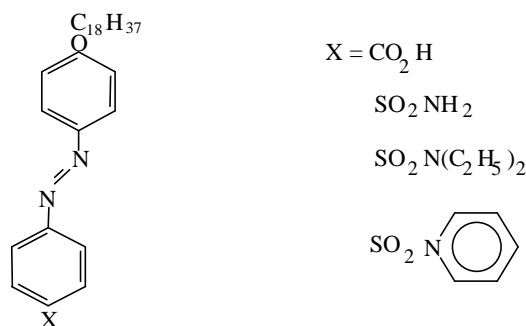


Rys. 4.17. Dwie formy izomeryczne cząsteczki stilbenu: *trans* (z lewej) i *cis* (z prawej)

Często przejawiają one nieliniowe właściwości optyczne [138] oraz wykazują właściwości fotoprzewodzące i elektroluminescencyjne [139], dzięki czemu związki te, a zwłaszcza poli(*p*-fenylenowinylen) (PPPV) (rys. 4.18), znajdują zastosowanie w wytwarzaniu urządzeń foto- i elektroluminescencyjnych [140].

Rys. 4.18. Schemat cząsteczki poli(*p*-fenylenowinyleny)

Inną grupą barwników, intensywnie badanych w warstwach LB, są azobenzeny, których wzór strukturalny oraz najczęściej stosowane podstawniki hydrofobowe i hydrofilowe pokazano na rys. 4.19. Występujące w tych związkach fotoindukowane

Rys. 4.19. Schemat długołańcuchowej pochodnej cząsteczki azobenzenu (forma *trans*) z szeregiem podstawników hydrofilowych

zmiany konformacyjne oraz izomeryzację *trans*–*cis* obserwuje się zarówno w roztworach, gdzie zmiany spektroskopowych właściwości cząsteczek zależą od rozpuszczalnika (efekty solwatochromowe), jak i w warstwach LB, gdzie możliwość reorientacji cząsteczek jest ograniczona [141–143] przez gęste upakowanie lub agregację cząsteczek barwnika [144].

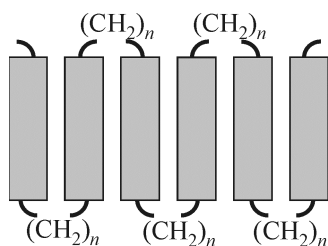
#### 4.2.5. Ciekłe kryształy

Prezentowane dotąd układy molekularne charakteryzowały się dość dużym stopniem uporządkowania cząsteczek, ale uporządkowanie to było wymuszone przez bariery sprężające warstwę powierzchniową do ciśnienia odpowiadającego gęstemu upakowaniu, pod jakim zazwyczaj przenosi się warstwy na stałe podłoże. W ciekłych kryształach (LC, ang. *Liquid Crystals*), w których cząsteczki z względu na swoją budowę wykazują dość zaawansowany poziom samoorganizacji, tworząc trzy podstawowe fazy: nematyczną, smektyczną lub cholesterolową<sup>15</sup> [145], sytuacja jest odmienna.

<sup>15</sup>Faza nematyczna charakteryzuje się uporządkowaniem kierunkowym, cząsteczki bowiem przyjmują w niej pozycje równoległe. Faza smektyczna także charakteryzuje się uporządkowaniem kierunkowym, ale ułożone równoległe do siebie cząsteczki tworzą warstwy i pod tym względem faza ta przypomina

Wprowadzenie zatem cząsteczek ciekłego kryształu do układu cząsteczek amfifilowych powoduje na ogół wzrost uporządkowania w tym układzie i zwiększa stabilność (termiczną) warstwy LB. Dodając do układu amfifilowego cząsteczki ciekłego kryształu w odpowiednim stosunku, możemy wytworzyć dwuwymiarowy układ dwufazowy (*kompozyt molekularny*), którego właściwości fizyczne mogą się zmieniać wraz ze zmianą proporcji składników.

Wykorzystując liniową budowę cząsteczek ciekłych kryształów, można przez przyłączenie do nich fragmentów o charakterze hydrofilowym nadać im właściwości amfifilowe i używać do otrzymywania warstw LB. Jeśli amfifilowe cząsteczki ciekłych kryształów zawierają sztywne fragmenty o budowie liniowej, takie jak bifenyl, terfenyl, stilben, azobenzen, benzylidenoanilina lub piperydyna, to ich tendencja do samoorganizacji umożliwia uzyskanie stabilnych warstw LB nawet wtedy, gdy hydrofilowe właściwości główki nie są zbyt silne, a hydrofobowy łańcuch alifatyczny jest krótki [146, 147]. Jeśli takie mezogeniczne fragmenty są wbudowane do łańcucha polimerowego, to może się zdarzyć, że pod wpływem przyłożonego ciśnienia powierzchniowego podczas sprężania warstwy płasko leżące fragmenty mezogeniczne oderwą się od powierzchni wody i ustawią do niej prostopadle (rys. 4.20), tworząc pewnego rodzaju lamelarną (smektyczną) fazę ciekłego kryształu.



Rys. 4.20. Proponowane ułożenie (typu smektycznego) na wodzie polimerowych łańcuchów zawierających w łańcuchu głównym fragmenty azo- i azoksybenzenowe

Badanie morfologii i struktury warstw LB otrzymanych z ciekłych kryształów, cząsteczek amfifilowych, zawierających w sobie fragmenty mezogeniczne lub kompozytów jest w wielu przypadkach ułatwione, ponieważ w układach ciekłokrystalicznych często występują wiązania wodorowe, których obecność jest względnie łatwa do wykrycia techniką spektroskopii w ultrafiolecie (UV) i spolaryzowanego IR (spektroskopia wykorzystująca spolaryzowane promieniowanie podczerwone z transformatą Fouriera – FTIR) [39].

Bardzo czułą metodą badania struktury i uprządkowania w warstwach LB jest pomiar rozdzielonych w czasie widm fluorescencji [148]. Metoda ta daje szczególnie dobre wyniki, gdy energetyczne stany donorowe i akceptorowe (chromofory) znajdują się w osobnych warstwach, przedzielonych warstwami obojętnego polimeru [149]. Taki lamelarny układ sztywnych, aromatycznych fragmentów (liniowych) z łańcu-

---

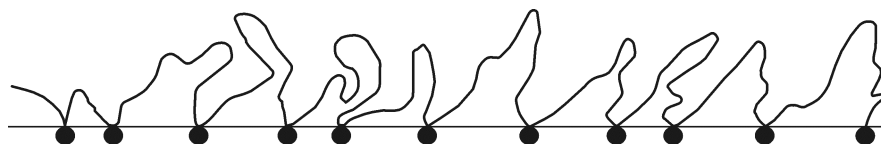
warstwy LB. Faza cholesterolowa charakteryzuje się najmniejszym stopniem uporządkowania. Cząsteczki ułożone są w niej w przybliżeniu równolegle, jednak rozbieżność między cząsteczkami jest na tyle duża, że w pewnej odległości (grubości próbki) tworzą one helisę i dlatego fazę cholesterolową często nazywa się fazą nematyczną skręconą. Układy tego typu nazywa się czasami *fazami mezogenicznymi*.

chami węglowodorowymi, działającymi jak rozcieńczalnik, stanowi doskonały wzór dla projektowania materiałów o pożądanym właściwościach fizycznych.

#### 4.2.6. Polimery

Już pierwsze próby zastosowania warstw LB wykazały, że głównym problemem aplikacyjnym jest ich niedostateczna trwałość mechaniczna. Wydaje się naturalne, że zwiększenie zarówno trwałości, jak i stabilności warstw LB można by osiągnąć przez zastosowanie do ich wytwarzania materiałów polimerowych.

Omówienie materiałów polimerowych używanych do sporządzania warstw LB zaczniemy od omówienia polimerów rozpuszczalnych (ang. *preformed polymers*). Polimery takie, podobnie jak materiały monomerowe, są nanoszone na powierzchnię subfazy z roztworu w odpowiednio lotnym rozpuszczalniku. Aby polimer dawał stabilną warstwę Langmuira, powinien on zawierać odpowiednio dużo grup hydrofilowych [150], nie tak wiele jednak, aby stał się rozpuszczalny w wodzie. Ponieważ wymagania strukturalne co do polimerów nie są tak rygorystyczne jak w przypadku monomerów, pozwala to na próby użycia i zastosowania bardzo szerokiej gamy materiałów, włączając w to takie „klasyczne” polimery, jak poliakrylany i polimetakrylany [151, 152], poli(octan winylu) [153], poli(flourek winylu) i poli(flourek winylidenu) [154] czy kopolimery silikonowe [155]. Aby warstwy były dobrej jakości, istotne jest, aby grupy hydrofilowe w polimerze były rozłożone regularnie wzdłuż łańcucha, w niezbyt dużych odległościach od siebie. Nieregularny rozkład tych grup powoduje, że łańcuch polimeru między dalej położonymi grupami może się nawet oderwać od powierzchni wody, tworząc trudne do zdefiniowania pętle (rys. 4.21).

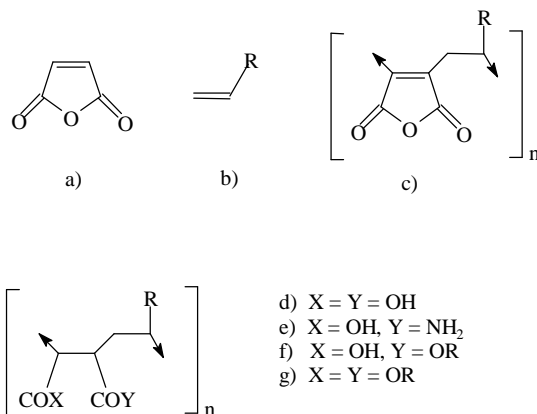


Rys. 4.21 Polimer z nieregularnie rozłożonymi grupami hydrofilowymi tworzący nieregularne pętle na powierzchni fazy nośnej

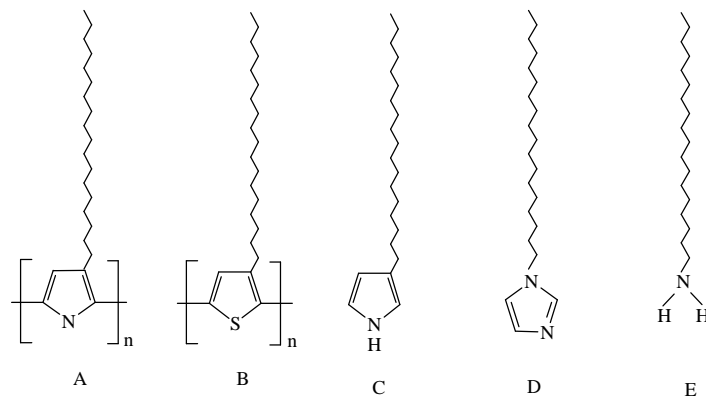
Kopolimeryzacja bezwodnika kwasu maleinowego z całym szeregiem związków zawierających terminalne podwójne wiązanie (rys. 4.22) prowadzi do równomiernego rozkładu grup hydrofilowych wzdłuż łańcucha polimeru i umożliwia otrzymanie multiwarstw doskonałej jakości, zwłaszcza w przypadku estrów otrzymanych przez hydrolizę główek bezwodnika [156]. W wyniku kopolimeryzacji można także dokonać bardzo wygodnej funkcjonalizacji polimeru [157].

Dobrej jakości multiwarstwy LB można także otrzymać przez fizyczne zmieszanie roztworów polimeru i substancji o dobrych właściwościach amfifilowych, np. kwasu alifatycznego [158]. Cząsteczki kwasu, odgrywając rolę wsporników w stosunku do cząsteczek polimeru, działają także jako ich rozcieńczalnik. Badając izotermy sprężania wielu mieszanin poli(3-*n*-alkilo tiofenów) ze związkami *n*-

alkiloheteroaromatycznymi, takimi jak 3-*n*-alkilo pirole, 1-*N*-akiloimidazole czy fenylolohydrazony, zawierającymi od 10 do 18 grup CH<sub>2</sub> (rys. 4.23) autor i współpracownicy stwierdzili [159, 160], że dobre warstwy LB można otrzymać, gdy składniki układu spełniają dwa warunki, tzn. gdy długość łańcuchów alifatycznych składników jest porównywalna oraz gdy oddziaływania między ich grupami funkcyjnymi przeciwdziałają ich płaskiemu ułożeniu na powierzchni wody lub podłoża, faworyzując ułożenie wertykalne.



Rys. 4.22. Schemat reakcji bezwodnika kwasu maleinowego (a) z olefinami (b). Produkt tej reakcji, polimer (c), w wyniku wymiany podstawników może być doprowadzony do form bardziej hydrofilowych

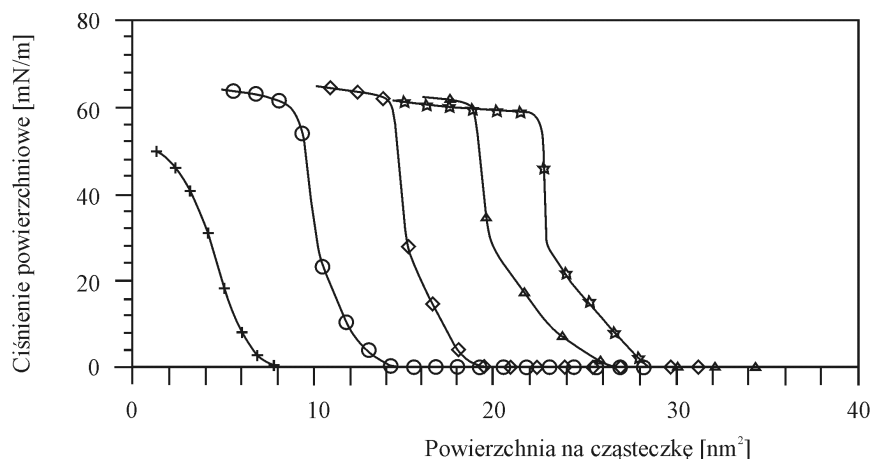


Rys. 4.23. Wzory chemiczne cząsteczek używanych jako dodatki warstwowoformujące (wsporniki) w mieszanych układach polimerowych: a) polidecyliotiofen, b) polioktadecyliotiofen, c) polioktadecylopirol, d) 1-*N*-alkiloimidazol, e) oktadecyloamina

Na rysunku 4.24 przedstawiono otrzymane przez autora i współpracowników izotermy sprężania układu dwuskładnikowego poli(3-*n*-oktadecyliotiofenu) z kwasem dokozanowym zarejestrowane dla różnych zawartości polimeru. Izoterma czystego polimeru wykazuje nierealistycznie małe pole na cząsteczkę (przeliczone na jednostkę



monomeru). Może to świadczyć o zakotwiczeniu na powierzchni wody jedynie niektórych jednostek polimeru (por. rys. 4.21). Zmieszanie polimeru z niewielką ilością (ok. 10–15%) kwasu dokozanowego zasadniczo zmienia kształt izotermy, powodując wzrost powierzchni przypadającej na cząsteczkę i zwiększając ciśnienie, pod którym następuje kolaps warstwy [67].



Rys. 4.24. Izotermy sprężania mieszaniny polioktadecylotiofenu (pODT) z kwasem dokozanowym (DA). Ułamek molowy polimeru wynosi 0 (gwiazdki), 0,25 (trójkąty), 0,5 (romby), 0,75 (kółka) i 1 (krzyżyki)

Prostopadłe do powierzchni ułożenie pierścienia heteroaromatycznego zostało potwierdzone przez autora i wsp. badaniem rezonansu plazmonów powierzchniowych – SPR (ang. *Surface Plasmon Resonance*) [161]. Ostatni warunek jest dobrze spełniony zwłaszcza wtedy, gdy rolę wspornika odgrywa cząsteczka alkilowanego monomeru [162, 163].

Polipirole i politiofeny [164, 165] należą do grupy polimerów dobrze przewodzących prąd elektryczny (przewodnictwo sięga  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Duże zainteresowanie tymi materiałami wynika nie tylko z ich dużego przewodnictwa elektrycznego, ale także z tego, że zmodyfikowane odpowiednimi podstawnikami (jony kompensujące) mogą mieć także inne interesujące właściwości fizyczne. Mogą być np. przewodnikami jonowymi, przejawiać elektrochromizm [166] czy nieliniowe właściwości optyczne [167], mogą wykazywać ciekawe właściwości redoksowe [168] lub być użyte jako niekonwencjonalne elektrody elektrochemiczne [169]. Mogą ponadto znaleźć zastosowanie w budowie czujników chemicznych i gazowych [170, 171] (por. rozdz. 5). Interesującą cechą przewodzących polimerów jest ogromny zakres operacji, jakie możemy wykonać w celu zmiany właściwości bądź struktury polimeru z zachowaniem jego dużego przewodnictwa elektrycznego [172]. Najłatwiejszym sposobem zmiany właściwości polipirolu lub politiofenu jest zastosowanie odpowiednich jonów kompensujących lub ich wymiana w procesie konkurencyjnego dotowania podczas utleniania anodowego.

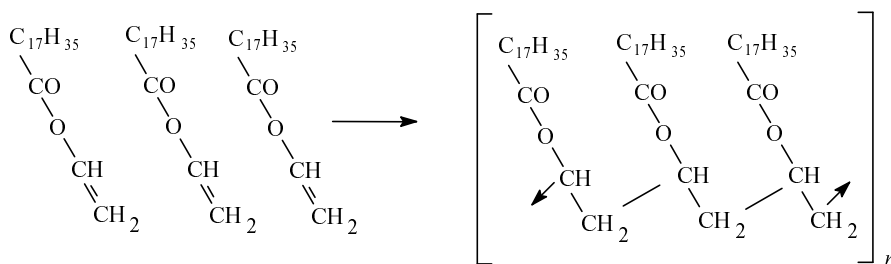
Nowe pochodne polimerów można oczywiście także otrzymać w wyniku wieloetapowej syntezy chemicznej [173], a projektowanie cząsteczek, przewidywanie i, w pewnym sensie, weryfikacja ich właściwości za pomocą modelowania molekularnego stanowi pasjonujący temat badań [174].

Do rozpuszczalnych, przewodzących polimerów, których właściwości fizykochemiczne zależą od funkcjonalnego podstawnika, należy także polianilina i jej pochodne. Substancje te tworzą dobrej jakości monowarstwy i multiwarstwy LB, których takie parametry, jak absorbanca czy przewodnictwo elektryczne zależą od obecności i stężenia aktywnych gazów. Stwarza to dobre perspektywy do wykorzystania tych polimerów w budowie czujników chemicznych [175–177].

Innym rodzajem materiałów polimerowych używanych do sporządzania warstw LB są substancje polimeryzowane (w wyniku kondensacji lub polimeryzacji fotoindukowanej) *in situ*. Można tego dokonać na dwa sposoby: polimeryzując warstwę Langmuira, którą jako „błonekę” polimerową można przenieść na podłoże stałe, albo polimeryzując już otrzymaną na podłożu stałym warstwę LB. Przykładem materiału, który po spolimeryzowaniu na powierzchni subfazy dość łatwo daje się przenieść jako błonka na podłoże stałe jest polipirol.

Warstwy polipirolu przenoszone na podłoże stałe charakteryzują się strukturą lepiej uporządkowaną niż w przypadku warstw z polimeru rozpuszczalnego oraz, co jest tego skutkiem, większym przewodnictwem elektrycznym [178]. Z kolei polimeryzacja substancji w warstwie LB jest procesem łatwiejszym do przeprowadzenia, jednak jej następstwem bywa zazwyczaj kurczenie się materiału spowodowane zastąpieniem wiązań van der Waalsa przez wiązania chemiczne. Tak otrzymywane warstwy polimerowe są wprawdzie trwalsze niż warstwy monomerowe, ale ich użycie, np. w optyce, jest ograniczone. Obejście problemu kontrakcji objętościowej (powierzchniowej) jest możliwe w sposób zaproponowany przez badaczy chińskich. Sporządzili oni doskonale warstwy LB arachidanu srebra, które następnie traktowali parami kwasu nadchlorowego. W ten sposób powstający w wyniku wymiany jonowej nadchloran srebra nasycił warstwę kwasu arachidowego. Warstwa ta była z kolei poddawana działaniu par pirolu, który, dyfundując do wnętrza warstwy, ulegał polimeryzacji pod wpływem silnego utleniacza interkalującego warstwę. Przeprowadzone techniką FTIR badania potwierdzają brak kontrakcji i dobre uporządkowanie cząsteczek w warstwie [179]. Jeśli kontrakcja objętościowa warstwy, obserwowana podczas polimeryzacji, jest spowodowana drastycznymi zmianami w orientacji cząsteczek, to domieszka obojętnej substancji amfifilowej powinna takim zmianom przeciwdziałać [180, 181]. Inne, niekurczące się warstwy LB polipirolu tworzonego *in situ* można otrzymać, gdy potencjostatyczna elektropolimeryzacja będzie prowadzona w trakcie nanoszenia warstwy LB samego pirolu lub układu binarnego – pirol–kwas alifatyczny.

Już na początku lat 70., kiedy zaczynało rosnąć zainteresowanie polimerowymi warstwami LB, zwrócono uwagę na łatwo polimeryzujące cząsteczki, zawierające co najmniej jedno wiązanie podwójne, pękające podczas polimeryzacji i tworzące łańcuch połączeń międzycząsteczkowych (polimer). Klasyczną już substancją tego typu, stanowiącą przedmiot badań ogromnej liczby prac, jest stearynian winylu (rys. 4.25) [182].



Rys. 4.25. Schemat reakcji polimeryzacji stearynianu winylu

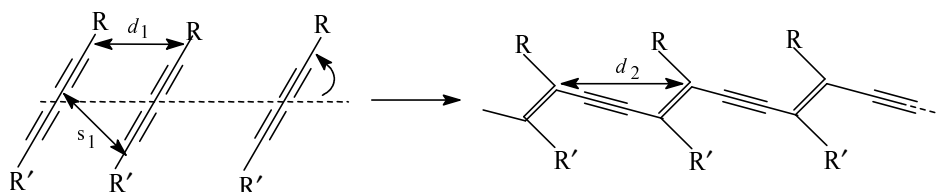
Pomiary kąta zwilżania prowadzone na monomolekularnych warstwach zarówno monomeru, jak i polimeru wskazują na ciasne upakowanie grup metylowych w warstwie powierzchniowej, a badania ugięcia promieni Roentgena pokazują krystaliczny charakter tych warstw. Potwierdzają to także badania monowarstw Langmuira w świetle spolaryzowanym. Multiwarstwy stearynianu winylu są typu X i zachowują ten typ upakowania po polimeryzacji. Najlepiej zbadanym związkiem tego typu, z powodzeniem stosowanym jako wysokokontrastowy *rezyst* w litografii z użyciem wiązki elektronowej lub promieni Roentgena, co pozwala na wytwarzanie elementów elektronicznych w skali *nano*<sup>16</sup>, jest kwas  $\omega$ -trikozenowy. Tworzy on warstwy LB doskonałej jakości, które po odpowiednim przygotowaniu warstwy Langmuira mogą być nanoszone z bardzo dużą prędkością, ok. 200 mm/min, ponieważ ciśnienie, pod którym następuje załamanie warstwy, wynosi ok. 50 mN·m<sup>-1</sup>. Sprężona po raz pierwszy warstwa kwasu  $\omega$ -trikozenowego charakteryzuje się dużym obszarem o małej ściśliwości i polem na cząsteczkę ok. 0,27 nm<sup>2</sup>. Jest to wartość większa niż typowa dla łańcucha (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> wartość 0,22 nm<sup>2</sup>. Fakt ten spowodowany jest zaburzającym wpływem podwójnego wiązania. Jednak kilkakrotne sprężenie i rozprężenie warstwy w obszarze ok. 20 mN·m<sup>-1</sup> powoduje, że cząsteczki w warstwie przechodzą tzw. *przemianę przegubową*, polegającą na ich dopasowaniu się (ułożeniu jedna w drugiej, jak stos talerzy) [184].

Grupą substancji, której polimeryzacji zarówno w warstwach Langmuira, jak i Langmuira–Blodgett poświęcono najwięcej czasu, są diacetyleny o wzorze ogólnym R–C≡C–C≡C–X [185, 186].

Proces polimeryzacji przebiega łatwo i szybko zarówno pod wpływem promieniowania UV, promieniowania rentgenowskiego, jak i innych czynników [187]. W 1969 roku Wegner [188] odkrył, że diacetyleny można spolimeryzować także w ciele stałym.

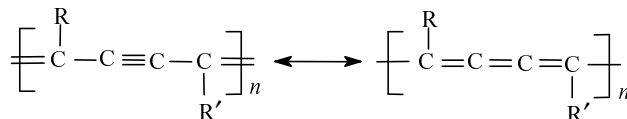
<sup>16</sup>Chociaż zogniskowanie wiązki elektronowej do średnicy rzędu 10 nm nie jest trudne, wytwarzanie elementów o takich rozmiarach jest prawie niewykonalne ze względu na rozpraszanie elektronów na polimerze, powodujące powstanie *halo* o dużo większych rozmiarach. Zmniejszenie grubości warstw *rezystowych* nanoszonych techniką wirową (ang. *spin coating*) nie powoduje radykalnej poprawy sytuacji, gdyż warstwy stają się nieciągłe. Zastosowanie znajdują tu polimerowe warstwy LB [183].

Na rysunku 4.26 przedstawiono schemat topochemicznej reakcji addycji rodnikowej (1,4), która może zachodzić jedynie wtedy, gdy cząsteczki monomerów są upakowane w specyficznym porządku [189], polegającym na tym, że period translacyjny  $d_1$  w monomerze jest prawie taki sam jak w polimerze ( $d_2$ ). Oznacza to, że promienie van der Waalsa cząsteczek są prawie takie same jak długość wiązań chemicznych. Dla rozmaitych diacetylenów period  $d_1$  waha się między 0,47 a 0,52 nm, a period  $d_2$  jest prawie identyczny dla różnych polidiacetylenów i wynosi 0,493 nm. Odległość między cząsteczkami diacetylenu ( $s_1$ ) powinna być mniejsza niż 0,4 nm, a cząsteczki powinny być nachylone względem wektora translacji pod kątem  $\alpha$  bliskim  $45^\circ$  ( $s_1 = d_1 \sin \alpha$ ).



Rys. 4.26. Schemat topochemicznej reakcji rodnikowej addycji (1,4) w diacetylenie

Silnie skoniugowany łańcuch wiązań potrójnych powstającego polimeru – polidiacetylenu – ma dwie formy rezonansowe: acetylenową i butatrienową (rys. 4.27), odpowiedzialne prawdopodobnie za istnienie dwu form polidiacetylenu – niebieskiej i czerwonej [190]. Udział danej formy w strukturze rzeczywistego polimeru można określić, badając techniką spektroskopii Ramana stosunek liczby wiązań  $C\equiv C$  do  $C=C$  [191].



Rys. 4.27. Dwie formy rezonansowe skoniugowanego łańcucha wiązań potrójnych w polidiacetylenie: acetylenowa i butatrienowa

Topochemiczna polimeryzacja diacetylenowego lipidu z dwoma łańcuchami alkilowymi może także prowadzić do powstania dwóch układów o niekorespondujących między sobą strukturach krystalograficznych. W zależności od temperatury, w jakiej zachodzi proces (wywołanej ciśnieniem krystalizacji), otrzymuje się albo polimer liniowy (faza wysokotemperaturowa), albo sieć łańcuchów (faza niskotemperaturowa) [192].

Zainteresowanie polidiacetylenami bierze się głównie stąd, że spolimeryzowany kryształ zachowuje strukturę krystaliczną monomeru, a łańcuchy polimerowe tworzą sieć wiązań skoniugowanych. Materiał, odpowiednio domieszkowany, może mieć bardzo duże przewodnictwo elektryczne [192]. Czasami w takiej sieci można prze-

prowadzić (termicznie lub wiązką elektronową) cyklizację wiązań i otrzymać całkowicie nową sieć poliacylenową. Wprawdzie przewodnictwo elektryczne sieci poliacylenowej jest mniejsze niż przewodnictwo polidiacetylenów, ale ta nowa synteza chemiczna w warstwach LB stwarza nadzieję na realizację wielu pomysłów z zakresu inżynierii molekularnej [193].

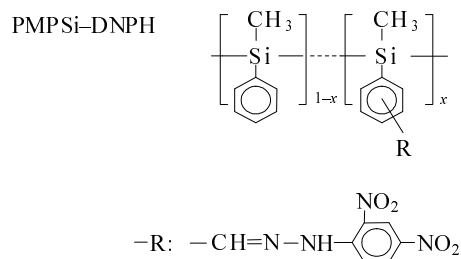
Warstwy Langmuira diacetyleny są stabilne, a przeniesione na podłoże stałe tworzą dobrej jakości warstwy typu Y [194]. Produktem polimeryzacji bywają zazwyczaj barwne warstwy [195], odporne na działanie wody i wytrzymałe mechanicznie, chociaż – ze względu na sztywność warstwy polimeru – z tendencją do pęknięcia [185].

Mimo że diacetyleny w warstwach LB podlegają takim samym regułom dotyczącym polimeryzacji jak kryształy, ani monowarstwy, ani multiwarstwy LB diacetylenów i polidiacetylenów nie są oczywiście monokryształami. Warstwy takie stanowią układy dwuwymiarowych domen, co potwierdzają badania za pomocą dyfrakcji elektronowej [186] oraz wykonane technikami optycznymi [12, 196]. Domeny takie zaczynają się tworzyć już podczas rozpościerania roztworu na wodzie i formują się ostatecznie podczas sprężania monowarstwy.

Odpowiednia struktura domenowa warstw jest głównym czynnikiem określającym wykorzystanie polidiacetylenów w praktyce. Zastosowanie polidiacetylenów jako rezystorów w litografii elektronowej dla uzyskania odpowiedniej rozdzielczości wymaga, aby rozmiary domen były jak najmniejsze (najlepiej mniejsze niż 50 nm), optyka nieliniowa wymaga natomiast domen jak największych, najlepiej ok. 1 mm [197].

Osobną grupą polimerów, w której pokłada się spore nadzieje co do zastosowania jej w ultracienkich warstwach Langmuira–Blodgett, są polisiloksany i polisilany. Polisiloksan był jednym z pierwszych polimerów badanym w postaci warstwy Langmuira [198]. Polisilany i polisiloksany właściwie należą do grupy polimerów rozpuszczalnych – preformowanych, jednakże ze względu na specyfikę łańcucha polimeru oraz łatwość manipulacji chemicznych, jakie można wykonać w celu wytworzenia układu o zaprojektowanych właściwościach [199], zaliczono te polimery do osobnej grupy związków amfifilowych. Zarówno cząsteczki monomeru, jak i łańcuchy polisiloksanowe w warstwach LB dobrze przylegają do szkła, tworząc granice faz o właściwościach hydrofobowych. Przyłączając do łańcucha polisiloksanowego sztywne podstawniki boczne typu pręcików, można

otrzymać struktury opisane już w p. 4.2.5, tworzące chiralną fazę smektyczną C lub smektyczną C\* (S<sub>C\*</sub>) o właściwościach ferroelektrycznych (rys. 4.28). Cząsteczki takiej fazy są zakotwiczone na granicy faz w płaszczyźnie powierzchni podłoża (przewodzącego szkła ITO). Makroskopowa helisa struktury pozostaje nierozwinięta, co z kolei prowadzi do bistabilności i objętościowych właściwości ferroelektrycznych [200]. Wiadąc stąd, że znajomość szczegółów uporządkowania w fazie S<sub>C\*</sub> w pobliżu powierzchni



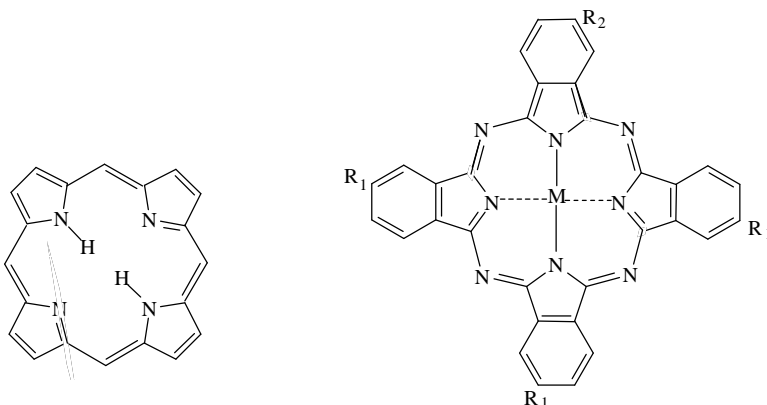
Rys. 4.28. Schemat kopolimeru polisilanu podstawionego fotoaktywną cząsteczką dinitrofenylohydrazyny

międzyfazowej zarówno monomerów, jak i polimeru odgrywa zasadniczą rolę z praktycznych względów.

#### 4.2.7. Ftalocyjaniny i porfiryny

Ftalocyjaniny i porfiryny należą do grupy barwnych substancji makrocyklicznych, powszechnie występujących w przyrodzie. Pochodne porfiryny i ftalocyjaniny różnią się między sobą podstawnikami na peryferiach makrocyklu. Na rysunku 4.29 przedstawiono makrocykliczne cząsteczki porfiryny i ftalocyjaniny.

Badania nad monomolekularnymi warstwami porfiryn zostały rozpoczęte ponad 60 lat temu przez Alexandra [201]. Jak widać ze schematu, zarówno porfiryny, jak i ftalocyjaniny jedynie w dwóch spośród czterech pierścieni pirolowych makrocyklu mają wartościowości atomów azotu wysyczone (protonami); dwa pozostałe mają wolne pary elektronowe, dzięki czemu zarówno porfiryny, jak i ftalocyjaniny odznaczają się dużą zdolnością do koordynowania kationu metalu wewnątrz makrocyklu.



Rys. 4.29. Schemat cząsteczki bezmetalicznej porfiryny (lewy rysunek) i cząsteczki, niesymetrycznie podstawionej ftalocyjaniny metalu dwuwartościowego (prawy rysunek).

Powszechna w przyrodzie obecność porfiryn wzbudziła szczególne zainteresowanie tymi związkami jako podstawowymi składnikami do modelowania błon biologicznych [202], tym bardziej że porfiryny na ogół łatwo wymieniają jon metalu skoordynowany wewnątrz makrocyklu na inny, co stwarza ogromne pole do manipulacji subtelnymi nieraz efektami molekularnymi. Bardzo wiele wniosły w tej materii wcześniejsze badania wpływu otoczenia na proces fotoutleniania [203], fotoredukcji [204] czy dimeryzacji [205] pochodnych porfiryn w warstwach monomolekularnych.

Wytworzenie warstw LB za pomocą cząsteczek takich jak porfiryny czy metaloporfiryny wymaga oczywiście ich alkiłowania. Jednak nawet alkiłowane cząsteczki metaloporfiryn łatwo nie tworzą stabilnych warstw LB i, aby je otrzymać, należy zastosować ok. 25% domieszkę cząsteczek kwasów alifatycznych, działających jako *podpórki*. Na podstawie wyników badań liniowego dichroizmu optycznego oraz widm IR można stwierdzić, że cząsteczki metaloporfiryn mogą być „wypychane” z warstwy substancji amfifilowej i tworzyć mikrokrystality, zwłaszcza wtedy, gdy długości łańcuchów alifatycznych porfiryny i kwasu nie są kompatybilne. Wydaje się, że w zależności od długości łańcucha alkiłowego w trakcie osadzania warstwy LB cząsteczka porfiryny lokuje się płasko na hydrofilowej bądź na hydrofobowej powierzchni podłoża, zajmując powierzchnię ok.  $2,2 \text{ nm}^2$  [206]. Amfifilowe właściwości cząsteczki porfiryny poprawiają się znacznie, gdy oprócz łańcucha alifatycznego przyłączy się do niej jedną lub więcej dość silnych grup hydrofilowych, takich jak np. grupy OH. Podstawienie tego typu pozwala cząsteczkom ustawiać się w warstwie LB w ten sposób, że płaszczyzna makrocząsteczki jest prostopadła lub prawie prostopadła do podłoża, a ona sama zajmuje powierzchnię  $0,55\text{--}0,60 \text{ nm}^2$  [207, 208].

O ile porfiryny mają duże znaczenie biologiczne, o tyle ftalocyjaniny znalazły powszechne zastosowanie w przemyśle, zwłaszcza jako zielone i niebieskie pigmenty w przemyśle lakierniczym, farbiarskim i tworzyw sztucznych [209]. Stosuje się je także do produkcji atramentu oraz jako katalizatory w wielu procesach przemysłowych. Ich cząsteczki charakteryzują się nadzwyczajną stabilnością zarówno termiczną, jak i chemiczną. Prowadzono liczne badania nad właściwościami elektrochemicznymi (redoksoowymi), elektrycznymi i fotofizycznymi ftalocyjanin, które zaowocowały zastosowaniem tych substancji w kserokopiarkach, ogniwach słonecznych i paliwowych wyświetlaczach elektrochromowych, konduktometrycznych czujnikach gazowych, a nawet jako substancji aktywnych w fototerapii nowotworowej.

Materiał zastosowany w ogniwach fotowoltaicznych, wyświetlaczach elektrochromowych, w urządzeniach elektroluminescencyjnych i in. musi charakteryzować się uporządkowaną strukturą krystaliczną. W wielu wypadkach pożądane jest natomiast, aby warstwy aktywne były bardzo cienkie. Z tego względu badaniu cienkich warstw ftalocyjanin poświęcono ogromną liczbę prac. Ponieważ zarówno duży stopień uporządkowania, jak i niewielka grubość mogą być osiągnięte w warstwach Langmuira–Blodgett, one także stały się obiektem wielu badań.

Cząsteczki ftalocyjanin nie wykazują właściwości amfifilowych; nie zaobserwowano zatem żadnego preferencyjnego ich ustawienia względem podłoża, a otrzymane warstwy były mało uporządkowane. Poza tym cząsteczki ftalocyjaniny niepodstawionej mają tendencję do tworzenia w warstwach Langmuira na powierzchni cieczy agregatów osiagających nawet 1 mikrometr średnicy. Uporządkowanie warstw poprawia się znacznie, jeśli cząsteczki ftalocyjaniny metalu podstawią się peryferyjnie grupami alkiłowymi lub grupami o znacznej objętości, np. *t*-butylowymi. Jak wykazuje analiza chemiczna, nawet w reakcji symetrycznego podstawienia cząsteczek ftalocyjanin tworzy się niewielki procent cząsteczek podstawionych niesymetrycznie. Cząsteczki te przejawiają pewne właściwości amfifilowe i w warstwach Langmuira mogą

działać jak podpórki, zapobiegając agregacji i powodując „krawędziowe” ustawienie cząsteczek w warstwie. Typowym przykładem takiej cząsteczki, powszechnie badanej w warstwach LB, jest cząsteczka tetra-*t*-butylo ftalocyjaniny miedzi. W warstwach Langmuira cząsteczki tej substancji ustawiają się „na krawędzi”, tak że płaszczyzna makrocyklu tworzy z subfazą kąt ok.  $76^\circ$ , i powstają domeny o rozmiarach dochodzących do 20 nm, w których osie stosów cząsteczek prawie pokrywają się z kierunkiem nanoszenia [210]. Zdolność do wywoływania pewnej anizotropii w płaszczyźnie nanoszenia i tworzenia struktury kwazilamelarnej stanowi interesującą i unikatową cechę ftalocyjanin [211].

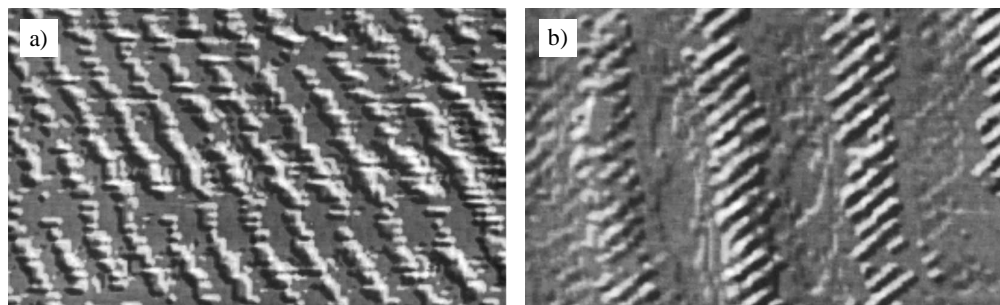
Warstwy LB takiej ftalocyjaniny nanoszone z roztworu ksylenu są na tyle stabilne, że można się pokusić o próby ich zastosowania jako czujników gazowych [212]. Znaczny orientacyjny wpływ na cząsteczki symetrycznie podstawionej ftalocyjaniny mają także, co jest w pewnym sensie oczywiste, cząsteczki o dobrych właściwościach amfifilowych, takie jak kwas stearynowy, kwas arachidowy [213, 214] lub np. okta-decyloctiofen [215].

Otrzymanie warstw LB ftalocyjanin dobrej jakości, nadających się do zastosowania np. w optyce nieliniowej, prawie zawsze wymaga zastosowania cząsteczek o charakterze amfifilowym. Wyboru materiału dokonuje się na trzy sposoby: (i) stosuje się cząsteczki niesymetrycznie, podstawione silnie polarnymi grupami, (ii) warstwy tworzy się z ftalocyjanin polimerowych, takich jak ftalocyjaninato-polisiloksany lub (iii) używa się cząsteczek typu mezogenicznego, zdolnych do tworzenia na powierzchni wody stabilnych układów kolumnowych.

Jeśli grupy boczne w symetrycznie podstawionej cząsteczce ftalocyjaniny są silnie polarne, to można się spodziewać, że cząsteczka ftalocyjaniny będzie leżeć płasko na wodzie i/lub podłożu. Takie ułożenie cząsteczek mogłoby być bardzo korzystne, gdy warstwa LB uczestniczy w procesach przeniesienia energii. Aby jednak warstwa była stabilna, należy wziąć pod uwagę nie tylko polarność grup bocznych, ale także rodzaj jonu centralnego. Jony Zn i Co, w przeciwieństwie do jonów Cu i Ni, mogą być akcyjnie koordynowane przez cząsteczki wody, co zapobiega tworzeniu się struktur kolumnowych, a tym samym pomaga w horyzontalnym ułożeniu cząsteczek ftalocyjaniny. Niemalą rolę odgrywa także wielkość i objętość podstawników bocznych, określająca stopień wypełnienia przestrzeni  $\zeta$ , wyrażający stosunek objętości zajmowanej przez polarny fragment cząsteczki do objętości zajmowanej przez jej część hydrofobową [216]. Dzięki dużemu molowemu współczynnikowi absorpcji ftalocyjanin bezpośrednią obserwację oraz ocenę morfologii ich warstw LB można prowadzić za pomocą technik spektroskopii w spolaryzowanym świetle widzialnym i podczerwieni [217]. Interpretacja wyników staje się jednak trudna, gdy warstwy wykazują częściowe nieuporządkowanie lub strukturę domenową. W takim przypadku doskonale wyniki daje zastosowanie mikroskopii skaningowej STM (ang. *Scanning Tunneling Microscopy*), pozwalającej otrzymać odwzorowanie powierzchni w przestrzeni rzeczywistej w skali atomowej [218]. Jednak i w tym przypadku pewnym problemem, mogącym prowadzić do powstawania artefaktów, może być małe przewodnictwo elektryczne



monomolekularnej warstwy ftalocyjaniny, zwłaszcza warstwy silnie zdefektowanej. Aby zmniejszyć możliwość generacji defektów przez mikronierówności podłoża, warstwy do badań STM nanosi się zazwyczaj na powierzchnię świeżo rozlupanego kryształu grafitu pirolitycznego HOPG (ang. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), charakteryzującego się powierzchnią o atomowej skali gładkości. Na rysunku 4.30 pokazano topograficzny obraz STM dużej powierzchni monowarstwy oktaheksylo-podstawionej ftalocyjaniny miedzi osadzonej na graficie pirolitycznym [218].



Rys. 4.30. Topograficzny obraz STM dużej powierzchni ( $28 \times 17 \text{ nm}^2$ ) monowarstwy oktaheksyloftalocyjaniny miedzi ( $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) CuPc osadzonej techniką Langmuira–Schaefera na graficie pirolitycznym (a), skanowanie z mniejszym skokiem ujawnia kolumnowe, kopłaszczyznowe ułożenie cząsteczek w warstwie (b) [218]

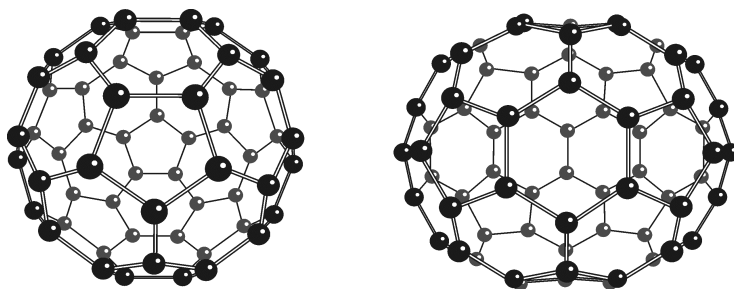
Na przykładzie ftalocyjanin widać, jak dużą rolę w tworzeniu powierzchniowej i przestrzennej struktury warstw Langmuira i Langmuira–Blodgett odgrywają parametry molekularne [219].

#### 4.2.8. Cząsteczki nietypowe

Niepodstawione lub podstawione symetrycznie cząsteczki ftalocyjanin należy zaliczyć do materiałów nietypowych pod względem zdolności do tworzenia warstw Langmuira i Langmuira–Blodgett, bo nie wykazują one bezpośrednio właściwości amfifilowych. Cząsteczki nieamfifilowe często mają większą skłonność do agregacji niż do rozpościerania się w postaci warstwy na powierzchni wody. Jednak, jak pokazują przytoczone przykłady, da się je przenieść na stałe podłoże w postaci czystego materiału bądź wkomponować w warstwy LB doskonałej jakości. Innym przykładem nietypowych, całkowicie symetrycznych cząsteczek mogą być fulereny  $\text{C}_{60}$  i  $\text{C}_{70}$  (rys. 4.31).

W poszukiwaniu materiałów wykazujących nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe badaniu warstw monomolekularnych fulerenów poświęcono wiele uwagi. Wstępne badania [220, 221] pokazały, że zarówno czysty  $\text{C}_{60}$ , jak i kompozyty  $\text{C}_{60}$ /kwas arachidowy, zwłaszcza o składzie 1:1, tworzą stabilne warstwy Langmuira, a ciśnienie, pod jakim następuje załamanie warstwy, dochodzi do  $70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , przekraczając znacznie ciśnienie załamania warstwy kwasu arachidowego ( $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Badanie izoterm sprężania pokazało, że pole przypadające na cząsteczkę w takim kompozycie wynosi  $0,28 \text{ nm}^2$ , co odpowiada prawie dokładnie polu zajmowanemu

przez cząsteczkę kwasu. Podczas sprężania warstwy cząsteczki fulerenu są więc wypychane z powierzchni międzyfazowej i „wciskane” między hydrofobowe łańcuchy alifatyczne kwasu zgodnie z hydrofobową naturą cząsteczek fulerenu. Badania kąta zwilżania takich kompozytów ( $\theta = 100^\circ$ ) również potwierdzają hydrofobową naturę fulerenu. Odpowiedni dobór szybkości zanurzenia i wynurzenia pozwala otrzymać stabilne warstwy LB zarówno czystych fulerenów [222], jak i kompozytów, nie tylko z kwasami, ale i z innymi cząsteczkami alifatycznymi [223, 224]. Warstwy LB kompozytów fulerenów są przeważnie typu Z, a badania za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) i skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) pokazują, że powierzchnia tych warstw jest gładka, ale składa się ze zdyspergowanych mikrokrystalicznych obszarów  $C_{60}$  i cząsteczek matrycy.



Rys. 4.31. Cząsteczki fulerenów  $C_{60}$  (lewa) i  $C_{70}$  (prawa)

Badania właściwości elektrochemicznych warstw LB oraz ultracienkich warstw wylewanych z roztworu fulerenu  $C_{60}$  wykonane techniką woltametrii cyklicznej wykazały istnienie czterech fal redukcyjnych i jednej utleniającej. Pierwsza fala redukcyjna odpowiada redukcji jednoelektronowej i wskazuje na znaczny stopień reorganizacji strukturalnej wewnątrz warstwy i pewną jej rozpuszczalność. Wyniki skaningowej mikroskopii elektrochemicznej potwierdzają, że ani sam  $C_{60}$ , ani całkowicie zredukowany  $C_{60}$  nie są dobrymi przewodnikami prądu, podczas gdy forma częściowo zredukowana charakteryzuje się zwiększonym przewodnictwem [225].

Bardzo dużym przewodnictwem elektrycznym charakteryzują się warstwy LB fulerenów dotowanych jonami metali alkalicznych. Starannie sporządzone warstwy charakteryzują się gęsto upakowaną strukturą kubiczną lub centrowaną powierzchniowo ze stałą sieciową  $a = 14,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (określoną na podstawie wysokorozdzielczej dyfrakcji elektronowej). W 1993 roku odkryto w nich nadprzewodnictwo (50 warstw fulerenu na podłożu z politereftalanu etylenu (PET) w temperaturze 8,1 K) [226].

#### 4.2.9. Cząsteczki o znaczeniu biologicznym – lipidy

Lipidy to duża grupa związków o zróżnicowanej budowie chemicznej, których wspólną cechą jest ich amfifilowość. Pod względem struktury lipidy można podzielić na lipidy proste, czyli estry kwasów tłuszczowych, i gliceryny (tłuszczowce) wyż-

szych alkoholi (woski) i cholesterolu (estry sterolowe) oraz estry złożone, które oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholi zawierają w cząsteczce resztę kwasu fosforowego (fosfolipidy), sacharyny (glikolipidy) lub cholinę. W obecności rozpuszczalnika (najczęściej wody) lipidy wskutek samoorganizacji mogą tworzyć różnorodne układy liotropowe (ciekłokrystaliczne), których struktura zależy od temperatury i zawartości wody w układzie oraz od takich właściwości samych lipidów, jak natura i rozmiary grup polarnych oraz natura łańcuchów węglowodorowych. Wspólną cechą wszystkich liotropowych struktur typu ciekłokrystalicznego jest maksymalna hydratacja grup polarnych i separacja niepolarnych części cząsteczek od wody. Dzięki temu np. cząsteczki lecytyny lub fosfatydylocholiny mogą tworzyć planarne struktury warstwowe podobne do naturalnych bimolekularnych błon i membran biologicznych (BLM, ang. *Bilayer Lipid Membranes*) [227, 228]. Pod względem zastosowania bada się wiele rozmaitych modelowych błon pseudobiologicznych, przede wszystkim takich jak liposomy [229], błony BLM [228] czy związane lub niezwiązane z podłożem podwójne warstwy planarne [230] otrzymywane techniką samoorganizacji lub innymi technikami biologicznymi, a tylko marginalnie – warstwy Langmuira–Blodgett [231]. Z tego powodu temat lipidów nie będzie dalej rozwijany, choć nieco więcej informacji na temat warstw lipidowych Czytelnik znajdzie w p. 5.8. Można jeszcze tylko wspomnieć o interesujących badaniach lipidowych warstw monomolekularnych na granicy międzyfazowej woda–olej (bicykloheksyl) w aspekcie roli granicy faz w mikroemulsjach [232].

### 4.3. Stabilność termiczna warstw LB

W badaniach warstw Langmuira–Blodgett nowych materiałów wstępne wnioski na temat organizacji cząsteczkowej w warstwie i zdolności do tworzenia multiwarstw są zazwyczaj formułowane na podstawie badania ściśliwości tych warstw. Uważa się powszechnie, że jeśli jest ona porównywalna ze ściśliwością kwasów tłuszczowych w tzw. fazie stałej według Harkinsa [233], to warstwa ta znajduje się w fazie stałej, a materiał nadaje się do wytwarzania multiwarstw. Nie musi być to bezwzględnie słuszne, gdyż badając uporządkowanie warstw Langmuira klasycznych kwasów tłuszczowych za pomocą ugięcia promieni Roentgena, można zauważyć, że ściśliwość wyznaczona ze zmian stałej sieci (w strukturze heksagonalnej) może być nawet o ok. 60% mniejsza niż wyznaczona z badania izoterm sprężania [234].

#### 4.3.1. Przemiany typu porządek–nieporządek

Ogromną rolę w tworzeniu ostatecznego uporządkowania cząsteczek w warstwach Langmuira–Blodgett odgrywa podłoże. Mimo że grube warstwy (multiwarstwy), np. soli kwasów tłuszczowych, mają strukturę podobną do struktury ich kryształów, to w cienkich warstwach, a zwłaszcza w warstwach monomolekularnych, uwidacznia się wpływ podłoża. W zależności od jego fizycznych i chemicznych właściwości wystę-

puje różny stopień i zasięg uporządkowania warstwy LB. W praktyce, aby wyeliminować wpływ podłoża na warstwę, dobiera się pary podłoże–warstwa oraz stosuje warstwy (podłoża) buforowe rozmaitego typu. Badania prowadzone techniką mikroskopii AFM wykazują, że np. warstwa LB arachidanu cynku niezależnie od rodzaju podłoża zachowuje nieuporządkowaną strukturę „cieczy powierzchniowej” nawet w układzie trójwarstwowym. W przeciwieństwie do tego układy składające się np. z 7 warstw wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu. Przejawia się ono występowaniem dwuwymiarowej struktury krystalicznej, której komórka elementarna powtarza się w jednym kierunku co 0,483 nm, w drugim zaś co 0,557 nm, a kąt między tymi kierunkami wynosi  $54,7^\circ$  [235].

Na podstawie pierwszych badań uporządkowania w warstwach LB kwasów tłuszczowych sądzono, że uporządkowanie bliskiego zasięgu jest możliwe jedynie w temperaturze dużo niższej od temperatury topienia kwasu, a zwiększanie temperatury prowadzi do przypadkowego położenia i ustawienia cząsteczek na powierzchni [236]. Nieco późniejsze badania warstw arachidanu kadmu techniką FTIR wykazały [237], że rosnący nieporządek w systemie hydrofobowych łańcuchów alkilowych uwidacznia się jako niewielka względna zmiana intensywności drgań rozciągających grup  $\text{CH}_2$  w łańcuchu ( $2918$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) w temperaturze bliskiej  $338\text{ K}$ . Mimo że do znacznej zmiany intensywności tych drgań dochodzi w temperaturze  $363\text{ K}$  (wyznaczona z pomiarów DSC temperatura topienia arachidanu kadmu wynosi  $383\text{ K}$ ), nawet w tej temperaturze żadnej zmiany intensywności pasm przypisanych drganiom grup hydrofilowych  $\text{COOH}$  ( $1545$  i  $1432\text{ cm}^{-1}$ ) się nie obserwuje. Do znacznych zmian intensywności drgań zarówno grup hydrofilowych, jak i łańcuchów hydrofobowych dochodzi dopiero w temperaturze  $398\text{ K}$ , w której przebiega strukturalna przemiana typu porządek–nieporządek. Oznacza to, że warstwa LB zachowuje się jak substancja (ciecz) przechłodzona, gdyż „uwięzienie” hydrofilowych główek na granicy faz znacznie ogranicza swobodę ruchu łańcuchów i podobnie jak w polimerach szklitych całkowita swoboda ruchu łańcuchów może być osiągnięta dopiero po bardzo długim czasie. Dyfuzja cząsteczek fazy „stopionej” na wskroś warstw w systemie wielowarstwowym może być przyczyną jeszcze większego splątania łańcuchów. Można zatem stwierdzić, że stan przechłodzony warstw LB jest spowodowany raczej względami kinetycznymi niż termodynamicznymi.

Oczywiście im silniejsze oddziaływania między cząsteczkami substancji nanoszonej a podłożem, tym większy termiczny zakres stabilności warstw LB. Szczególnie widoczne jest to w przypadku oddziaływań o charakterze jonowym, jakie mogą wystąpić między podłożem metalicznym lub pokrytym tlenkami metali a hydrofilowymi główkami kwasów alifatycznych<sup>17</sup> [238].

Bardzo wygodnymi narzędziami do badania uporządkowania w warstwach LB okazała się mikroelipsometria skaningowa i mikroskopia interferencyjna z kontrastem fa-

---

<sup>17</sup>Najsilniejsze znane wiązanie między warstwą LB a podłożem występuje w przypadku warstw kwasu arachidowego na aluminium.

zowym. Wykryto dyfuzję cząsteczek w multiwarstwach arachidanu kadmu i stwierdzono, że współczynnik dyfuzji wynosi  $D \leq 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , co jest wartością typową dla kryształów organicznych w temperaturze ok. 373 K [239]. Można stąd wyciągnąć wniosek, że poniżej tej temperatury strukturalna przemiana typu porządek–nieporządek w warstwach LB polega głównie na uruchomieniu rotacji (lub libracji) wokół osi łańcucha węglowodorowego, podobnie jak w kryształach węglowodorów [240].

Istnienie takiego nieporządku w temperaturze niższej od temperatury topnienia w warstwach LB soli kadmowych długołańcuchowych kwasów alifatycznych ( $C_{18}$ ,  $C_{20}$  i  $C_{22}$ ) potwierdzają badania prowadzone z użyciem dyfrakcji elektronów [241], techniki umożliwiającej określenie zarówno uporządkowania pozycyjnego, jak symetrii upakowania. Pokazały one, że w temperaturze niższej od temperatury topnienia o ok. 20–30 K, kiedy heksagonalne uporządkowanie hydrofilowych główek cząsteczek jest jeszcze dobrze zachowane, rozpoczyna się proces nachylania lub nawet zginania (tzw. izomeryzacja *trans-gauche*) łańcuchów alifatycznych.

Struktura i uporządkowanie warstw LB nie są zatem w pełni poznane i to, czy warstwa będzie polikrystaliczna, parakrystaliczna, heksatyczna czy ciekłokrystaliczna zależy przede wszystkim od indywidualnych cech badanego układu. Komputerowe symulacje dynamiki molekularnej ukazują bogactwo ruchów cząsteczkowych występujących nawet w warstwach monomolekularnych [242].

Ponieważ stabilność termiczna jest bardzo ważnym elementem oceny możliwości aplikacyjnych dowolnego układu, z przedstawionych rozważań wynika, jak ważne jest badanie przemian typu porządek–nieporządek, zwłaszcza gdy podejmuje się próby zastosowania nowych układów wielowarstwowych.

#### 4.3.2. Desorpcja monowarstw

Była już o tym mowa, że warstwy LB kwasów alifatycznych nanoszone z czystej wody są mniej stabilne niż warstwy LB nanoszone z rozcieńczonego ( $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) roztworu  $\text{CdCl}_2$  (por. p. 4.2.1). Wykonując badania stabilności naniesionych warstw kwasu arachidowego techniką sił powierzchniowych, Claesson i Berg stwierdzili, że siły przylegania między grupami hydrofilowymi a podłożem są dużo większe w przypadku subfazy zawierającej  $\text{CdCl}_2$  [soli  $(-\text{COO}^-)_2 \text{Cd}^{2+}$ ] niż w przypadku czystej wody (czystego kwasu  $(-\text{COOH})$ ) [243]. Jeśli pH subfazy jest mniejsze od 6,6, to między warstwami arachidanu kadmu nie ma odpychania elektrostatycznego.

Kinetykę termicznej desorpcji warstw LB „klasycznych” cząsteczek amfifilowych (np. kwasów tłuszczowych) opisuje się zazwyczaj za pomocą równania I rzędu, ale energia aktywacji zależy od układu cząsteczka amfifilowa–podłoże i grubości warstwy. Desorpcja ze złota warstwy LB zawierającej 12 monowarstw kwasu arachidowego charakteryzuje się np. energią aktywacji 0,84 eV, podczas gdy energia aktywacji desorpcji kwasu stearynowego (6 monowarstw) wynosi 0,2 eV [244]. Reakcji I rzędu można się spodziewać, gdy cząsteczki z konkretnej monowarstwy desorbują dopiero wtedy, gdy zdesorbują cząsteczki leżące bezpośrednio nad nimi [245, 246]. Niekiedy, zanim cząsteczki zdesorbują z powierzchni podłoża, dochodzi do ich aso-

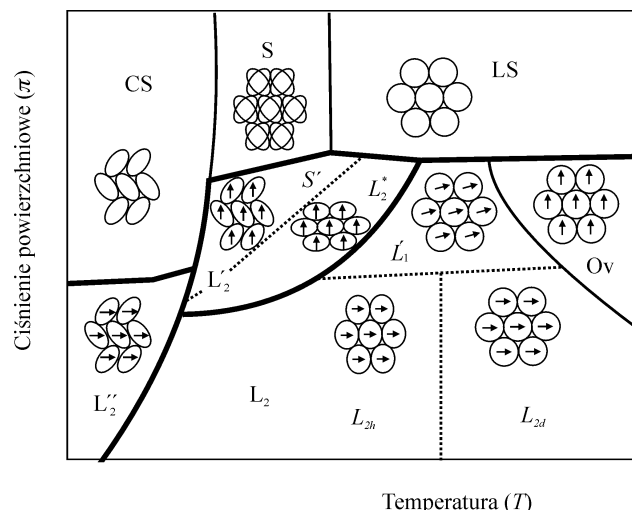
cji (np. dimeryzacji) i w procesie desorpcji biorą już udział dimery, a proces opisywany jest równaniem kinetycznym II rzędu [244].

Oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwach LB można podzielić na oddziaływania van der Waalsa między łańcuchami węglowodorowymi i oddziaływania elektrostatyczne między hydrofilowymi główkami. Ponieważ względny udział tych dwu oddziaływań zależy od długości łańcuchów węglowodorowych, rozsądne będzie założenie, że w kwasie arachidowym (AA) oddziaływania van der Waalsa będą silniejsze niż w kwasie stearynowym (SA). Jeśli zatem temperatura potrzebna do zerwania wiązań van der Waalsa będzie wystarczająco wysoka, aby rozerwać wiązania elektrostatyczne (AA), to cząsteczki będą desorbować kolejno jedna po drugiej zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu. Jeśli natomiast wiązania van der Waalsa będą zrywane w temperaturze, w której wiązania elektrostatyczne jeszcze istnieją (SA), to nastąpi dimeryzacja i desorpcja dimerów, co będzie się przejawiać kinetyką II rzędu [247].

### 4.3.3. Struktura łańcuchów węglowodorowych na granicy faz ciecż–gaz i na podłożach stałych

Izoterma sprężania (izoterma  $\pi$ - $A$ ), podstawowe źródło informacji o przydatności substancji do tworzenia nierozpuszczalnych warstw powierzchniowych, powinna się składać z trzech odcinków opisujących trzy stany fazowe warstwy: stan dwuwymiarowego gazu, dwuwymiarowej cieczy i dwuwymiarowego ciała stałego. Fazy te wyraźnie się różnią wartością współczynnika ściśliwości, który np. dla fazy ciekłej skondensowanej (LC) waha się między 0,01 a 0,004 i jest około 10 razy większy niż dla fazy skondensowanej (S). W rzeczywistości obraz fazowy jest dużo bardziej skomplikowany, a między fazami LC i S istnieją fazy pośrednie, takie jak faza ciekła nieuporządkowana orientacyjnie (LE), faza ciekła skondensowana, orientacyjnie uporządkowana (CS) czy wysokociśnieniowa faza ciekła (LS, ang. *Liquid Superfluid*) [248]. Faza ta charakteryzuje się współczynnikiem ściśliwości, tak małym jak dla fazy skondensowanej i dziesięć razy większą płynnością niż faza ciekła pod niskim ciśnieniem. Cząsteczki ustawione są prawie prostopadle do podłoża i mogą być traktowane jak swobodne rotatory [249].

Na rysunku 4.31 pokazano wyidealizowany diagram fazowy długołańcuchowych kwasów alifatycznych, sporządzony na podstawie wyników wielu pomiarów [250]. Obecność faz  $L_2^*$ ,  $L_{2h}$  oraz  $L_{2d}$ , opisanych na diagramie kursywą, wymaga jeszcze potwierdzenia eksperymentalnego, ale ich istnienie jest zgodne z teorią [248, 251]. Dane strukturalne dotyczące przedstawionych faz zebrano w tabeli 4.1. Fazy LS,  $L_2$ ,  $L_2'$ ,  $L_2''$  i CS zostały zidentyfikowane na podstawie izoterm sprężania. Wszystkie te fazy, a także fazy Ov i S można także identyfikować za pomocą takich technik optycznych, jak mikroskopia pod kątem Brewstera czy mikroskopia fluorescencyjna. Pozostałe fazy –  $L_1'$ ,  $L_{2d}$ ,  $L_{2h}$ ,  $S'$  i  $L_2^*$  zostały zaproponowane na podstawie badania rozpraszania promieni Roengena [250].



Rys. 4.32. Wykres fazowy kwasów alifatycznych. Grube, ciągle linie wyznaczone z pomiarów rentgenowskich, optycznych i z pomiaru izoterm sprężania.

Cienkie linie ciągłe wyznaczone z pomiarów optycznych i rentgenowskich, cienkie przerywane zaś z pomiarów rentgenowskich. Obecność faz  $L_{2h}$  oraz  $L_{2d}$ , chociaż wymaga potwierdzenia, nie jest sprzeczna z złożeniami teoretycznymi

Tabela 4.1. Charakterystyka strukturalna warstw Langmuira długołańcuchowych kwasów alifatycznych, faz pokazanych na rysunku 4.32°.

Faza	Rodzaj sieci	Uporządkowanie łańcuchów (skala T)	Nachylenie łańcuchów (skala $\pi$ )
LS	heksagonalna	nieporządek rotacyjny	prostopadłe
Ov	prostokątna/heksagonalna <sup>a</sup>	nieporządek rotacyjny	NNN <sup>f</sup>
$L_{2d}$	prostokątna/heksagonalna <sup>a</sup>	nieporządek rotacyjny	NN
$L'_1$	prostokątna/heksagonalna <sup>a</sup>	nieporządek rotacyjny	NN <sup>^</sup> NNN
S	prostokątna	nieporządek statyczny <sup>b</sup>	prostopadłe
$L_2^*$	prostokątna	uporządkowanie równoległe <sup>c</sup>	NNN
$L_{2h}$	prostokątna	uporządkowanie równoległe <sup>a</sup>	NN
CS	prostokątna/ukośna <sup>d</sup>	uporządkowanie choinkowe	prostopadłe
$S'$	prostokątna/ukośna <sup>d</sup>	uporządkowanie choinkowe	NNN
$L_2''$	prostokątna/ukośna <sup>d</sup>	uporządkowanie choinkowe	NN

<sup>a</sup>Cząsteczki tworzą gęsto upakowaną sieć heksagonalną w płaszczyźnie prostopadłej do ich długich osi.

<sup>b</sup>W każdym węzle sieci szkielet łańcucha posiada dwie równocenne orientacje.

<sup>c</sup>Szkielety łańcuchów są uporządkowane równoległe do siebie.

<sup>d</sup>Nie jest pewne, czy uporządkowanie choinkowe łańcuchów tworzy się na bazie sieci prostokątnej czy ukośnej.

<sup>e</sup>Kursywą zaznaczono proponowane fazy, których istnienie nie zostało jeszcze potwierdzone.

<sup>f</sup>NN oznacza najbliższych sąsiadów, a NNN – następnych najbliższych sąsiadów.

W zależności od ciśnienia powierzchniowego i temperatury w warstwie Langmuira dochodzi do strukturalnych przemian fazowych, które wykazują cechy charakterystyczne dla przemian zarówno I, jak i II rzędu. Można przyjąć, że jeśli przekrój hydro-

filowej główki cząsteczki jest mniejszy niż przekrój łańcucha węglowodorowego (np. dla grupy OH), to pod wysokim ciśnieniem powierzchniowym (większym niż  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) na symetrię układu wpływa głównie heksagonalna symetria układu łańcuchów. Jeśli natomiast przekrój główki jest większy niż przekrój łańcucha, to w układzie łańcuchów pojawia się swoboda ruchu (i rotacji), co powoduje, że mimo zachowania heksagonalnego układu grup hydrofilowych na powierzchni, struktura układu łańcuchów traci symetrię (łańcuchy mogą się nachylać), a układ taki można nazwać układem pseudoheksagonalnym. W przypadku długołańcuchowych związków alifatycznych obszary *plateau* występujące na izotermach obrazują przemiany strukturalne zachodzące w płaszczyźnie warstwy, np. przejście od fazy heksagonalnej do fazy pseudoheksagonalnej, zagięcia izoterm obrazują natomiast zmianę nachylenia łańcuchów [252].

Podstawowa różnica między warstwą znajdującą się na powierzchni wody i na powierzchni fazy skondensowanej polega na sile oddziaływania cząsteczki amfifilowej z podłożem. W przypadku warstw LB jest ono większe niż w przypadku warstw Langmuira, tak że nawet jeśli rotacja łańcuchów alifatycznych w warstwach LB jest możliwa, to prowadzi ona zazwyczaj do powstania, kosztem energii ok.  $20\text{--}30 \text{ kJ/mol}$ , wiązań typu *gauche* [253]<sup>18</sup> i usztywnienia struktury.

Szczegółowych informacji strukturalnych o położeniu i orientacji cząsteczek lub grup chemicznych w warstwie LB dostarczają takie techniki, jak ugięcie promieni Roentgena [32, 254], dyfrakcja neutronów [255] lub dyfrakcja elektronów [256]. Wprawdzie zgodność dopasowania teoretycznego do rzeczywistych refleksów Bragga jest dla elektronów mniejsza niż dla promieni Roentgena, to jednak dzięki możliwości badania pojedynczych monowarstw na podłożach o dużej powierzchni (rzędu kilku  $\text{cm}^2$ ) technika ta [257] jest równie często stosowana jak technika ugięcia promieni X. Dyfrakcję elektronów po raz pierwszy zastosowano do badania pojedynczych warstw LB kwasów alifatycznych i ich soli już w 1937 roku [258]. Obecnie stosuje się technikę dyfrakcji transmisyjnej (TED, ang. *Transmission Electron Diffraction*) i technikę odbiciową wysokoenergetycznych elektronów (RHEED, ang. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*). Technika transmisyjna wymaga specjalnego przygotowania próbek – naniesienia ich na pokrytą węglem siatkę mikroskopową. Najpierw osadza się warstwę na anodowo utlenionym podłożu aluminiowym, a następnie wytrawia się aluminium w roztworze chlorku rtęci, warstwę zaś przenosi się na siatkę mikroskopową [259]. Dla materiałów, które sublimują pod niskim ciśnieniem panującym w mikroskopie elektronowym, zaproponowano, aby warstwy LB umieszczać między cienkimi foliami octanu celulozy [260]. Technika RHEED nie jest tak wymagająca pod względem przygotowania próbek jak technika TED i możliwe jest badanie warstw naniesionych na rozmaite podłoża [259].

---

<sup>18</sup>Typowa wartość energii uruchomienia rotacji w warstwie węglowodorów alifatycznych na powierzchni wody wynosi ok.  $0,22 \text{ kJ/mol}$ .

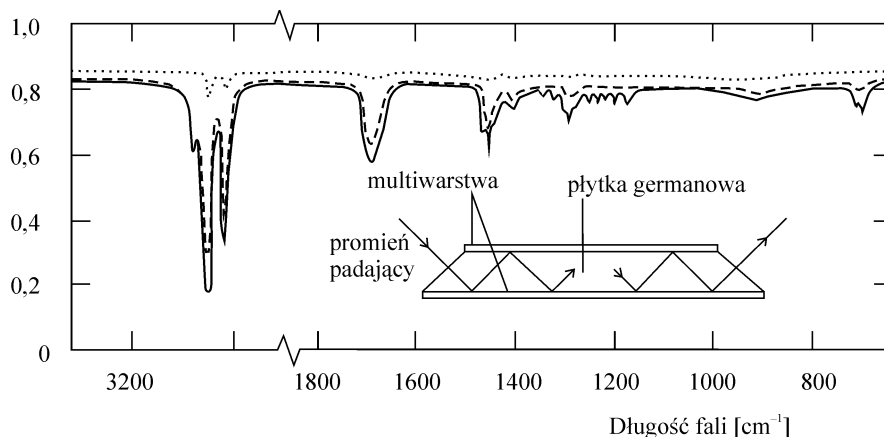


Badania dyfrakcyjne pokazały, że upakowanie i uporządkowanie w warstwach LB w znacznym stopniu zależy od rodzaju substancji i warunków (ciśnienia) nanoszenia. Cząsteczki o długich (nieskończonych) łańcuchach mogą tworzyć w warstwach LB trzy struktury: ortorombową (R), jednoskośną (M) i trójskośną (T) o prawie jednakowej gęstości upakowania cząsteczek. Gdy łańcuchy są krótsze, możliwe jest istnienie kilku odmian symetrii podsieci, charakteryzujących się różnymi wskaźnikami Millera płaszczyzn między warstwami cząsteczek. Struktura M(001) oznacza strukturę jednoskośną o płaszczyźnie (001) równoległej do podłoża. Interesujące zestawienie dopuszczalnych form upakowania oraz kątów między normalną do podłoża a normalną do płaszczyzny (001) oraz osią łańcucha dla długołańcuchowych związków alifatycznych podają Peterson i Russel [261]. Autorzy w badaniach struktury warstw LB kwasu 22-trikozenowego posługiwali się zarówno techniką TED, jak i RHEED i doszli do wniosku, że warstwy tego kwasu były w istocie polimorficzne, a ich struktura dość wyraźnie zależała od warunków eksperymentalnych nanoszenia warstwy. Najczęściej spotykaną strukturą okazała się struktura R(001).

Narzędziem bardzo przydatnym w badaniach strukturalnych warstw LB, a zwłaszcza orientacji wyróżnionych fragmentów łańcuchów alifatycznych oraz grup funkcyjnych cząsteczek amfifilowych względem powierzchni podłoża, jest również spektroskopia w podczerwieni [262]. Użycie spolaryzowanego promieniowania IR umożliwia badanie szczegółów orientacji nawet poszczególnych wiązań chemicznych, ponieważ absorpcja promieniowania podczerwonego o częstości zbliżonej do częstości drgań własnych cząsteczki zależy od wzajemnej orientacji wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej i momentu dipolowego (momentu przejścia) cząsteczki. Teoretyczne podstawy absorpcji liniowo spolaryzowanego promieniowania IR przez cząsteczki w organicznych cienkich warstwach podał Chollet [263]. Podobnie jak w dyfrakcji elektronowej stosuje się dwie techniki badawcze: transmisyjną i wielokrotnego odbicia ATR (ang. *Attenuated Total Reflection*).

Mimo że w spektroskopii IR są dostępne zaawansowane techniki obróbki sygnału, takie jak np. szybka transformata Fouriera, w badaniach bardzo cienkich warstw nadal problemem jest brak sygnału od zbioru cząsteczek o liczności mniejszej niż  $10^{16}$ . Z tego powodu warstwy LB nanosi się często z dwu stron na germanową płaskorównoległą płytkę i rejestruje widmo ATR, które przypomina widmo transmisyjne, z tym że pasma absorpcji mają znacznie mniejszą intensywność. Na rysunku 4.33 pokazano schemat eksperymentu ATR oraz widma IR kwasu stearynowego otrzymane techniką transmisyjną i ATR [258]. Ponieważ osiągnięcie polaryzacji idealnie prostopadłej do powierzchni płytki germanu nie jest możliwe, więc pomiar kąta między osią cząsteczki a podłożem techniką ATR jest obciążony dość dużym błędem. Takenaka i in. [264] podają, że wyznaczony przez nich kąt nachylenia cząsteczek kwasu stearynowego względem normalnej do powierzchni podłoża wynosi  $24\text{--}35^\circ$ . Badanie położenia i intensywności pasm absorpcji związanych z drganiami wiązań, a zwłaszcza drganiami rozciągającymi CH ( $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ), drganiami skracającymi i wahadłowymi grup  $\text{--CH}_2\text{--}$  ( $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ), a także drganiami rozciągającymi grup C=O (ok.  $1700\text{ cm}^{-1}$ )

pozwała na precyzyjne określenie ustawienia cząsteczek w warstwie LB względem podłoża [39].



Rys. 4.33. Widmo IR warstwy LB (33 monowarstwy) kwasu stearynowego. Linia ciągła – widmo ATR, linia przerywana –  $R_{||}$ , linia kropkowana –  $R_{\perp}$  [256]

Wyniki te zostały potwierdzone w całej rozciągłości techniką dyfrakcji promieni Roentgena – NEXAFS (ang. *Near Edge X-Ray Fine Absorption Structure*) [265], na podstawie której można wyprowadzić wzór określający nachylenie łańcuchów węglowodorowych w warstwie LB:

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{nR}{D}$$

gdzie  $\Phi$  jest kątem nachylenia łańcucha względem normalnej do powierzchni,  $R$  – odległością drugich sąsiednich atomów węgla w łańcuchu ( $R = 0,252$  nm), a  $D$  jest równowagową odległością van der Waalsa między łańcuchami ( $D = 0,424$  nm [266]). Zgodnie z podanym równaniem kąty nachylenia łańcuchów powinny przybierać wartości  $0, 30,7^{\circ}, 49,9^{\circ}$  itd. Nachylenie bywa na ogół sprzężone z rotacją łańcucha dookoła osi cząsteczki, więc obserwowany kąt nachylenia może być nieco inny niż oczekiwany.

Spektroskopia w podczerwieni, a zwłaszcza technika ATR, z powodzeniem służy do badania procesu polimeryzacji w warstwach LB [12, 203, 264]. Regularne ułożenie cząsteczek z pewną niewielką swobodą rotacji znacznie przyspiesza szybkość reakcji polimeryzacji. Przebiega więc ona w warstwach Langmuira znacznie łatwiej i szybciej niż w wielowarstwowych strukturach LB [267]. Można więc sądzić, że optymalne upakowanie cząsteczek monomeru w warstwie, która ma być poddana polimeryzacji, powinno przypominać ułożenie cząsteczek ciekłego kryształu w fazie smektycznej.

Pomocniczą techniką, ułatwiającą badanie struktury warstw LB barwników, jest spektroskopia Ramana, a zwłaszcza spektroskopia z transformatą Fouriera. Ponieważ rozpraszanie Ramana jest z natury mało intensywne, więc zastosowanie tej techniki do badania cienkich warstw LB wymaga wzmocnienia. Zastosowanie spektrometrów

o najwyższej czułości detekcji z kamerą CCD umożliwia także otrzymanie niewzmocnionego widma ramanowskiego [268]. Jednak zazwyczaj osiąga się wzmocnienie sygnału (powierzchniowe wzmocnienie Ramana) przez naniesienie warstwy LB na powierzchnię metalu szlachetnego – złota lub srebra. Mimo że mechanizm wzmocnienia nie jest jeszcze dobrze poznany teoretycznie, powszechnie uznaje się, że główną jego przyczyną jest połowe wzmocnienie intensywności promieniowania padającego i rozproszonego [269] na nierównościach powierzchni. Wymaga to specjalnego sposobu przygotowania powierzchni metalu szlachetnego, na który przenosi się warstwę. Metodą fotolitograficzną nanosi się na nią regularne nierówności w postaci „rys”, tak że przypomina ona siatkę dyfrakcyjną. Pokazano, że natężenie sygnału Ramana nie zależy od grubości warstwy, co potwierdza, że pochodzi on od cząsteczek warstwy zlokalizowanych na powierzchni podłoża.

Ze względu na to, że wzbudzenie cząsteczki promieniowaniem z zakresu bliskiego IR nie powoduje wzmocnienia Ramana, zastosowanie transformaty Fouriera pozwala na obserwację drgań nie związanych z przejściami elektronowymi w cząsteczce chromoforu [270].

Bezpośrednią i natychmiast osiąganą informację o strukturze warstw LB można także otrzymać przez ich obserwację między skrzyżowanymi polaryzatorami pod mikroskopem optycznym [271]. Jednak badana warstwa LB powinna mieć dość znaczną grubość, ok. 500 nm, a wówczas jest na ogół widoczna tylko jedna orientacja krystalitów, która, przynajmniej częściowo, jest wymuszona przez warunki nanoszenia i strukturę pierwszej naniesionej warstwy. Taki epitaksjalny sposób powstawania warstw LB był obserwowany zarówno w przypadku nanoszenia kwasów tłuszczowych [270, 271], jak i barwników [272]. Jeśli jednak pierwszą warstwę osadzono metodą chemisorpcji, to epitaksjalne ułożenie kolejnych warstw nie występowało. Podkreśla to oczywisty fakt, że struktura jednowarstwowych powłok powstałych przez chemisorpcję nie ma nic wspólnego ze strukturą warstwy LB [270].

Zdolność substancji tworzących warstwy LB do akomodacji i liniowego układania cząsteczek ciekłego kryształu może być wykorzystana do badania zdefektowania warstw LB. W tej technice warstwa LB służy jako jedna ze ścianek w komórce ciekłokrystalicznej i jest obserwowana w świetle odbitym lub przechodzącym pod mikroskopem polaryzacyjnym [273]. Technika ta szczególnie dobrze nadaje się do szybkiej oceny uszkodzeń warstw LB o dużej powierzchni, powstających w trakcie nanoszenia, zwłaszcza że badana warstwa LB nie musi być gruba.

Doskonały opis technik dotyczących badania struktury warstw powierzchniowych oraz procesów zachodzących na powierzchni opublikowali ostatnio Möbius i Miller [274].

#### 4.4. Pomiar grubości warstw Langmuira–Blodgett

Perspektywa zastosowania warstw LB i budowy układów z warstw molekularnych nałożonych warstwa po warstwie wymusza potrzebę pomiaru ich rzeczywistej grubości. W literaturze opisano wiele metod pomiaru grubości warstw LB

[76], jednak część z nich nie daje bezpośredniego wyniku i wymaga zastosowania dodatkowych technik pomiarowych. W kilku metodach optycznych potrzebna jest np. znajomość współczynnika załamania światła materiału, a w metodzie elektrycznej, polegającej na pomiarze pojemności, znajomość podatności elektrycznej. Dokładność metody interferencyjnej, wystarczająca dla warstw o grubości kilkudziesięciu nm, staje się zbyt mała, gdy stosuje się ją do pomiaru grubości cienkich warstw monomolekularnych. Zazwyczaj określa się ją przez badanie stanu polaryzacji bądź intensywności spolaryzowanej liniowo fali świetlnej, odbitej od warstwy LB. W rozdziale tym omówiono metody pomiarowe, których podstawę teoretyczną stanowi konwencjonalna teoria odbicia płaskiej fali elektromagnetycznej od ośrodka charakteryzującego się strukturą warstwową. Niezwykle istotne jest, że badane warstwy mają grubość dużo mniejszą od długości fali światła użytego w eksperymencie, gdyż umożliwia to zastosowanie metod perturbacyjnych do analizy problemu odbicia.

#### 4.4.1. Metoda interferometryczna

Gdy badany układ składa się z wielu monowarstw, możliwy jest bezpośredni, interferometryczny pomiar jego grubości. Jeśli promień światła monochromatycznego pada prostopadle na warstwę grubości  $d$ , to minima interferencyjne otrzymujemy, jeśli spełniony jest warunek, że

$$d = \frac{m\lambda}{4n} \quad (4.4)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali światła,  $n$  – współczynnikiem załamania światła (materiału warstwy), a  $m$  – liczbą całkowitą, oznaczającą rząd widma. Ponieważ grubsze warstwy LB wykazują przeważnie dwójłomność, współczynnik załamania warstwy należy wyznaczyć w osobnym eksperymencie.

Wykonanie interferometrycznego pomiaru grubości będzie znacznie ułatwione, jeśli warstwy LB naniesie się w postaci stopni o coraz większej grubości. Aby jednak uniknąć zmiany fazy fali świetlnej w wyniku odbicia od „dolnej” i „górnej” części schodka, należy najpierw całe podłoże pokryć odpowiednio grubą (ok. 20 monowarstw) warstwą dobrze sprężonego materiału, a następnie nanosić kolejne warstwy, w postaci pasków grubości od 1 do 25 nm. Należy zwrócić przy tym uwagę, aby nanoszenie wzorca interferometrycznego odbywało się pod maksymalnym ciśnieniem powierzchniowym, gdyż w przeciwnym wypadku warstwy mogą wykazywać zmiany współczynnika załamania światła ze względu na kierunek nanoszenia warstwy. Źródła tego zjawiska należy upatrywać w różnym nachyleniu cząsteczek względem podłoża, spowodowanym różnymi warunkami nanoszenia.

#### 4.4.2. Metoda różnicowego odbicia

Zacznijmy od pokazania, w jaki sposób analiza różnicowego odbicia liniowo spolaryzowanej fali świetlnej od cienkiej warstwy dielektrycznej, znajdującej się na grubym, przezroczystym lub absorbującym podłożu, pozwala określić grubość tej warstwy [275, 276]. Załóżmy, że płaska fala elektromagnetyczna o długości  $\lambda$  i

polaryzacji  $p$  lub  $s$ , rozchodzi się w ośrodku  $a$  o przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_a = n_a^2$  i pada na ośrodek składający się z grubego podłoża  $s$  o przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_s = n_s^2$  i dwóch warstw o grubości  $d_1$  i  $d_2$ , charakteryzujących się przenikalnością elektryczną  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ . Zakładamy, że wszystkie ośrodki są izotropowe i całkowicie przezroczyste oraz że ich przenikalność magnetyczna wynosi 1. Jeśli kąt padania  $\varphi_a$  różni się nieco od kąta Brewstera,  $\varphi_B = \arctg(n_s/n_a)$ , to nierówność  $\Delta\varphi/\varphi_B \ll 1$  staje się prawdziwa, gdzie  $\Delta\varphi = |\varphi_a - \varphi_B|$ . Na początek przyjmijmy, że na podłożu znajduje się tylko jedna warstwa, opisywana parametrami  $\varepsilon_1$  i  $d_1$ . Nałożenie na układ drugiej warstwy dielektryka o parametrach  $\varepsilon_2$  i  $d_2$  pozwala wyznaczyć względną zmianę współczynnika odbicia fali o polaryzacji  $p$ :  $((R_2 - R_1)/R_1)^{(p)} \equiv (\Delta R/R_1)^{(p)}$ . Stosując rachunek zaburzeń drugiego rzędu dla małych parametrów, otrzymujemy:

$$\left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)^{(p)} = \frac{(R_0^{(p)} + \Delta R_2^{(p)}) - (R_0^{(p)} + \Delta R_1^{(p)})}{R_0^{(p)} + \Delta R_1^{(p)}} \approx \left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)_B \frac{\delta_B^2}{(\varphi_a - \varphi_B)^2 + \delta_B^2} \quad (4.5)$$

gdzie

$$\delta_B = \frac{2\pi d_1 n_a n_s \varepsilon_s}{\lambda \varepsilon_1 (\varepsilon_a + \varepsilon_s)^{1/2}} \left| \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_a)(\varepsilon_1 - \varepsilon_s)}{\varepsilon_s^2 - \varepsilon_a^2} \right| \quad (4.6)$$

a  $(\Delta R/R_1)_B^{(p)}$  oznacza względną zmianę współczynnika odbicia dla kąta padania równego kątowi Brewstera ( $\varphi_a = \varphi_B$ )

$$\left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)_B^{(p)} \approx \gamma(\gamma + 2) \quad (4.7)$$

$$\gamma = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_a)(\varepsilon_2 - \varepsilon_s)d_2}{\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_a)(\varepsilon_1 - \varepsilon_s)d_1}$$

Oznacza to, że kątowa zmiana  $(\Delta R/R_1)^{(p)}$  w pobliżu kąta Brewstera ma w przybliżeniu kształt krzywej Lorentza, mającej pełną szerokość w połowie  $2\delta_B$ . Szerokość połówkowa widma kątowego nie zależy, jak widać, od parametrów drugiej cienkiej warstwy dielektryka i jeśli znane są współczynniki załamania światła wszystkich ośrodków, to wyznaczenie grubości warstwy (pierwszej) dielektryka może się odbyć na podstawie pomiaru spektrum kątowego  $(\Delta R/R_1)_B^{(p)}$  w pobliżu kąta Brewstera. Aby wyznaczyć współczynnik załamania światła rozważanej warstwy dielektryka (oraz jej grubość), należy wykonać pomiar jakiejś innej niezależnej wielkości. W sytuacji dynamicznej wygodnie jest zmierzyć względną zmianę współczynnika odbicia  $(\Delta R_1/R_0)_B^{(s)}$  fali o polaryzacji  $s$ , padającej pod kątem Brewstera na granicę ośrodków podłoża–warstwa (1) dielektryka. Zastosowanie fali o polaryzacji  $s$  jest wygodne z tego względu, że w pobliżu  $\varphi_B$  wykazuje ona słabą zależność kątową i kąt padania

nie musi być wyznaczany z największą dokładnością. Podobnie jak dla fali o polaryzacji  $p$  zastosowanie rachunku zaburzeń drugiego rzędu dla małych parametrów  $d_1/\lambda$  prowadzi do wyrażenia:

$$\left(\frac{\Delta R_1}{R_0}\right)_B^{(s)} \approx -16\pi^2 \frac{\varepsilon_a \varepsilon_s}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_a)(\varepsilon_1 - \varepsilon_s)}{(\varepsilon_s - \varepsilon_a)^2} \left(\frac{d_1}{\lambda}\right)^2 \quad (4.8)$$

Na podstawie równań (4.5) i (4.7) możemy wyciągnąć wniosek, że

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_a + \varepsilon_s \pm \frac{\left((\varepsilon_s - \varepsilon_a)^2 + 4\varepsilon_a \varepsilon_s \gamma\right)^{1/2}}{2(1-T)} \quad (4.9)$$

$$T = \frac{4(\varepsilon_a + \varepsilon_s)\delta_B^2}{\varepsilon_s^2 \left(\frac{\Delta R_1}{R_0}\right)_B^{(s)}}$$

Rozważmy teraz przypadek, gdy podłoże, na które pada spolaryzowana fala świetlna, jest absorbujące. Oznacza to, że przenikalność elektryczna jest wielkością zespoloną  $\varepsilon_s - i\xi_s$ . W przypadku dwu warstw dielektrycznych zastosowanie metody macierzowej dla układów warstwowych prowadzi do następującego wyrażenia określającego względną zmianę współczynnika odbicia:

$$\frac{R_2^{(s)} - R_0^{(s)}}{R_0^{(s)}} \equiv \left(\frac{\Delta R_2}{R_0}\right)^{(s)} \approx -8\pi \cos \varphi_a n_a \xi_s \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_a) \frac{d_1}{\lambda} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_a) \frac{d_2}{\lambda}}{(\varepsilon_s - \varepsilon_a)^2 + \xi_s^2} \quad (4.10)$$

Dla fali świetlnej o polaryzacji  $p$  kąt padania  $\varphi_B$  także stanowi szczególny przypadek, ponieważ dla  $\xi_s/|\varepsilon_s - \varepsilon_a| \ll 1$  bezwzględna wartość  $(\Delta R_2/R_0)^{(p)}$  osiąga maksimum w pobliżu tego właśnie kąta. Stosując procedurę analogiczną do tej, która doprowadziła do równania (4.9), otrzymujemy dla  $\varphi_a = \varphi_B$ :

$$\left(\frac{\Delta R_2}{R_0}\right)_B^{(p)} \approx -\frac{8\pi \varepsilon_s^2}{\xi_s (\varepsilon_s - \varepsilon_a)(\varepsilon_s + \varepsilon_a)^{1/2}} \sum_{i=1}^2 \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_i - \varepsilon_s)}{\varepsilon_i} \frac{d_i}{\lambda} \quad (4.11)$$

Oznacza to, że im mniejsze jest  $\xi_s$  i większe  $\varepsilon_s$ , tym bardziej w przypadku fali o polaryzacji  $p$  staje się uzasadnione, aby kąt padania był równy  $\varphi_B$ . Jest to szczególnie korzystne w przypadku podłoża półprzewodnikowych w obszarze ich naturalnej absorpcji.

Wprowadzone przybliżone równania określające względną zmianę współczynnika odbicia mogą także posłużyć do obliczenia  $\varepsilon_1$ . W tym celu należy zmierzyć pod dowolnym, ukośnym kącie padania względne zmiany współczynników odbicia

$(\Delta R_2/R_0)^{(s)}$  i  $(\Delta R_2/R_0)^{(p)}$  spowodowane obecnością warstwy dielektryka na powierzchni podłoża i obliczyć  $\varepsilon_1$ :

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_a C \sin^2 \varphi_a}{C \cos^2 \varphi_a - y_1}$$

$$C = \frac{1 - 2\varepsilon_a \varepsilon_s \sin^2 \varphi_a (\varepsilon_s - \varepsilon_a)^2 + \xi_s^2}{\varepsilon_s^2 + \xi_s^2} \quad D$$

$$D = (\varepsilon_a - \varepsilon_s \cos^2 \varphi_a - \varepsilon_D)^2 + \left( \cos^2 \varphi_a - \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_s} \right)^2 \xi_s^2$$

gdzie

$$\varepsilon_D = \frac{\varepsilon_a^2 \varepsilon_s}{\varepsilon_s^2 + \xi_s^2} \sin^2 \varphi_a \quad \text{oraz} \quad y_1 = \frac{\left( \frac{\Delta R_2}{R_0} \right)^{(p)}}{\left( \frac{\Delta R_2}{R_0} \right)^{(s)}}$$

Można także wyznaczyć względną zmianę współczynnika odbicia dla fali o polaryzacji  $p$ , w przypadku prostopadłego i ukośnego padania fali świetlnej na powierzchnię podłoża i wyznaczyć  $\varepsilon_1$ :

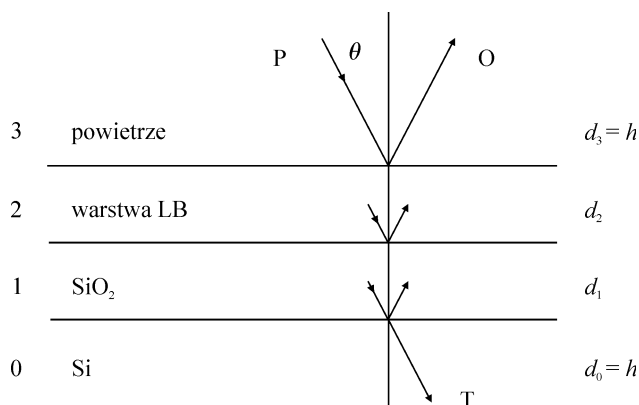
$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_a C \sin^2 \varphi_a \cos \varphi_a}{C \cos^3 \varphi_a - y_2}, \quad \text{gdzie} \quad y_2 = \frac{\left( \frac{\Delta R_2}{R_0} \right)^{(p)}_{\varphi}}{\left( \frac{\Delta R_2}{R_0} \right)^{(s)}_{\theta}}$$

Bardzo istotne jest, że obie opisane metody prowadzą do jednoznacznego wyznaczenia  $\varepsilon_1$ .

#### 4.4.3. Zmodyfikowana metoda Laxhubera

Interesującą modyfikacją opisaną metody jest podana przez Laxhubera i in. [277] metoda, w której punktem wyjścia jest fakt, że natężenie światła odbitego od wielowarstwowego układu dielektrycznego zależy od całkowitej grubości warstwy dielektrycznej. Na rysunku 4.34 schematycznie przedstawiono badany układ dielektryczny, w którym próbka składa się przynajmniej z trzech warstw:

- dobrze odbijającej światło warstwy spodniej, charakteryzującej się przenikalnością elektryczną  $\epsilon_0 = \epsilon_{0,r} - \epsilon_{0,i}$ ,
- warstwy pośredniej grubości ok.  $(1/4)\lambda$  i przenikalności elektrycznej  $\epsilon_1 = \epsilon_{1,r} - \epsilon_{1,i}$ ,
- badanej warstwy górnej o przenikalności elektrycznej  $\epsilon_2 = \epsilon_{2,r} - \epsilon_{2,i}$ .

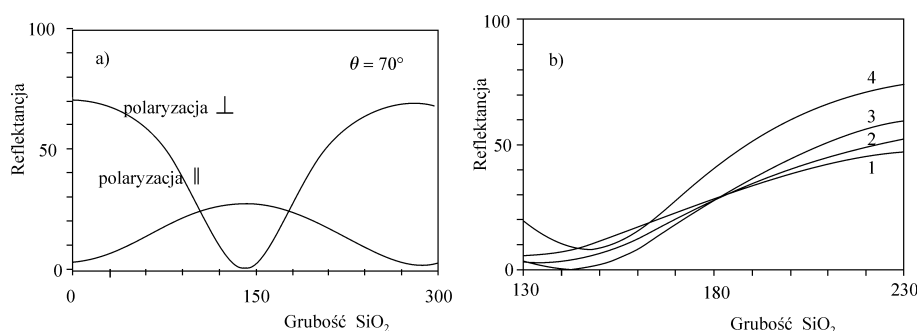


Rys. 4.34. Schemat warstw dielektrycznych używany do obliczeń refleksyjności

Porównanie natężenia światła odbitego od powierzchni pokrytej warstwą LB i powierzchni bez takiej warstwy umożliwia zatem wyznaczenie jej grubości. Jako podłoże dla warstwy LB Laxhuber i in. stosowali polerowaną płytkę krzemową ( $\epsilon_0 = 14,88 - i0,14$ ), pokrytą termicznie nałożonym SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_1 = \epsilon_{1,r} = 2,13$ ) grubości od 0 do 300 nm. Wierzchnią warstwę stanowiła warstwa LB o przenikalności elektrycznej ( $\epsilon_2 = \epsilon_{2,r} = (1,52)^2$ ). W pomiarze użyto światła o długość fali  $\lambda = 632,8$  nm. Z równań Fresnela autorzy wyznaczyli refleksyjność układu składającego się jedynie z dwu warstw (bez warstwy LB) jako funkcję grubości warstwy  $d_1$  (SiO<sub>2</sub>) dla światła o polaryzacji *s* i *p*. Wyniki tych obliczeń pokazano na rys. 4.35. Z rysunku widać, że w przypadku polaryzacji *s* refleksyjność znacznie silniej zależy od grubości warstwy SiO<sub>2</sub> i taką polaryzację wybiera się zarówno do pomiarów, jak i obliczeń. Dla kąta padania wiązki światła wynoszącego 70° minimalna refleksyjność występuje dla grubości warstwy SiO<sub>2</sub>  $d_1 = 140$  nm. Odpowiada to grubości ćwierćfalówki, ponieważ  $d_1 = (\lambda/4)(\epsilon_{1,r} - \sin^2\theta)^{-1/2} = 141$  nm. Widać tu także, że największe względne zmiany refleksyjności występują dla grubości warstwy SiO<sub>2</sub> około 160 nm, co oznacza, że w optymalnym przypadku taką grubość powinna mieć warstwa tlenku krzemu. Analiza zależności *R* od grubości warstwy tlenku w zakresie 130–230 nm z kątem padania jako parametrem pokazuje, że największe nachylenie krzywych *R*( $d_1$ ) występuje dla największych kątów padania. Ponieważ jednak względna zmiana refleksyjności  $\Delta R/R$  determinuje czułość metody, do badań wybiera się zazwyczaj kąt padania 70°.

Dla tak wybranych optymalnych parametrów wykreśla się zależność *R* od  $d_2$  (grubości pokrycia warstwą LB). Okazuje się jednak, że  $(\Delta R/R)$  maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy organicznej. Oznacza to, że aby z podobną czułością badać tą metodą warstwy LB o znacznej grubości, należałoby stosować cieńsze pokrycie SiO<sub>2</sub>.





Rys. 4.35. Reflektancja jako funkcja grubości warstwy  $\text{SiO}_2$  ( $d_1$ ): a) obliczona pod nieobecność warstwy LB ( $d_2 = 0$ ) oraz prostopadłej (s) i równoległej (p) polaryzacji światła o długości fali  $\lambda = 632,8$  nm dla kąta padania  $\theta = 70^\circ$ , b) obliczona dla światła o polaryzacji prostopadłej i różnych kątach padania: 1 –  $\theta = 50^\circ$ , 2 –  $\theta = 60^\circ$ , 3 –  $\theta = 70^\circ$ , 4 –  $\theta = 80^\circ$

Dokładna analiza pokazuje jednak, że dla warstw LB o grubości nie przekraczającej 30 nm strata czułości jest do zaniechania. Wybór pokrycia  $\text{SiO}_2$  o grubości 160 nm ma jeszcze jedną zaletę: reflektancja warstwy organicznej zależy wówczas liniowo od jej grubości w zakresie  $0 < d_2 < 30$  nm. Wyznaczając nachylenie krzywej  $\Delta R/\Delta d$ , możemy oszacować minimalną rozdzielczość pomiaru grubości:

$$(\Delta d)_{\min} = \left( \frac{\Delta R}{\Delta d} \right)^{-1} R_{\min} \quad (4.14)$$

#### 4.4.4. Metoda SPR

Jednym z możliwych sposobów opisu właściwości fizycznych metalu jest rozpatrywanie zbioru elektronów jako płynu elektronowego (plazmy) o dużej gęstości, ok.  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . W pierwszym przybliżeniu pomija się oddziaływanie plazmy elektronowej z siecią atomową. Konsekwencją takiego ujęcia jest możliwość wystąpienia podłużnych oscylacji plazmy, mogących się rozchodzić w całej objętości metalu. Te objętościowe drgania są skwantowane, a kwanty, zwane *plazmonami objętościowymi*, mają energię ok. 10 eV.

Teoria Maxwella dopuszcza także wzbudzenie i rozchodzenie się elektromagnetycznych fal powierzchniowych w szerokim zakresie częstości własnych – od  $\omega = 0$  do  $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ , w zależności od wektora falowego  $\mathbf{k}$ . Ponieważ krzywe dyspersji plazmonów powierzchniowych leżą po prawej stronie „linii światła”, ich wektor falowy ma większą wartość niż wektor falowy fali światła o tej samej energii, rozchodzącej się wzdłuż powierzchni. Te nieradiacyjne plazmony powierzchniowe opisują fluktuacje gęstości elektronów na powierzchni metalu. Związane z nimi pole elektromagnetyczne zanika eksponencjalnie w głąb przestrzeni, prostopadle do po-

wierzchni, a jego maksymalna wartość występuje na powierzchni metalu [278]. Wzbudzenie plazmonów powierzchniowych za pomocą światła wymaga zastosowania urządzenia sprzęgającego w postaci pryzmatu lub – rzadziej – siatki dyfrakcyjnej.

Nieradiacyjne fale plazmonów powierzchniowych (SPW, ang. *Surface Plasmon Waves*) są znane od początku XX wieku jako jedno z rozwiązań równań Maxwella. Falę elektromagnetyczną o polaryzacji  $p$  lub inaczej TM (ang. *Transverse Magnetic*), przemieszczającą się w kierunku  $x$  na granicy dwóch ośrodków można opisać za pomocą równania:

$$\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z) \exp i(k_x x - \omega t) \exp i k_z z \quad (4.15)$$

$\mathbf{E}$  oznacza wektor elektryczny fali świetlnej,  $E_x$  i  $E_z$  składowe jego amplitudy w kierunku  $x$  i  $z$ ;  $k_x$  i  $k_z$  są składowymi wektora falowego, a  $\omega$  – częstością kołową rozpatrywanej fali elektromagnetycznej.

Równanie dyspersji dla plazmonów powierzchniowych powstających na granicy ośrodków metal–dielektryk ma postać:

$$k_x^{(sp)}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (4.16)$$

gdzie  $k_x^{(sp)}(\omega)$  jest składową  $x$  wektora falowego SPW,  $\omega$  – częstością kołową fali padającej,  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  – względnymi przenikalnościami elektrycznymi ośrodków 1 i 2,  $c$  zaś prędkością światła w próżni. Zgodnie z modelem elektronów swobodnych funkcja dielektryczna metalu zmienia się wraz z częstością fali padającej według zależności:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.17)$$

gdzie  $\omega_p = \sqrt{e^2 n_k / \epsilon_0 m^*}$  jest częstością własną oscylacji plazmy elektronowej,  $n_k$  oznacza stężenie elektronów,  $e$  – ładunek elektronu,  $m^*$  jego masę efektywną, a  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni.

Jeśli natomiast padająca fala elektromagnetyczna ma polaryzację  $s$  (TE, ang. *Transverse Electric*), to rozwiązanie równania fali jest niedispersyjne i przyjęcie założenia, że  $\omega$  i  $\epsilon_2$  są rzeczywiste oraz że dla metalu  $\epsilon_1'' < |\epsilon_1'|$  ( $\epsilon_1 = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$ ) prowadzi do rozwiązania równania fali w postaci:

$$k_x^{(sp)}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2}} + i \left( \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_1''}{2(\epsilon_1')^2} \right) = k_x^{(sp)re}(\omega) + i k_{xd}^{(sp)im}(\omega) \quad (4.18)$$

Aby  $k_x^{(sp)re}$  było rzeczywiste, muszą być spełnione zależności:  $\epsilon_1' < 0$  oraz  $|\epsilon_1'| > \epsilon_2$ . Dla metali i półprzewodników domieszkowych warunki te są spełnione dla częstości bliskich ich częstości własnej. Część rzeczywista równania (4.18) opisuje propagację

fali powierzchniowej, część urojona natomiast odpowiada za rozkład natężenia fali elektromagnetycznej w kierunku  $z$  [278].

$$E_z \approx \exp-2 \left| k^{(sp)im} \right| z \quad (4.19)$$

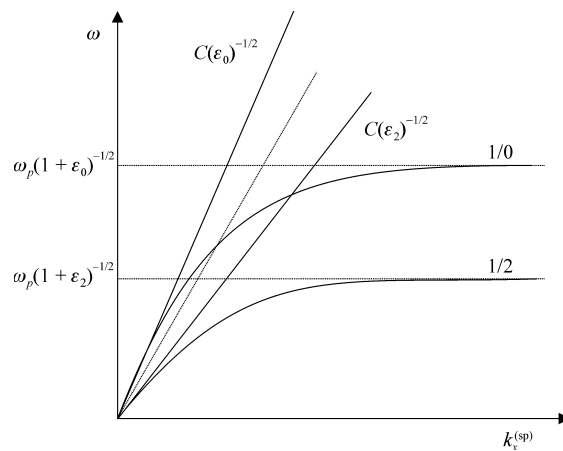
Dla srebra np., gdy promieniowanie ma długość fali większą niż 1000 nm, droga zaniku oscylacji pola elektromagnetycznego w kierunku  $z$  do wartości  $1/e$  ich początkowej amplitudy wynosi ok. 1,5 cm, gdy natomiast długość fali wynosi ok. 500 nm, zmniejsza się ona do ok. 100 nm [279].

Warunkiem wzbudzenia fal nieradiacyjnych SPW za pomocą światła jest uzgodnienie wartości wektora falowego światła  $K_x$  i fali SPW  $k_x^{(sp)}$ . Ze względu na zmienny kąt padania światła wektor falowy może się zmieniać w granicach wyznaczonych przez „linie światła” w ośrodkach dielektrycznych po obu stronach cienkiej warstwy metalicznej (rys. 4.36). W takim przypadku składowa  $z$  wektora falowego, opisująca część fali wnikażącej w ośrodek  $j$ , jest dana równaniem:

$$k_{jz}(\omega) = \left[ \varepsilon_j \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 - \left( k_x^{(0)}(\omega) + k_x^{(1)}(\omega) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.20)$$

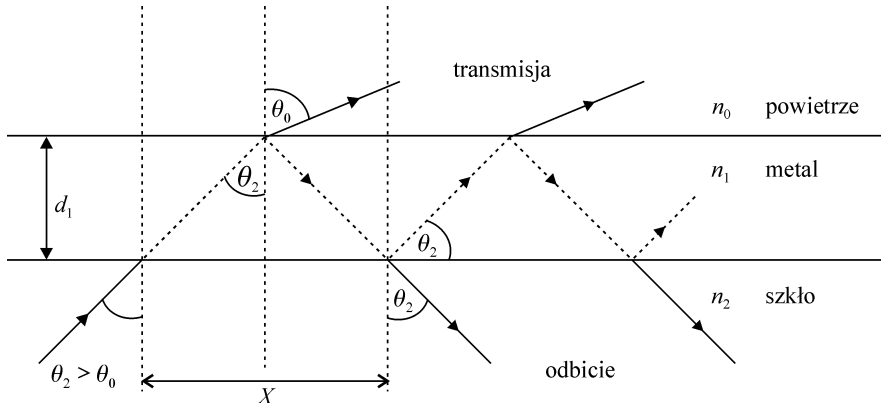
$$k_x^{(1)}(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} r_{21} [\exp(2ia)] \left( \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \quad (4.21)$$

jest poprawką na przestrzenne ograniczenie metalu, gdy założy się, że  $\varepsilon_1 < 0$  i  $|\varepsilon_1| > \varepsilon_0$ .



Rys. 4.36. Krzywe dyspersji plazmonów powierzchniowych dla cienkiej warstwy metalu, znajdującej się między dwoma różnymi ośrodkami dielektrycznymi. Krzywa 1/2 przedstawia sytuację na granicy metal–szkło, krzywa 1/0 – na granicy metal–powietrze. Gdy obie granice istnieją jednocześnie, wzbudzenie plazmonów nieradiacyjnych na granicy 1/0 możliwe jest po zmianie kąta padania światła  $\theta_2$

W równaniu tym  $r_{21}$  oznacza współczynnik odbicia na granicy metal–szkło, a  $\alpha = k_{1z}d_1$ ;  $d_1$  jest grubością warstwy metalu (rys. 4.37).



Rys. 4.37. Przekaz energii fali światła poprzez cienką warstwę metalu. Kąt padania  $\theta_2$  (większy od kąta granicznego  $\theta_c$ ) i kąt załamania  $\theta_0$  podlegają prawu Snella. Kąt padania  $\theta_2$  jest taki sam dla obu powierzchni metalu. Gdy grubość warstwy metalu jest większa niż długość fali światła padającego, obserwuje się jedynie efekt geometrycznego przesunięcia o  $x$  geometrycznego miejsca padania i odbicia wiązki. W przedstawionym układzie współczynniki odbicia i transmisji obliczamy z równań Fresnela

Pokrycie metalu dodatkową, nieabsorbującą światła warstwą dielektryczną (lub kilkoma warstwami) o grubości  $d_3$  i przenikalności elektrycznej  $\epsilon_3$  wprowadza kolejną poprawkę do wyrażenia na wektor falowy  $k_x^{(sp)}$ :

$$k_x^{(sp)}(\omega) = k_x^{(0)}(\omega) + k_x^{(1)}(\omega) + k_x^{(2)}(\omega) \quad (4.22)$$

Dla fali wzbudzającej o długości  $\lambda$  poprawkę  $k_x^{(2)}(\omega)$  można przedstawić jako:

$$k_x^{(2)}(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_3 - 1}{\epsilon_3} \left( \frac{|\epsilon_1'|}{|\epsilon_1'| - 1} \right)^2 \frac{|\epsilon_1'| + \epsilon_3}{|\epsilon_1'| + 1} |\epsilon_1'|^{-\frac{1}{2}} 2\pi \frac{d_3}{\lambda} \quad (4.23)$$

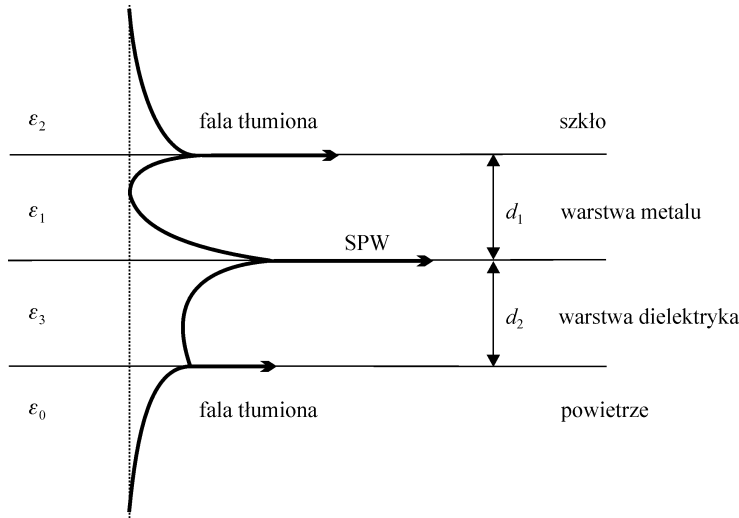
Poprawka ta opisuje jedynie zmianę wartości wektora falowego proporcjonalną do  $d_3/\lambda$ . Uwzględnienie tłumienia amplitudy drgań fal powierzchniowych na granicy warstwa dielektryka–powietrze spowoduje rozszczępienie krzywej dyspersji plazmónów powierzchniowych dla granicy metal–warstwa dielektryka na dwie części:

$$k_x^{(2)}(\omega) = k_x^{(02)}(\omega) + k_x^{(22)}(\omega) \quad (4.24)$$

gdzie  $k_x^{(02)}(\omega)$  jest dane równaniem (4.23), a  $k_x^{(22)}(\omega) = k_x^{(22)re}(\omega) + ik_x^{(22)im}(\omega)$  można przedstawić jako:

$$k_x^{(22)}(\omega) = k_x^{(2)}(\omega) \left( \frac{1}{2} \left( \frac{k_x^{(2)}(\omega)}{\operatorname{Re}(k_x^{(0)}(\omega))} \right) \left( 2 \frac{2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_1'}{-\varepsilon_3} \right) - \frac{1}{2} i \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} \right) \quad (4.25)$$

Dla rozpatrywanego układu – cienkiej warstwy dielektryka z nałożoną na nią nieabsorbującą warstwą dielektryka (warstwą LB) – należy uwzględnić tłumienie fal SPW na wszystkich granicach faz. Wprowadzenie dalszych warstw dielektrycznych, na pierwszą warstwę wymaga kolejnych modyfikacji warunków rezonansu (równania (4.22)) wskutek zmian natężenia pola elektromagnetycznego związanego z przemieszczającą się falą powierzchniową (rys. 4.38). Jeśli warstwa dielektryczna absorbuje światło, to należy jej przenikalność elektryczną przedstawić w postaci zespolonej:  $\varepsilon_3 = \varepsilon_3' + i\varepsilon_3''$ .



Rys. 4.38. Rozkład natężenia pola elektrycznego związanego z przemieszczającą się powierzchniową falą elektromagnetyczną

Do wzbudzenia fali plazmonów powierzchniowych używa się fali elektromagnetycznej o polaryzacji  $p$  (TM) z zakresu podczerwieni lub światła widzialnego, padającej na warstwę metalu od strony szkła. Wzbudzenie fali na powierzchni metal–powietrze możliwe jest wtedy, gdy kąt padania fali świetlnej na warstwę metalu jest większy od kąta granicznego. Składowa  $x$  wektora falowego światła w ośrodku 2 (szkło) wyraża się równaniem:

$$K_{x2} = n_2 \frac{\omega}{c} \sin \theta_2 \quad (4.26)$$

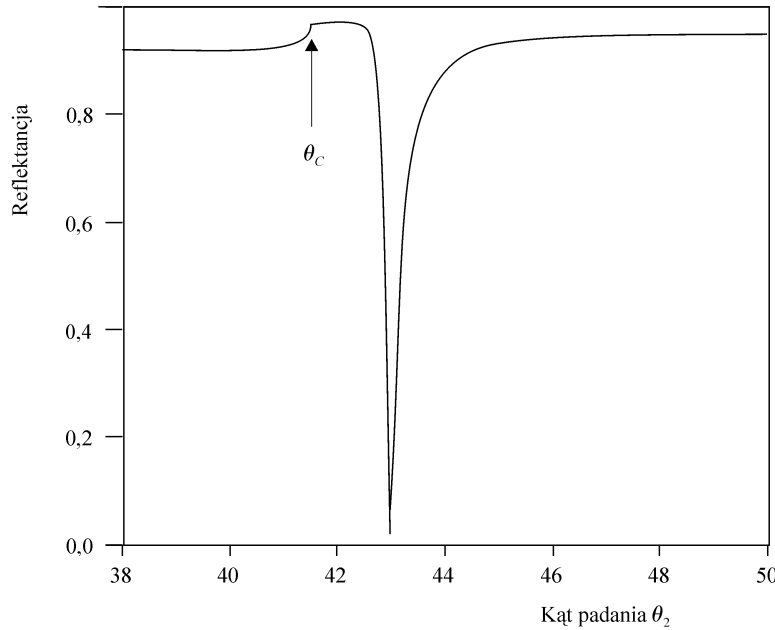
i zależy od kąta padania światła na granicę szkło–metal. Warunek ciągłości fali elektromagnetycznej na granicach wszystkich ośrodków pociąga za sobą równość ich składowych  $x$ :  $K_{x2} = K_{x1} = K_{x3} = K_x$ .

Warunkiem sprzężenia (i przekazu energii) fali światła z falą powierzchniową jest uzgodnienie wartości składowej  $x$  obu wektorów falowych:

$$k_x^{(sp)}(\omega) = K_x(\theta_2) \quad (4.27)$$

co oznacza, że  $k_x^{(sp)}(\omega)$  jest także funkcją kąta padania światła.

W wyniku przekazu energii z fali świetlnej do fali plazmonów powierzchniowych obserwuje się zanik intensywności promieniowania odbitego od układu w funkcji kąta padania  $\theta_2$ . Obserwowane zmiany reflektancji układają się w charakterystyczną krzywą rezonansową, przedstawioną na rys. 4.39.



Rys. 4.39. Reflektancja w funkcji kąta padania światła dla cienkiej warstwy metalu (warstwa srebra grubości 50 nm;  $n = 0,09$ ;  $k = 4,2$ ;  $\lambda = 670$  nm). Na rysunku przedstawiono kąt graniczny  $\theta_c$  dla szkła o współczynniku załamania  $n = 1,513$ . Minimum krzywej odpowiada kątowi rezonansowemu

Po rozwinięciu licznika i mianownika równania Fresnela określającego współczynnik odbicia w zależności od kąta padania światła wzbudzającego

$$r_{210} = r_{21} \frac{1 + r_{10} r_{21}^{-1} \exp(2ia)}{1 + r_{21} r_{10}^{-1} \exp(2ia)} \quad (4.28)$$

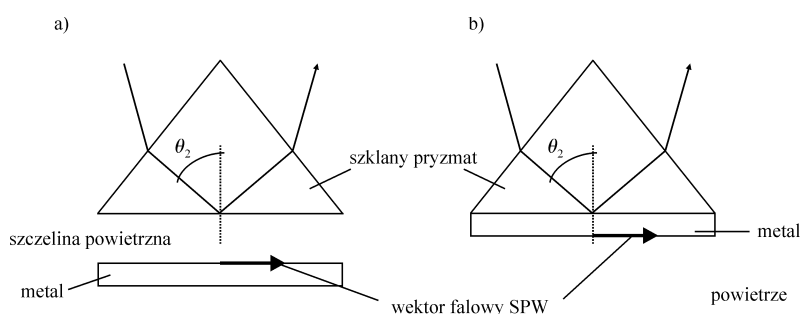
w szereg Taylora (jako funkcję wektora  $k_x^{(sp)}$ ) i uwzględnieniu, że

$$k_x^{(sp)} = k_x^{(0)} + \Delta k_x^{(sp)}$$

gdzie  $\Delta k_x^{(sp)}$  jest sumą wszystkich poprawek wynikających z nałożenia na metal warstw dielektryka, można otrzymać równanie opisujące zmiany refleksyjności w zależności od kąta padania  $\theta_2$ :

$$R(\theta_2) = |r_{210}|^2 = 1 - \frac{4 \operatorname{Im}(k_x^{(0)}) \operatorname{Im}(\Delta k_x^{(sp)})}{(K_x(\theta_2) - \operatorname{Re}(k_x^{(sp)}))^2 + (\operatorname{Im}(k_x^{(0)}) + \operatorname{Im}(\Delta k_x^{(sp)}))^2} \quad (4.29)$$

Światło należy wprowadzić pod kątem większym od granicznego. Jeśli warstwa metalu została nałożona na szkło, wymagany zakres kątowy nie jest bezpośrednio dostępny, gdyż ograniczeniem jest maksymalny kąt, pod jakim można wprowadzić promień świetlny z powietrza do szkła. Aby ominąć to ograniczenie, można posłużyć się siatką dyfrakcyjną tak, aby pierwszy rząd dyfrakcji mógł wnikać do metalu pod odpowiednim kątem. Można też wykorzystać szklany pryzmat jako urządzenie sprzęgające w dwóch układach: Otto [280] i Kretschmanna [281] (rys. 4.40). W geometrii Otto kluczowym elementem, wpływającym na jakość otrzymywanych wyników, jest grubość szczeliny powietrznej oraz zachowanie równoległości płaszczyzn szkła i metalu. Zakres zastosowania obu wariantów jest taki sam, jednak dzięki jej prostocie metoda Kretschmanna jest znacznie częściej stosowana (warstwa metalu znajduje się bezpośrednio na szkłe). Eksperyment z użyciem pryzmatu jest nazywany spektroskopią rezonansu plazmonów powierzchniowych lub spektroskopią ATR (ang. *Attenuated Total Reflection*).



Rys. 4.40. Konfiguracje geometryczne w eksperymencie ATR z użyciem szklanego pryzmatu jako urządzenia sprzęgającego: a) geometria Otto, b) geometria Kretschmanna

W eksperymencie ATR otrzymuje się informacje na temat grubości warstwy metalu i nałożonych na nią warstw dielektrycznych, a także na temat wartości zespolonej przenikalności elektrycznej każdej z nich. Ze względu na wąską i dobrze zdefiniowaną krzywą rezonansową oraz na parametry dielektryczne metalami najczęściej stosowanymi do badań ATR są srebro i złoto. Dodatkową korzyścią, zwłaszcza gdy metodę ATR stosuje się w dziedzinie czujników, jest obojętność chemiczna tych metali. Dzięki dużej czułości metody widoczne są nawet niewielkie zmiany grubości czy zespolonego współczynnika załamania światła. Metodą ATR można badać takie zja-

wiska, jak głębokość penetracji implantowanych jonów, adsorpcję surfaktantów na powierzchni ciała stałego, przepływ i sorpcję cząstek koloidalnych, czy też śledzić zmiany absorpcji związane ze zmianą składu materiału warstwy dielektrycznej.

Rezonans plazmonów powierzchniowych stanowi także doskonałe narzędzie do opisu właściwości optycznych warstw LB. Za jego pomocą można także badać trwałość i stabilność warstw oraz śledzić zmiany zachodzące warstwie LB podczas oddziaływania na nią takich czynników zewnętrznych, jak promieniowanie elektromagnetyczne o różnej długości fali czy otaczająca atmosfera reaktywnych chemicznie gazów.

#### 4.5. Literatura cytowana

- [1] LANGMUIR I., *The mechanism of the surface phenomena of flotation*, Trans. Faraday Soc., 1920, 15, 62–74.
- [2] BLODGETT K. B., *Monomolecular films of fatty acids on glass*, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 495.
- [3] BLODGETT K. B., *Films build by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1007–1022.
- [4] BLODGETT K. B., I. LANGMUIR, *Build-up films of barium stearate and their optical properties*, Phys. Rev., 1937, 51, 964–982.
- [5] GAINES, Jr. G. L., *From monolayer to multilayer: some unanswered questions*, Thin Solid Films, 1980, 68, 1–5.
- [6] SCHULMAN J. H., WATERHOUSE R. B., SPINK J. A., *Adhesion of amphipatic molecules to solid surfaces*, Kolloid Z., 1956, 146, 77–95.
- [7] LANGMUIR I., SCHAEFER V. J., *Activities of ureaze and pepsin monolayers*, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1351–1360.
- [8] GAINES Jr. G. L., *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*, Interscience Publishers, New York, 1966.
- [9] FUKUDA K., NAKAHARA H., KATO T., *Monolayers and multilayers of anthraquinone derivatives containing long alkyl chains*, J. Colloid Interface Sci., 1976, 54, 430–438.
- [10] KOSSI C. N., LEBLANC R. M., *Rhodopsin in a new model membrane*, J. Colloid Interface Sci., 1981, 80, 426–436.
- [11] REICHERT W. M., BRUCKNER C. J., JOSEPH J., *Langmuir–Blodgett films and black lipid membranes in biospheric surface-selective sensors*, Thin Solid Films, 1987, 152, 345–376.
- [12] DAY D., LANDO J. B., *Morphology of crystalline diacetylene monolayers polymerised at the gas-water interface*, Macromolecules, 1980, 13, 1478–1483.
- [13] SUCKER C., *Eine Neuartige Filmwaage zur Automatischen Messung des Filmdruckes F und des Molekularen Flächenbedarfs A Gespreiteter Monomolekularer Filme*, Kolloid Z., 1963, 190, 146–153.
- [14] GRUNFELD F., *A modular multifunctional Langmuir–Blodgett Trough*, Rev. Sci. Instrum., 1993, 64, 548–555.
- [15] SOMASUNDARAN P., DANITZ M., MYSELS K. J., *A new apparatus for measurements of dynamic interfacial properties*, J. Colloid Interface Sci., 1974, 48, 410–416.
- [16] MILLER L. S., HOOKES D. E., TRAVERS P. J., MURPHY A. P., *A new type of Langmuir–Blodgett trough*, J. Phys. E: Sci. Instrum., 1988, 21, 163–167.
- [17] TABE Y., SUGI M., IKEGAMI K., KURODA S., SAITO K., SAITO M., *Theory of flow orientation effects in Langmuir–Blodgett films: Examination of the local thermal equilibrium approximation*, Thin Solid Films, 1992, 210/211, 32–35.
- [18] KATO T., TATEHANA A., SUZUKI N., IIMURA K., *Development of a precisely temperature-programmable Langmuir trough for measuring properties of insoluble monolayers at the water surface as functions of temperature*, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34, L911–L913.



- [19] KASUGA T., KUMEHARA H., WATANABE T., MIYATA S., *Design of a new Langmuir–Blodgett trough with the zone-heating mechanism above the water surface*, Thin Solid Films, 1989, 178, 183–189.
- [20] MINGINS J., OWENS N. F., *Experimental considerations in insoluble spread monolayers*, Thin Solid Films, 1987, 152, 9–28.
- [21] LANGMUIR I., SCHAEFER V. J., *The effect of dissolved salts on insoluble monolayers*, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2400–2414.
- [22] MORRISON P. W. (red.), *Environmental Control in electronic manufacturing*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
- [23] SCHENKEL J. H., KITCHENER J. A., *Contamination of surfaces by conductivity water from ion-exchange resins*, Nature, 1958, 182, 131.
- [24] GAINES G. L., *Observations on resin deionized water as a substrate for monolayer studies*, J. Chem. Phys., 1959, 63, 1322–1324.
- [25] LANGMUIR I., *Overturning and anchoring of monolayers*, Science, 1938, 87, 493–500.
- [26] CHARLES M., *Optimization of multilayer soap crystals for ultrasoft X-ray diffraction*, J. Appl. Phys., 1971, 42, 3329–3356.
- [27] GREEN J. P., PHILLIPS M. C., SHIPLEY G. G., *Structural investigations of lipids, polypeptide and protein multilayers*, Biochim. Biophys. Acta, 1973, 330, 243–253.
- [28] POMERANTZ M., DACOL F. H., SEGMÜLLER A., *Preparation of literally two-dimensional magnets*, Phys. Rev. Lett., 1978, 40, 246–249.
- [29] JOHNSTON D. S., COPPARD E., PARERA G. V., CHAPMAN D., *Langmuir film balance study of interactions between carbohydrates and phospholipid monolayers*, Biochemistry, 1984, 23, 6912–6919.
- [30] HARKINS W. D., ALEXANDER A. E., *Physical methods of organic chemistry*, Wiley, New York, 1959.
- [31] GÖBEL H. D., *Interdependence between crystallization and polymerization in diacetylene monolayers*, Thin Solid Films, 1988, 159, 63–72.
- [32] OYANAGI H., YONEYAMA N., IKEGAMI K., SUGI M., KURODA S., ISHIGURO T., MATSUSHITA T., *Langmuir–Blodgett monolayers studied by surface sensitive X-ray absorption fine structure*, Thin Solid Films, 1988, 159, 435–442.
- [33] PETERSON I. R., *Langmuir–Blodgett Films*, Chapter 3 [w:] G. J. Ashwell (red.), *Molecular Electronics*, Research Studies Press LTD, Taunton, 1992.
- [34] STENHAGEN E., *Monolayers of compounds with branched hydrocarbon chains. I. Di-substituted acetic acids*, Trans. Faraday Soc., 1940, 36, 597–606.
- [35] GAINES Jr. G. L., *The thermodynamic equation of state for insoluble monolayers. I. Uncharged films*, J. Chem. Phys., 1978, 69, 924–930.
- [36] BARET J.F., HASMONAY H., FIRPO J. L., DUPIN J. L., DUPEYRAD M., *The different type of isotherm exhibited by insoluble fatty acid monolayers. A theoretical interpretations of phase transitions in the condensed state*, Chemistry & Physics Lipids, 1982, 30, 177–187.
- [37] BUHAENKO M. R., GOODWIN J. W., RICHARDSON R.M., DANIEL M. F., *The influence of shear viscosity of spread monolayers on the Langmuir–Blodgett process*, Thin Solid Films, 1985, 134, 217–226.
- [38] MACNEILL B. A., SIMMONS G. W., FERGUSON G. S., *The sorption of water vapor by multilayered composite films measured using infrared spectroscopy*, Mat. Res. Bull., 1999, 34, 455–461.
- [39] PANG S., HUANG J., LIANG Y., *FTIR studies on LB films of amphiphile with Schiff base as headgroup and its copper complex*, Spectrosc. Lett., 2000, 33, 301–321.
- [40] HONIG E.P., *Molecular constitution of X- and Y-type Langmuir–Blodgett films*, J. Colloid Interface Sci., 1973, 43, 66–72.
- [41] HASMONAY H., VINCENT M., DUPEYARD M., *Composition and transfer mechanism of Langmuir–Blodgett multilayers of stearates*, Thin Solid Films, 1980, 68, 21–31.
- [42] GABRIELLI G., CAMINATI G., PUGGELLI M., *Interactions and reactions of monolayers and Langmuir–Blodgett multilayers with compounds in the bulk phase*, Adv. Colloid Interface Sci., 2000, 87, 75–111.

- [43] BARRAUD A., ROSILIO C., RUADEL-TEIXIER A., *Reactivity of organic molecules in monolayers*, Thin Solid Films, 1980, 68, 7–12.
- [44] LÖSCHE M., RABE J., FISCHER A., RUCHA B. U., KNOLL W., MÖHWALD H., *Microscopically observed preparation of Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1984, 117, 269–280.
- [45] LÖSCHE M., HELM C., MATTES H. D., MÖHWALD H., *Formation of Langmuir–Blodgett films via electrostatic control of the lipid/water interface*, Thin Solid Films, 1985, 133, 51–64.
- [46] STEPHENS J. F., *Mechanisms of formation of multilayers by the Langmuir–Blodgett technique*, J. Colloid Interface Sci., 1972, 38, 557–562.
- [47] CLINT J.H., WALKER T., *Interaction energies between layers of alkyl and partially fluorinated alkyl chains in Langmuir–Blodgett multilayers*, J. Colloid Interface Sci., 1974, 47, 172–185.
- [48] PETERSON I.R., RUSSEL G. J., *Deposition mechanisms in Langmuir–Blodgett films*, Br. Polym. J., 1985, 17, 364–367.
- [49] LANGMUIR I., SCHAEFER V. K., SOBOTKA H., *Multilayers of sterols and adsorption of digitonin by deposited monolayers*, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 1751–1759.
- [50] KURI T., OISHI Y., KAJIYAMA T., *Exact evaluation of transfer ratio of monolayer based on area-creep measurements*, Langmuir, 1995, 11, 366–368.
- [51] HONIG E. P., HENGST J. H., DEN ENGESEN D., *Langmuir–Blodgett deposition ratios*, J. Colloid Interface Sci., 1973, 45, 92–102.
- [52] HOLLEY C., BERNSTEIN S., *Grating space of barium-copper-stearate films*, Phys. Rev. 1937, 52, 525.
- [53] BERNSTEIN S., *Comparison of X-ray photographs take with X and Y build-up films*, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1511.
- [54] EHLERT R. C., *Overturning of monolayers*, J. Colloid Sci., 1965, 20, 387–390.
- [55] STENHAGEN E., *Build-up films of esters*, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1328–1337.
- [56] FUKUDA K., SHIOZAWA T., *Conditions for formation and structural characterization of X-type and Y-type multilayers of long-chain esters*, Thin Solid Films, 1980, 68, 55–66.
- [57] PUTERMAN M., FORT T., LANDO J. B., *The polymerization and structure of mixed monolayers of ethyl and vinyl stearate*, J. Colloid Interface Sci., 1974, 47, 705–718.
- [58] GAINES Jr. G. L., *Contact angles during monolayer deposition*, J. Colloid Interface Sci., 1977, 59, 438–446.
- [59] NEUMAN R. D., *Molecular reorientation in monolayers at the paraffin–water interface*, J. Colloid Interface Sci., 1978, 63, 106–112.
- [60] BUHAENKO M. R., RICHARDSON R. M., *Measurement of the forces of emersion and immersion and contact angles during Langmuir–Blodgett deposition*, Thin Solid Films, 1988, 159, 231–238.
- [61] NECHEV G., HIBINO M., CHATTA I., *Point defects in Langmuir–Blodgett films of Cd arachidate*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, 2000, 166, 1–6.
- [62] VANDERVYVER M., BARRAUD A., *Methods of characterization for Langmuir–Blodgett films*, J. Mol. Electronics, 1988, 4, 207–221.
- [63] PETERSON I. R., VEALE G., MONTGOMERY C. M., *The preparation of oleophilic surfaces for Langmuir–Blodgett deposition*, J. Colloid Interface Sci., 1986, 109, 527–530.
- [64] SAINT PIERRE M., DUPEYARD M., *Measurement and meaning of the transfer process energy in the building up of Langmuir–Blodgett multilayers*, Thin Solid Films, 1983, 99, 205–213.
- [65] ROBERTS G. G., MCGINNITY M., BARLOW W. A., VINCETT P. S., *Electroluminescence, photoluminescence and electroabsorption of a lightly substituted anthracene Langmuir film*, Solid State Commun., 1979, 32, 683–686.
- [66] TIEKE B., LIESER G., WEISS K., *Parameters influencing the polymerization and structure of long-chain diionic acids in multilayers*, Thin Solid Films, 1983, 99, 95–102.
- [67] SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIENKOWSKI M., *Formation and electrical and optical properties of multi-component Langmuir–Blodgett films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, [w:] F. Kajzar, V. M. Agranovich and C.Y.-C. Lee (red.), *Photoactive Organic Materials. Science and Applications*, Kluwer, Dordrecht, 1996.

- [68] LEWANDOWSKA A., *Budowa czujnika gazów toksycznych pracującego na bazie polimerów przewodzących*, Praca dyplomowa, Politechnika Wrocł., Wydz. Chemiczny, 2000 (promotor: A. Chyla).
- [69] I. R. PETERSON, G. J. RUSSEL, *An electron diffraction study of  $\omega$ -tricosenoic acid Langmuir–Blodgett films*, *Phil. Mag. A*, 1984, 49, 463–473.
- [70] TREDGOLD R. H., SMITH G. W., *Surface potential studies on Langmuir–Blodgett multilayers and adsorbed monolayers*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 215–220.
- [71] SUGI M., SAITO M., FUKUI T., IIZIMA S., *Effect of dye concentration in Langmuir multilayer photoconductors*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 17–20.
- [72] SCHOELER U., TEWS K. H., KUHN H., *Potential model of dye molecule from measurements of the photocurrent in monolayer assemblies*, *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, 5009–5016.
- [73] TREDGOLD R. H., JONES S. D., EVANS S. D., WILLIAMS P. I., *Aluminium oxide as a substrate for the deposition of Langmuir–Blodgett films*, *J. Mol. Electr.*, 1986, 2, 147–149.
- [74] GIRLING I. R., MILVERTON D. R. J., *A method for the preparation of an alternating multilayer film*, *Thin Solid Films*, 1984, 115, 85–88.
- [75] HANDY R. M., SCALLA L. C., *Electrical and spectral properties of Langmuir films*, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, 113, 109–116.
- [76] ROBERTS R. W., GAINES G. L. Jr., *Stability of fatty acids in vacuum*, *Trans. 9<sup>th</sup> Natl. Vac. Symposium*, Los Angeles, 1962, 515–518.
- [77] SPINK J. A., *The transfer ratio of Langmuir–Blodgett monolayers to various solids*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, 23, 9–26.
- [78] SMITH T., *The hydrophilic nature of a clean gold surface*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 75, 51–55.
- [79] G. L. GAINES, Jr., *On the water wettability of gold*, *J. Colloid Interface Sci.*, 79 (1981) 295.
- [80] BIEŃKOWSKI M., *Warstwy Langmuira–Blodgett badane metodą rezonansu plazmonów powierzchniowych*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1998.
- [81] VINCETT P. S., ROBERTS G. G., *Electrical and photoelectrical transport properties of Langmuir–Blodgett films and a discussion of possible device application*, *Thin Solid Films*, 1980, 68, 135–171.
- [82] PINTCHOVSKI F., PRICW J. B., TOBIN P. J., PEAVEY J., KOBOLD K., *Thermal characteristics of the  $H_2SO_4$ – $H_2O_2$  silicon wafer cleaning solution*, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 1428–1430.
- [83] WASSERMAN S. R., TAI T. Yu-, WHITESIDE G. M., *Structure and reactivity of alkylsilane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilane on silicon substrates*, *Harvard Univ., Reports*, 1989 TR-17.
- [84] CARIM A. H., DOVEK M. M., QUATE C. F., SINCLAIR R., VORST C., *High-resolution electron microscopy and scanning tunneling microscope of native oxides on silicon*, *Science*, 1987, 237, 630–633.
- [85] LLOYD J. P., PETTY M. C., ROBERTS G. G., LECOMBER P. G., SPEAR W. E., *Langmuir–Blodgett films in amorphous silicon MIS structures*, *Thin Solid Films*, 1982, 8, 395–399.
- [86] CLARK D. T., FOK T., ROBERTS G. G., SYKES R. W., *An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n-type InP epitaxial layers for Langmuir film deposition*, *Thin Solid Films*, 1980, 70, 261–283.
- [87] ASPENS D. E., STUDNA A. A., *Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge and some III–V compound semiconductors*, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 39, 316–318.
- [88] ROBERTS G. G. (red.), *Langmuir–Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [89] BETTS J. J., PETHICA B. A., *The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases*, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, 1581–1589.
- [90] JOOS P., *Effect of the pH on the collapse pressure of fatty acid monolayers. Evaluation of the surface dissociation constant*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1971, 80, 277–281.
- [91] KUHN H., MÖBIUS D., *Systems of monomolecular layers – assembling and physicochemical behaviour*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1971, 10, 620–637.
- [92] ALEXANDER A. E., *Build-up films of unsubstituted and substituted long-chain compounds*, *J. Chem. Soc.*, 1939, 777–781.

- [93] BARRAUD A., ROSILIO C., RUADEL-TEIXIER A., *Solid state electron-induced polymerisation of  $\omega$ -tricosenoic acid multilayers*, J. Colloid Interface Sci., 1977, 62, 509–523.
- [94] BERNETT M., ZISMAN W. A., *The behaviour of monolayers of progressively fluorinated fatty acids adsorbed on water*, J. Phys. Chem., 1963 67, 1534–1540.
- [95] NAKAHAMA H., MIYATA S., WANG T. T., TASAKA S., *Preparation of multilayer Langmuir–Blodgett films of a short-chain perfluorinated carboxylic acids*, Thin Solid Films, 1986, 141, 165–169.
- [96] ADAM N. K., DYER J. W. W., *The molecular structure of thin films*, Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1924, 106, 694–709.
- [97] SCHURR M., SEIDL M., BRUGGER A., VOIT H., *Copper-oxide thin films from Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 342 (1999) 266–269.
- [98] BRUGGER A., SCHOPPMANN Ch., SCHURR M., SEIDL M., SIPOS G., HAHN C. Y., HASSMANN J., WALDMANN O., VOIT H., *Ultrathin Fe-oxide layers made from Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1999, 338, 231–242.
- [99] GAINES G. L., Jr., *Langmuir–Blodgett films of long chain amines*, Nature, 1982, 298, 544–545.
- [100] LEWIS T. J., TAYLOR D. M., LLEWELLYN J. P., SALVANGO S., STIRLING C. J. M., *Langmuir films composed of sulfur-containing molecules*, Thin Solid Films, 1985, 133, 243–252.
- [101] MINGINS J., PETHICA B. A., *Properties of ionised monolayers. Part 5. Surface potentials and pressures of insoluble monolayers of sodium octadecyl sulfate*, Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1892–1905.
- [102] SEIP T. C., TALHAM D. R., *Organic/inorganic Langmuir–Blodgett films based on known layered solids: Characterization and reaction of cobalt octadecylphosphonate*, Mat. Res. Bull., 1999, 34, 437–445.
- [103] RAY K., MISRA T. N., *Energy transfer between carbazole and anthracene moieties organised in Langmuir–Blodgett films*, J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60, 401–405.
- [104] NASELLI C., RABE J.P., RABOLT J.F., SWALEN J. D., *Thermally induced order-disorder transitions in Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1985 104, 173–178.
- [105] FOSTER R., *Organic charge-transfer complexes*, Academic Press, New York, 1969.
- [106] F. H. C. STEWART, *Unimolecular films from certain anthracene derivatives*, Aus. J. Chem., 1961, 14, 57–63.
- [107] VINCENT P. S., BARLOW W. A., *Highly organized aromatic molecular systems using Langmuir–Blodgett films : Structure, optical properties and probable epitaxy of anthracene-derivative multilayers*, Thin Solid Films, 1980, 71, 305–326.
- [108] PETERSON I. R., RUSSEL G. J., NEAL D. B., PETTY M. C., ROBERTS G. G., GINNAI T., HANN R. A., *An electron diffraction study of LB films from alightly substituted anthracene derivative*, Philos. Mag., 1986, B54, 71–79.
- [109] IBRAYEV N. Kh., LATONIN V. A., *Dynamics of triplet excitations in Langmuir–Blodgett films of aromatic molecules*, J. Lumin., 2000, 87–89, 760–763.
- [110] ZYLBERAJCH C., RUADEL-TEIXIER A., BARROUD A., *2D monomolecular inorganic semiconductors inserted in a Langmuir–Blodgett matrix*, Synthetic Metals, 1988, 27, B609–B614.
- [111] LITTLE W. A., *Possibility of synthesizing an organic superconductor*, Phys. Rev., 1964, 134, A1416–A1424.
- [112] PAPAVALASSILOU G.C., MOUSDIS G. A., ZAMBOUNIS J. S., TERZIS A., HOUNTAS A., HILTI B., MAYER C. W., PFEIFFER J., *Low temperature measurements of the electrical conductivities of some charge transfer salts with the assymmetric donors MDT–TTF, EDT–TTF and EDT–DSDTF*, Synth. Met., 1988, 27, B379–B383.
- [113] BEDNORZ J. G., MÜLLER K. A., *Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system*, Z. Phys. 1986, B 64, 189–193.
- [114] MORAND J. P., LAPOUYADE R., DELHAES P., VANDEVYVER M., RICHARD J., BARRAUD A., *A novel class of organic conductors based on Langmuir–Blodgett technique: The ethylenedithiodioctadecyl thiotetrathiafulvalene tetrafluorotetracyanoquinodimethane doped with iodine*, Synth. Met., 1988, 27, B569–B574.

- [115] DHINDSA A. S., BRYCE M. R., LLOYD J. P., PETTY M. C., *Electroactive Langmuir–Blodgett films of hexadecanoyl–TTF*, *Synth. Met.*, 1988, 27, B563–B568.
- [116] TAKAHASHI T., SAKAI K., YUMOTO T., AKUTGAWA T., HASEGAWA T., NAKAMURA T., *Structure and electronic properties of bis[bis(methylthio) tetrafulvalenedithiolate]-gold (III) Langmuir–Blodgett films*, *Thin Solid Films*, 2001, 393, 7–11.
- [117] IKEGAMI K., KURODA S.-I., SAITO K., SAITO M., SUGI M., NAKAMURA T., MATSUMOTO M., KAWABATA Y., SAITO G., *Anomalous low-temperature behaviour of Langmuir–Blodgett films of (TMTTF)<sub>3</sub><sup>-</sup> (tetradecylTCNQ)<sub>2</sub>*, *Synth. Met.*, 1988, 27, B587–B592.
- [118] JAISWAL A., SINGH R. A., *Semiconducting mixed Langmuir–Blodgett films of new charge-transfer complex II: N-octadecylbenzidine–TCNQ*, *Thin Solid Films*, 2001, 394, 159–163.
- [119] NAKAMURA T., TAKEI F., MATSUMOTO M., TANAKA M., SEKIGUCHI T., MANDA E., KAWABATA Y., *The conductivity-area isotherm of binary ChargeTransfer complex TMTTF–otadecyl–TCNQ, on a glycerin subphase*, *Synth. Met.*, 1987, 19, 681–686.
- [120] KIM T. W., BYUN D. -H., LEE H. -S., KANG D. -Y., *Electrical properties of C<sub>22</sub>-quinolinium (TCNQ) and polyamic acid alkylamine salt Langmuir–Blodgett films*, *Thin Solid Films*, 1998, 331, 8–14.
- [121] RUAUDEL-TEIXIER A., VANDEVYVER M., BARRAUD A., *Novel conducting Langmuir–Blodgett Films*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 120, 319–322.
- [122] KOWALSKA K., *Budowa czujnika gazów toksycznych w oparciu o kompleks z przeniesieniem ładunku*, Praca dyplomowa, Politechnika Wroclawska, Wydz. Chemiczny, 2000 (promotor: A. Chyla).
- [123] CHYLA A., SOŁODUCHO J., KOWALSKA K., *Gas sensing properties of the CT-complex of fluorene derivative with TCNQ*, K. A. Wilk (red.), *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*, Polanica Zdr., 2003, 311–316.
- [124] VALENTY S. J., *Monolayer films of surfactant derivatives of methylene blue*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, 68, 486–491.
- [125] GILES C. H., *Dyeing in two dimensions. A review of the use of the monolayer method of the study of dye–fiber reactions*, *J. Soc. Dyers Colour*, 1978, 94, 4–12.
- [126] VITUKHNOVSKY A. G., LOBANOV A. N., PIMENOV A., YONEZAWA Y., KOMETANI N., ASAMI K., YANO J., *Absorption spectra simulation of amalgamation-type cyanine dye aggregates in LB films*, *J. Lumin.*, 2000, 87–89, 260–262.
- [127] XU X. B., MAJIMA Y., IWAMOTO M., *Molecular switching in phospholipid–azobenzene mixed monolayers by photoisomerization*, *Thin Solid Films*, 1998, 331, 239–247.
- [128] ASHWELL G. J., WHITTAM A., J., *Quadratic enhancement of the second-harmonic intensity from alternate-layer Langmuir–Blodgett films of an optically nonlinear dye and poly(t-butyl metacrylate)*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, 337, 1–6.
- [129] KATO K., ABE M., OBATA K., KANEKO F., SHINBO K., KOBAYASHI, S., *Structures and electrical properties of arachidic acid Langmuir–Blodgett films with cyanine dyes prepared by applying bias voltages*, *Thin Solid Films*, 1998, 331, 32–38.
- [130] ASHWELL G. J., ZHOU D., HUANG C.-H., *Z-type Langmuir–Blodgett films of a three-component optically nonlinear dye*, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects*, 1999, 155, 47–50.
- [131] TACHIBANA H., YAMANAKA Y., SAKAI H., ABE M., Matsumoto M., *J-aggregate formation of amphiphilic merocyanine in Langmuir–Blodgett films*, *J. Lumin.*, 2000, 87–89, 800–802.
- [132] ASHWELL G. J., SKJONNEMAND K., ROBERTS M. P. S., ALLEN D. W., LI X., SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIENKOWSKI M., *Surface plasmon resonance and nonlinear optical studies of Langmuir–Blodgett films of a betaine dye*, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects*, 1999, 155 43–46.
- [133] ASHWELL G. J., HARGREAVES R. C., BALDWIN C. E., BAHRA G. S., BROWN C. R., *Improved second-harmonic generation from Langmuir–Blodgett films of hemicyanine dyes*, *Nature*, 1992, 357, 4 June, Letters to Nature.
- [134] DECHER G., KLINKHAMMER F., PETERSON I. R., STEITZ R., *Structural investigations of Langmuir–Blodgett films of 2-docosylamino-5-nitropyridine, a new type of non-centrosymmetric multilayer for use in non-linear optics*, *Thin Solid Films*, 1989, 178, 445–451.

- [135] ASHWELL G. J., *Langmuir–Blodgett films: molecular engineering of non-centrosymmetric structures of second-order nonlinear optical applications*, J. Mater. Chem., 1999, 9, 1991–2003.
- [136] KAURANEN M., VERBIEST T., BOUTTON C., TEERENSTRA M. N., CLAYS K., SCHOUTEN A. J., NOLTE R. J. M., PERSOONS A., *Supramolecular second-order nonlinearity of polymers with orientationally correlated chromophores*, Science, 1995, 270, 966–969.
- [137] ASHWELL G. J., JACKSON P. D., JEFFERIES G., GENTLE I. R., KENNARD C. H. L., *Controlling the structure of transparent Langmuir–Blodgett films for nonlinear optical applications*, J. Mater. Chem., 1996, 6, 137–141.
- [138] ASHWELL G. J., DYER A. N., LOCHUN D., *Orientation of optically nonlinear chromophores at the air–water interface*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1999, 337, 421–424.
- [139] KARTHANUS O., UEDA K., YAMAGISHI A., SHIMOMURA M., *Stilbene-containing amphiphiles in supramolecular assemblies*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995, 92, 117–120.
- [140] BAIGENT D. R., GREENHAM N. C., GRÜNER J., MARKS R. N., FRIEND R. H., MORATTI S. C., HOLMES A. B., *Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers – recent progress*, Synth. Met., 1994, 67, 3–10.
- [141] CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., SWORAKOWSKI J., WILK K. A., *Photoactive amphiphilic 4-(4'-dodecylphenylazo) benzoic acid: A comparison of photochromic activity of molecules in Langmuir–Blodgett Films and insolutions*, NATO Advanced Research Workshop: Electrical and Related Properties of Organic Solids, 1996, June 18–22, Polanica Zdr., Poland, poster 77.
- [142] KUCHARSKI S., JANIK R., MOTSCHMANN H., RADÜGE Ch., *Trans–cis isomerisation of azobenzene amphiphiles containing a sulfonyl group*, New J. Chem. 1999, 23, 765–771.
- [143] MATSUMOTO M., TERRETTAZ S., TACHIBANA H., *Photo-induced structural changes of azobenzene Langmuir–Blodgett films*, Advances in Colloid and Interface Sci., 2000, 87, 147–164.
- [144] DOS SANTOS D. S., Jr., MENDONCA C. R., BALOGH D. T., DHANABALAN A., CAVALLI A., MISOGUTI L., GIACOMETTI J. A., ZILIO S. C., OLIVEIRA O. N., Jr., *Chromophore aggregation hampers photoisomerization in Langmuir–Blodgett films of stearyl ester of Disperse Red-13(DR13St)*, Chem. Phys. Letters., 2000, 317, 1–5.
- [145] KELKER H., HATZ R., *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- [146] BRADOSOVA M., TREGOLD R. H., *Ultra-thin films of smectic liquid crystals on solid substrates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2001, 355, 289–303.
- [147] DOMAGALSKA B.W., WILK K. A., CHYLA A., *Spectroscopic, electrochemical and self-assembling properties of all-E- $\omega$ -(heksyloxyfenyl)heptadeka-2,4,6,8,10,12,14,16-oktaenal*, Referat prezentowany na XLIV Zjeździe PTChem, Katowice, 2001.
- [148] VICKERS A. J., TREGOLD R. H., KHOSHDEL E., HODGE P., GIRLING I., *An investigation of liquid crystal side chain polymeric Langmuir–Blodgett films as optical waveguides*, Thin Solid Films, 1985, 134, 43–48.
- [149] OHMORI S., ITO S., YAMAMOTO M., *Layered structure of Langmuir–Blodgett films measured by interlayer energy transfer*, Macromolecules, 1991, 24, 2377–2384.
- [150] TREGOLD R. H., WINTER C. S., *Langmuir–Blodgett monolayers of preformed polymers*, J. Phys. D, 1982, 15, L55–58.
- [151] NAEGELE D., RINGSDORF H., *Polyreactions in ordered systems: polymerization of octadecyl methacrylate in monolayers at the gas water interface*, J. Polym. Sci.: Polymer chemistry Edn., 1977, 15, 2821–2834.
- [152] COLLINS S. J., MAHESH G. N., RADHAKRISHNAN G., DHATHATHREYAN A., *Effect of spreading solvents on the monolayer of poly(methyl methacrylate)*, Colloids Surfaces A; Physicochem. Eng. Aspects, 1995, 95, 293–297.
- [153] GABRIELLI G., BAGLIONI P., FERRONI E., *Bi- and tri-dimensional solutions of poly(vinyl acetate)*, Colloid Polym. Sci., 1979, 257, 121–127.

- [154] FERONI E., GABRIELLI G., PUGELLI M., *Mixed poly(vinylidene fluoride) –poly(vinyl fluoride) monolayers*, Chim. Ind. (Milan), 1967, 42, 147–150.
- [155] GAINES G. L. Jr., *Monolayers of dimethyl-siloxane-containing block copolymers*, Adv. Chem. Ser., 1975, 144, 338–346.
- [156] WINTER C. S., TREGOLD R. H., VICKERS A. J., KHOSHDEL E., HODGE P., GIRLING I., *Langmuir–Blodgett films from preformed polymers: derivatives of octadec-1-ene-maleic anhydride copolymers*, Thin Solid Films, 134 (1985) 49–55.
- [157] MIYASHITA T., MATSUDA M., Van der AUWERAER M., De SCHRYVER F. C., *Polymer Langmuir–Blodgett films containing photofunctional groups. 4. A photophysical study of copolymers containing a carbazole chromophore in a monolayer and Langmuir–Blodgett multilayers*, Macromolecules, 1994, 27, 513–517.
- [158] I. WATANABE, K. HONG, M. F. RUBNER, *Langmuir–Blodgett manipulation of poly(3-alkylthiophenes)*, Langmuir, 1990, 6, 1164–1172.
- [159] BARTKIEWICZ S., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., JANIK R., KUCHARSKI S., *Deposition, electrical conductivity and response to gases of two-component Langmuir–Blodgett films containing preformed poly(3-n-alkylthiophenes)*, Polish J. Chem., 1994, 68, 1387–1393.
- [160] SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., KUCHARSKI S., *Multicomponent LB films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, Macromol. Symp., 1996, 104, 115–126.
- [161] KUCHARSKI S., JANIK R., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Formation and deposition of Langmuir Films of binary and ternary systems*, Polish J. Chem., 1995, 69, 447–460.
- [162] CHYLA A., KUCHARSKI S., JANIK R., SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., *Two-component Langmuir and Langmuir–Blodgett films containing monomeric and polymeric alkylheteroaromatics: surface plasmon resonance and electrical conductivity*, Thin Solid Films, 1996, 284–285, 496–499.
- [163] FARISS G., LANDO J., RICKET S., *Electron beam resists produced from monomer-polymer Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1983, 99, 305–315.
- [164] SATO M., TANAKA S., KAERIYAMA K., *Soluble conducting polythiophenes*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, 873–874, com. 235.
- [165] LOGSDON P. B., PFLEGER J., PRASAD P. N., *Conductive and optically non-linear polymeric Langmuir–Blodgett films of poly(3-dodecylthiophene)*, Synth. Met., 1988, 26, 369–381.
- [166] PANERO S., PASSERINI S., SCROSATI B., *Conducting polymers: New electrochromic materials for advanced optical devices*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 229, 97–109.
- [167] XUE Q., YANG K., LIU H., CHEN X., JIANZHANG J., ZHANG Q., *Studies of casting and LB films of ferroelectric liquid crystalline polysiloxane*, Mat. Science and Engineering, 1999, 10, 87–90.
- [168] WALTON D. J., HALL C. E., CHYLA A., VINEY I. V. F., MURE J.-M., *Redox characterisation of competitively-doped polypyrroles*, Synth. Met., 1993, 55–57, 1465–1472.
- [169] GIUSEPPI-ELIE A., M. WILSON A., TOUR J. M., BROCKMANN T. W., ZHANG P., ALLARA D. L., *Specific immobilization of electropolymerized polypyrrole thin films onto interdigitated microsensor electrode arrays*, Langmuir, 1995, 11, 1768–1776.
- [170] BERTHET G., BLANC J. P., GERMAIN J. P., LARBI A., MALEYSSON C., ROBERT H., *Electroactive polymers in thin layers: A potential application as a gas sensor*, Synth. Met., 1987, 18, 715–720.
- [171] HANAWA T., KUWABATA S., HASHIMOTO H., YONEYAMA H., *Gas sensitivities of electropolymerized polythiophene films*, Synth. Met., 1989, 30, 173–181.
- [172] LECLERC M., DIAZ F. M., WEGNER G., *Structural analysis of poly(3-alkylthiophenes)*, Macromol. Chem., (1989) 190, 3105–3116.
- [173] MCCULLOUGH R. D., *The chemistry of conducting polythiophenes*, Adv. Mater., 1998, 10, 93–116.
- [174] SOLODUCHO J., ROSZAK S., CHYLA A., TAICHERT K., *Synthetic routes to bis(pyrrolyl) arylenes. Experimental and molecular modeling studies*, New J. Chem., 2001, 25, 1175–1181.
- [175] SWORAKOWSKI J., GONÇALVES D., OLIVEIRA O. N., Jr., FARIA, R. M. *Deposition and electrical conductivity of poly(o-methoxyaniline) Langmuir–Blodgett films*, Chem. Listy, 1995, 90, 52–55.

- [176] GONÇALVES D., BULHÕES L. O. S., MELLO S. V., MATTOSO L. H. C., FARIA R. M., OLIVEIRA O. N., Jr., *Electroactivity in poly(o-alkoxyaniline)Langmuir–Blodgett films*, *Thin Solid Films*, 1994, 243, 544–546.
- [177] MATTOSO L. H. C., MELLO S. V., RIUL A., Jr., OLIVEIRA O. N., Jr., FARIA R. M., *Synthesis and characterization of poly(o-phenetidine) for the fabrication of Langmuir and Langmuir–Blodgett films*, *Thin Solid Films*, 1994, 244, 714–717.
- [178] NICOLAE C. A., FONTANA M. P., LAZZERI M., RUGGERI G., *Langmuir–Blodgett films of a pyrrole derivative polymerized as a monolayer*, *Thin Solid Films*, 1996, 284–285, 170–173.
- [179] YUAN C. W., WU C. R., BAI J. J., YANG W. Y., WEI Y., *Insertion of polypyrrole intomarachidic acid Langmuir–Blodgett films*, *Langmuir*, 1995, 11, 5–7.
- [180] LASCHEWSKY A., RINGSDORF H., *Polymerization of amphiphilic dienes in Langmuir–Blodgett multilayers*, *Macromolecules*, 1988, 21, 1936–1941.
- [181] GABRIELLI G., PUGELLI M., BAGLIONI P., *Orientation and compatibility in monolayers. II. Mixtures of polymers*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 86, 485–500.
- [182] CEMEL A., FORT T., Jr., LANDO J. B., *Polimerization of vinyl stearate multilayers*, *J. Polym. Sci.*, 1972, 10, 2061–2083.
- [183] BOERS A. N., CHANG T. H. P., w. H. Ahmed, W. C. Nixon (red.), *Microcircuit engineering*, p. 1, University Press, Cambridge, 1980.
- [184] PETERSON I. R., RUSSEL G. J., ROBERTS G. G., *A new model for the deposition of  $\omega$ -tricosenoic acid Langmuir–Blodgett films layers*, *Thin Solid Films*, 1983, 109, 371–378.
- [185] KAJZAR F., MESSIER J., *Solid state polymerization and optical properties of diacetylene Langmuir–Blodgett multilayers*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 109–116.
- [186] TIEKE B., GRAF H. J., WEGNER G., NAEGELE D., RINGSDORF H., BANERJIE A., DAY D., LANDO J. B., *Polymerization of mono- and multilater forming diacetylenes*, *Colloid Polym. Sci.*, 1977, 255, 521–531.
- [187] BUBECK C., WEISS K., TIEKE B., *Sensitized photoreaction of diacetylene multilayers*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 103–107.
- [188] WEGNER G., *Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. I. Polymerization of derivatives of 2,4-hexadiyn-1,6-diols in the crystalline state*, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1969, 24, 824–832.
- [189] BAUGHMAN R. H., *Solid state synthesis of large polymer single crystals*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974, 15, 1511–1535.
- [190] H. NAKAHARA, K. FUKUDA, K. SEKI, S. ASADA, H. INOKUCHI, *UV photoelectron spectroscopic study of the photopolymerization of low-chain diacetylene monocarboxylic acid in Langmuir–Blodgett films*, *Chem. Phys.*, 1987, 118, 123–131.
- [191] KANEKO F., DRESSSELHAUS M. S., RUBNER M. F., SHIBATA M., KOBAYASHI S., *Optical properties of Langmuir–Blodgett polydiacetylene films*, *Thin Solid Films*, 1988, 160, 327–332.
- [192] GÖBEL H. D., MÖHWALD H., *Interdependence between crystallization and polymerization in diacetylene monolayers*, *Thin Solid Films*, 1988, 159, 63–72.
- [193] OZAKI M., IKEDA Y., NAGOYA I., *An approach to the preparation of polyacene by LB method*, *Synth. Met.*, 1989, 28, C801–C806.
- [194] TIEKE B., LIESER G., WEISS K., *Parameters influencing polymerisation and structure of long-chain dienyol acids in multilayers*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 95–102.
- [195] OKADA S., PENG S., SPEVAK W., CHARYCH D., *Color and chromism of polydiacetylene vesicles*, *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, 229–239.
- [196] JOHNSON S. J., TILLMANN R. W., SAUL T. A., Liu B. L., KENNEY P. M., DAULTON J. S., H. E. GAUB, RIBI H. O., *Formation of poly(diacetylene) thin films with uniform fluorescence*, *Langmuir*, 1995, 11, 1257–1260.
- [197] GRUNFELD F., PITT C. W., *Diacetylene Langmuir–Blodgett layers for integrated optics*, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 249–255.



- [198] FOX H. W., TAYLOR P., ZISMAN W. A., *Polyorganosiloxanes – surface-active properties*, Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 1401–1405.
- [199] BERNETT M. K., ZISMAN W. A., *Properties of poly[methyl(n-alkyl)siloxane] and poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane] monolayer adsorbed on water*, Macromolecules, 1971, 4, 47–53.
- [200] RETTIG W., NACIRI J., SHSHIDHAR R., DURAN R. S., *Monolayers and Langmuir–Blodgett films of a ferroelectric side-chain polymer and its constituent mesogen*, Macromolecules, 1991, 24, 6539–6541.
- [201] ALEXANDER A. E., *Monolayers of porphyrins and related compounds*, J. Chem. Soc., 1937, 1813–16.
- [202] BELLAMY W. D., GAINES G. L., TWEET A. G., *Preparation and properties of monomolecule films of chlorophyll a and pheophytin a*, J. Chem. Phys., 1963, 39, 2528–2538.
- [203] HORSEY B. E., WHITTEN D. J., *Environmental effects of photochemical reactions: Contrast in the photooxidation behaviour of protoporphyrin IX in solution, monomolecular films, organic monolayer assemblies and micelles*, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 1293–1295.
- [204] MERCER-SMITH J. A., WHITTEN D. G., *Photochemical reactivity of organized assemblies. 15. Photoreactions of metalloporphyrins in supported monolayer assemblies and at assembly solution interfaces. Reductive addition of palladium complexes with surfactant and water-soluble dialkylanilines*, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 6620–6625.
- [205] HOPF F.R., WHITTEN D. G., *Photochemical reactions of organic monolayer assemblies. 5. Photochemical and thermal reactions of reactive intermediates formed by liquid photoejection in Ru-porphyrins*, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 7422–7424.
- [206] VANDEVYVER M., BARRAUD A., RUADEL-TEIXIER P., MILLARD P., GIANOTTI C., *Structure of porphyrin multilayers obtained by the Langmuir–Blodgett technique*, J. Colloid Interface Sci., 1982, 85, 571–585.
- [207] LUK, S. Y. WILLIAMS J. O., *Molecular thin films of porphyrin dimers prepared by the Langmuir–Blodgett (LB) technique*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989, 158–159.
- [208] JONES R., TREGOLD R. H., HODGE P., *Langmuir–Blodgett films of simple esterified porphyrins*, Thin Solid Films, 1983, 99, 25–32.
- [209] LEZNOFF C. C., LEVER A. B. P. (Eds.), *Phthalocyanines*, VCH Publ. Weinheim, 1989
- [210] BRYNDA E., KALVODA L., KOROPECKY I., NEŠPŮREK S., RAKUŠAN J., *Copper tetra-4-*t*-butylphthalocyanine Langmuir–Blodgett films: photoelectrical and structural studies*, Synth. Met., 1990, 37, 327–333.
- [211] SCHWIEGK S., VAHLENKAMP T., XU Y., WEGNER G., *Origin of orientation phenomena observed in layered Langmuir–Blodgett structures of hairy-rod polymers*, Macromol., 1992, 25, 2513–2525.
- [212] CHYLA A., SWORAKOWSKI J., SZCZUREK A., BRYNDA E., NEŠPŮREK S., *Gas sensing device based on phthalocyanine LB Films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 230, 1–6.
- [213] EMELIANOV I. L., KHATKO V. V., *The composite phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films: structural peculiarities and NO-sensitive properties*, Thin Solid Films, 1999, 354, 237–244.
- [214] KU I.-H., LEE Y.-L., CHANG Ch.-H., YANG Y.-M., MAA J.-R., *Influence of transfer promoters on the deposition and wettability characteristics of copper tetra-*tert*-butyl phthalocyanine Langmuir–Blodgett films*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2001, 191, 223–231.
- [215] CHYLA A., LEWANDOWSKA A., SOŁODUCHO J., GÓRECKA-DRZAZGA A., SZABLEWSKI M., *4-*t*-butyl-CuPc-PODT molecular composite material for an effective gas sensor*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insuln., 2001, 8, 559–565.
- [216] VOGEL V., MÖBIUS D., *Local surface potentials and electric dipole moments of lipid monolayers: contributions of the water/lipid and lipid/air interfaces*, J. Coll. Inter. Sci., 1988, 126, 408–420.
- [217] NAKAHARA H., FUKUDA K., KITAHARA K., NISHI H., *Langmuir–Blodgett films of octaalkyl phthalocyanines*, Thin Solid Films, 1989, 178, 361–366.
- [218] ZLATKIN A., YUDIN S., SIMON J., HANACK M., LEHMAN H., *Direct observation of the stacked structure in substituted copper phthalocyanine LB films with STM*, Advanced Materials for Optics and Electronics, 1995, 5, 259–263.

- [219] PALACIN S., *Phthalocyanines in Langmuir and Langmuir–Blodgett films*: J. Colloid Interface Sci., 2000, 87, 165–181.
- [220] OBENG Y. S., J. BARD A., *Langmuir films of C<sub>60</sub> at the air/water interface*, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 6279–6280.
- [221] BACK R., LENNOX R. B., *C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> at the air/water interface*, J. Phys.Chem., 1992, 96, 8149–8152.
- [222] WILLIAMS G., PEARSON C., BRYCE M. R., PETTY M. C., *Langmuir–Blodgett films of C<sub>60</sub>*, Thin Solid Films, 1992, 209, 150–152.
- [223] NAKAMURA T., TACHIBANA H., YUMURA M., MATSUMOTO M., AZUMI R., TANAKA M., KAWABATA Y., *Formation of Langmuir–Blodgett films of fullerene*, Langmuir, 1992, 8, 4–6.
- [224] NAKAMURA T., TACHIBANA H., YUMURA M., MATSUMOTO M., TAKAGI W., *Structure and physical properties of Langmuir–Blodgett films of C<sub>60</sub> with amphiphilic matrix molecules*, Synth. Met., 1993, 55–57, 3131–3136.
- [225] JEHOULET Ch., OBENG Y. S., KIM Y.-T., ZHOU, F. BARD A. J., *Electrochemistry and Langmuir trough studies of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>*, J. Am.Chem. Soc., 1992, 114, 4237–4247.
- [226] WANG P., METZGER R. M., BANDOW S., MARUYAMA Y., *Superconductivity in Langmuir–Blodgett multilayers of C<sub>60</sub> doped with potassium*, J. Phys.Chem., 1993, 97, 2926–2927.
- [227] GORTER E., GREDEL F., *On bimolecular layers of lipids on the chromocyt of the blood*, J. Exp. Med., 1925, 41, 439.
- [228] TIEN H. T., OTTOVA A. L., *The lipid bilayer concept and its experimental realization: from soap bubbles, kitchen sink, to bilayer lipid membranes*, J. Membr. Sci., 2001, 4886, 1–35.
- [229] GREGORIADIS G. (red.), *Liposome technology. Interactions of liposomes with the biological milieu*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1992, t. III.
- [230] PLANT A. L., *Supported lipid bilayer membranes as rugged cell membrane mimics*, Langmuir, 1999, 15, 5128–5135.
- [231] RYLEY S., CHYLA A.T., PETERSON I.R., *An air-stable biomimetic Langmuir–Blodgett bilayer*, Thin Solid Films, 2000, 370, 294–298.
- [232] THOMA M., MÖHWALD H., *Monolayers of didipalmitoylphosphatidylcholine at the oil-water interface*, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp., 1995, 95, 193–200.
- [233] HARKINS W. D., *Physical chemistry of surface films*, Reinhold, New York, 1952.
- [234] KJÆR K., ALS-NIELSEN J., HELM C.A., LAXHUBER L. A., MÖHWALD H., *Ordering in liquid monolayers studied by synchrotron x-ray diffraction and fluorescence microscopy*, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2224–2227.
- [235] ZASADZINSKI J. A., VISWANATHAN R., MADSEN L., GARNAES J., SCHWARTZ D. K., *Langmuir–Blodgett films*, Science, 1994, 263, 1726–1733.
- [236] MENTER J. W., TABOR D., *Effect of temperature on lateral spacing of fatty acids monolayers on metals – electron-diffraction*, Research (London), 1950, 3, 381–382.
- [237] NASELLI C., RABE J.P., RABOLT J.F., SWALEN J. D., *Thermally induced order-disorder transitions in Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1985, 104, 173–178.
- [238] BARRAUD A., RUAUDEL-TEIXIER A., ROSILIO C., *Solid-state chemical reactions in organic monomolecular layers*, Ann. Chim.(Paris), 1975, 10, 195–200.
- [239] RABE J. P., NOVOTNY V., SWALEN J. D., RABOLT J.F., *Structure and dynamics in a Langmuir–Blodgett films at elevated temperatures*, Thin Solid Films, 1988, 159, 359–367.
- [240] CHO Y., KOBAYASHI M., TADOKORO H., *Raman band profiles and mobility of polymethylene chains*, J. Chem. Phys., 1986, 84, 4636–4642.
- [241] RIEGLER J. E., *Thermal behaviour of Langmuir–Blodgett films. I. Electron diffraction studies on monolayers of cadmium stearate, arachidate and behenate*, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6475–6480.
- [242] HAUTMAN J., KLEIN M. L., *Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains*, J. Chem. Phys., 1989, 91, 4994–5001.
- [243] CLAESSENS P., M., BERG J., M., *The stability of carboxylic acid Langmuir–Blodgett films as studied by the surface force technique*, Thin Solid Films, 1987, 176, 157–164.

- [244] JONES J. P., WEBBY G. M., *Thermal desorption of Langmuir–Blodgett layers*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1987, 20, 226–231.
- [245] LAXHUBER L. A., MÖWALD H., *Analysis of multilayer thermodesorption spectra*, Surf. Sci., 1987, 186, 1–14.
- [246] LAXHUBER L. A., MÖWALD H., *Thermodesorption spectroscopy of Langmuir–Blodgett layers*, Langmuir, 1987, 3, 837–845.
- [247] ULMAN A., *An introduction to ultrathin organic film: from Langmuir–Blodgett to self assembly*, Academic Press, Inc., Boston, 1991.
- [248] HARKINS W. D., COPELAND L. E., *A superliquid in two dimensions and a first-order change in a condensed monolayer. I. Energy, compressibility and order of phase transformations*, J. Chem. Phys., 1942, 10, 272–286.
- [249] UNKGAR G., *Structure of rotator phases in n-alkanes*, J. Phys. Chem., 1983, 87, 689–695.
- [250] RIVIERE S., HENON S., MEUNIER J., SCHWARTZ D. K., TSAO M. W., KNOBLER C. M., *Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and polarized fluorescence microscope study*, J. Chem. Phys., 1994, 101, 10045–10051.
- [251] LUTY T., ECKHARDT C. E., *Phase transitions in quasi-two-dimensional molecular solids. A microscopic theory of tilt and structural instabilities in Langmuir monolayers*, J. Phys. Chem., 1995, 99, 8872–8887.
- [252] LIN B., SHIH M. C., BOHANON T. M., ICE G. E., DUTTA P., *Phase diagram of a lipid monolayers on the surface of water*, Phys. Rev. Lett., 1990 65 191–194.
- [253] ULMAN A., EILERS J. E., TILLMAN N., *Packing and molecular orientation of alkanethiol monolayer on gold surfaces*, Langmuir, 1989, 5, 1147–1152.
- [254] FROMHERZ P., OELSCHLÄGEL U., WILKE W., *Medium X-ray scattering of Langmuir–Blodgett films of cadmium salts of fatty acids*, Thin Solid Films, 1988, 159, 421–427.
- [255] NICKLOW R. M., POMERANTZ M., SEGMÜLLER A., *Neutron diffraction from small numbers of Langmuir–Blodgett monolayers of manganese stearate*, Phys. Rev. B, 1981, 23, 1081–1087.
- [256] DAY D., LANDO J. B., *Electron diffraction studies of multilayers of vinyl stearate*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, 16, 1431–1434.
- [257] RUSSEL G. J., PETTY M. C., PETERSON I. R., ROBERTS G. G., LLOYD J. P., KAN K.K., *A RHEED study of cadmium stearate Langmuir–Blodgett films*, J. Mater. Sci., 1984, 3, 25–28.
- [258] HAVINGA E., DE WAEL J., *Untersuchung Monomolekularer Filme mit Hilfe von Elektronenstrahlen*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1937, 59, 375–381.
- [259] ZINGSHEIM H. P., *STEM as a tool in the construction of two-dimensional molecular assemblies*, Scanning Electron Microsc., 1977, 1, 357–364.
- [260] BONNEROT A., CHOLLET P. A., FRISBY H., HOCLET M., *Infrared and electron diffraction studies of transient stages in very thin Langmuir–Blodgett films*, Chem. Phys., 1985, 97, 365–377.
- [261] PETERSON I. R., RUSSEL G. J., *The deposition and structure of LB films of long-chain acids*, Thin Solid Films, 1985, 134, 143–152.
- [262] FUKUDA K., SHIBASAKI Y., NAKAHARA H., *Effects of molecular arrangement on polymerization reaction in Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1983, 99, 87–94.
- [263] CHOLLET P. A., *Determination by infrared absorption of the orientation of molecules in monomolecular layers*, Thin Solid Films, 1978, 52, 343–360.
- [264] TAKENAKA T., NOGAMI K., GOTOH H., GOTOH R., *Studies on build-up films by means of the polarized infrared ATR spectrum. I. Build-up films of stearic acid*, J. Colloid Interface Sci., 1971, 35, 395–402.
- [265] RABE J. P., SWALEN J. D., OUTKA D. A., STÖHR J., *Near-edge X-ray absorption fine structure studies of oriented molecular chains in polyethylene and Langmuir–Blodgett monolayers on silicon (111)*, Thin Solid Films, 1988, 159, 275–283.
- [266] RABE J. P., RABOLT J. F., BROWN C. A., SWALEN J. D., *Polymerization of two unsaturated fatty acid esters in Langmuir–Blodgett film as studied by IR spectroscopy*, Thin Solid Films, 1985, 133, 153–159.

- [267] DIERKER S. B., MURRAY C. A., LEGRANGE J. D., SCHLOTTER N. E., *Characterization of order in Langmuir–Blodgett monolayers by unenhanced Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Lett., 1987, 137, 453–457.
- [268] ZIMBA C. G., HALLMARK V. M., RABOLT J. F., SWALLEN J. D., *Fourier transform Raman spectroscopy on thin films*, Thin Solid Films, 1988, 160, 311–316.
- [269] KNOLL W., PHILPOTT M. R., GOLDEN W. G., *Surface infrared and surface enhanced Raman vibrational spectra of monolayer assemblies in contact with rough metal surfaces*, J. Chem. Phys., 1982, 77, 219–225.
- [270] VEALE G., GIRLING I. R., PETERSON I. R., *A comparison of deposition speed, epitaxy and crystallinity in Langmuir–Blodgett films of fatty acids*, Thin Solid Films, 1985, 127, 293–303.
- [271] BIRD G. R., DEBUCH G., MÖBIUS D., *Preparation of the totally ordered monolayer of a chromophore by rapid epitaxial attachment*, J. Phys.Chem., 1977, 81, 2657–2663.
- [272] STAROMLYNSKA J., SAUNDERS F. C., SMITH G. W., *A technique for the characterization of Langmuir–Blodgett films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, 109, 233–243.
- [273] PITT C. W., WALPITA L. M., *Lightguiding in Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1980, 68, 101–127.
- [274] MÖBIUS D., MILLER R. (red.), *Organized monolayers and assemblies: structure, processes and function*, Elsevier, Amsterdam, 2002 (Studies in interface science, Vol.16).
- [275] ADAMSON P., *Differential reflection spectroscopy of surface layers on thick transparent substrates with normally incident light*, Opt. Spectrosk., 1996, 80, 459–468.
- [276] ABELES F., *Recherches sur la propagation des ondes electromagnetiques sinusoidales dans les milieux stratifies. Application aux couches minces*, Ann. Phys (Paris), 1950, 5, 596–640.
- [277] LAXHUBER L. A., ROTHENHÄUSLER B., SCHNEIDER G., MÖHWALD H., *Thermodesorption of ultra-thin organic films studied by reflection*, Appl. Phys. A, 1986, 39, 173–181.
- [278] RAETHER H., *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [279] SCHULZE G. E. R., *Fizyka metali*, PWN, Warszawa, 1982.
- [280] OTTO A., *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*, Z. Physik, 1968, 216, 398–410.
- [281] KRETSCHMANN E., *Determination of the optical constants of thin films by constant transmission curves*, Z. Physik, 1969, 221, 346–356.

## 5. Niektóre zastosowania warstw LB w elektronice molekularnej

Wytworzenie warstw molekularnej grubości stwarza perspektywę wielu zastosowań pod względem określenia właściwości fizycznych zarówno pojedynczych cząsteczek, jak i układów molekularnych. Uporządkowanie cząsteczek w monowarstwach stanowi jeszcze większe wyzwanie dla nauki, ponieważ ogromna liczba zjawisk zachodzących w naturze zależy, przynajmniej w jakimś stopniu, od wzajemnej orientacji cząsteczek. Cząsteczki w monowarstwach mogą czasem zachowywać się w sposób, który jest zabroniony lub niemożliwy w układach trójwymiarowych. Już na początku lat 40. XX w. K. Blodgett opublikowała szereg prac, w których zaproponowała zastosowanie warstw LB jako submikronowych, schodkowych wzorców grubości [1] czy antyrefleksyjnych pokryć soczewek w układach optycznych [2, 3]. Jednakże propozycje te nie spotkały się z większym zainteresowaniem, prawdopodobnie ze względu na niewielką trwałość otrzymywanych wtedy warstw. Przez następne 30 lat warstwy Langmuira–Blodgett były traktowane jak ciekawostka naukowa, która zainicjowała kilka prac dotyczących ich struktury [4] i właściwości fizycznych [5]. Nawet w doskonałej i aktualnej do dziś książce Gainesa z 1966 roku [6] zastosowaniu warstw LB poświęcono ostatni, 12-stronicowy rozdział.

Zainteresowanie warstwami LB rozpoczęły badania Kuhna i jego współpracowników na początku lat 70. [7, 8]. Nie jest to prawdopodobnie zbieg okoliczności, że na te właśnie lata przypada także rewolucja technologiczna w elektronice i gwałtowny rozwój mikroelektroniki. Oczywiście jest, że granicznym celem miniaturyzacji jest wytworzenie układów o rozmiarach cząsteczek, a przykład układów biologicznych świadczy, że zorganizowane struktury cząsteczek organicznych wykonują pożyteczne i skoordynowane zadania. Prace Kuhna pokazały, że po pierwsze, w odpowiednich warunkach pojedyncze monowarstwy otrzymywane techniką LB mogą być niemal doskonale jednorodne i trwałe, tzn. że amfilowe cząsteczki w takiej warstwie zachowują swoje względne położenia przez dłuższy czas. W tym samym czasie pokazano także, że przeniesienie wzbudzenia między dwoma różnymi obiektami molekularnymi może być precyzyjnie regulowane przez zmianę odległości między nimi z subnanometrową dokładnością [9]. Chociaż dotychczas w każdym konkretnym układzie LB odległości między warstwami są ustalane „raz i na zawsze” w trakcie osadzania warstw i nie można nimi manipulować *post factum*, prace te zapoczątkowały konkretne badania

funkcjonalnych układów w skali molekularnej [10, 11]. I choć postęp w tej dziedzinie nie jest zbyt szybki, obecnie proponuje się zastosowanie warstw LB w konwencjonalnych urządzeniach mikroelektronicznych w celu zwiększenia sprawności ich działania, zwłaszcza w takich urządzeniach, jak czujniki chemiczne, przetworniki czy urządzenia optyczne. W niektórych z tych propozycji warstwy LB mają stanowić jedynie pasywną warstwę dystansową o precyzyjnie określonej, bardzo małej grubości, np. jako izolująca bramka w tranzystorze polowym lub miniaturowych mikrofonach [12]. W innych zaś, o czym była mowa we wstępie, warstwy LB jako specyficzne ugrupowania cząsteczek mogą być wykorzystywane do wytwarzania lub przetwarzania sygnałów [13, 14] bądź też mogą znaleźć zastosowanie jako modele błon biologicznych [15].

### 5.1. Warstwy LB w urządzeniach piezo- i piroelektrycznych

Powszechnie uznawaną cechą charakterystyczną materiałów molekularnych jest fakt zachowania w fazach skondensowanych wielu cech indywidualnych molekuł. Ponieważ wiele cząsteczek organicznych charakteryzuje się bardzo dużymi współczynnikami nieliniowymi, umieszczenie ich w niecentrosymetrycznych warstwach LB typu X i Z umożliwia wykorzystanie tych cech do budowy urządzeń zarówno piezo-, jak i piroelektrycznych. Pewną niedogodność może stwarzać skłonność tych warstw do spontanicznej relaksacji do centrosymetrycznej formy Y (por. rozdz. 4). Na szczęście nie przekreśla to możliwości užitkowych takich warstw, ponieważ w praktyce dość często wystarcza, gdy nieliniowe właściwości układu są przejawiane już w skali mikro.

W 1947 roku odkryto, że polikrystaliczny tytanian baru ( $\text{BaTiO}_3$ ), spolaryzowany w zewnętrznym polu elektrycznym, staje się piezoelektrykiem<sup>19</sup>. Od tego czasu zastosowanie ceramiki piezoelektrycznej stało się powszechne (zapalniczki, mikrofony itp.). W wielu gałęziach przemysłu elektronicznego są wykorzystywane polimerowe folie piezoelektryczne, zwłaszcza folie oparte na poli(fluorku winylidenu) ( $\text{PVF}_2$  lub  $\text{PVDF}$ ). Od czasu odkrycia jego właściwości piezoelektrycznych [16] ten semipolikrystaliczny materiał znalazł powszechne zastosowanie w charakterze membran w czułych mikrofonach, sonarach lub tensometrach. Aby uzyskać odpowiednią czułość, należy używać membran jak najcieńszych, a ich grubość nie powinna przekraczać 1  $\mu\text{m}$ . Stwarza to ogromne pole zastosowania niecentrosymetrycznych, piezoelektrycznych warstw LB. Spolaryzowane układy  $\pi$ -elektronowe przyłączane do szkieletu polimerowego, podobnie jak odpowiednio zaprojektowane cząsteczki amfifilo-

---

<sup>19</sup>Jak wiadomo, brak środka inwersji w komórce elementarnej jest warunkiem koniecznym do tego, aby kryształ był piezoelektryczny, tj. aby  $\Delta P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk}$ , gdzie  $\Delta P_i$  oznacza zmianę polaryzacji spontanicznej,  $\varepsilon_{jk}$  – naprężenie, a  $e_{ijk}$  jest współczynnikiem piezoelektrycznym. Spośród 32 znanych krystalograficznych klas symetrii 20 jest niecentrosymetryczna, co oznacza, że kryształy do nich należące mogą być piezoelektrykami.

we, mogą na przykład odtwarzać niektóre cechy PVF<sub>2</sub>. Jako przykład może tu posłużyć cząsteczka 4-nitro-4'-N-oktadecylobenzenu, której warstwy LB typu X, otrzymane techniką Langmuira-Schaeffera, wykazują obiecujące właściwości piezoelektryczne [17]. Zginanie podłoża, na które naniesiono warstwę, w kontrolowany mikrometryczny sposób wykazało, że polaryzacja  $P$  zmienia się liniowo z wprowadzonym naprężeniem, a wartość współczynnika piezoelektrycznego stanowi około 10% jego wartości dla PVDF.

Innym urządzeniem piezoelektrycznym, w którym znalazły zastosowanie warstwy LB, jest grawimetr, czyli urządzenie do pomiaru bardzo małych zmian masy [18]. W najprostszej formie rolę tę może odgrywać mały, płaskorównoległy kondensator, w którym piezoelektryczne wypełnienie ma oś polaryzacji spontanicznej prostopadłą do okładek, a jedna z okładek jest pokryta z zewnątrz warstwą LB. Częstota rezonansowa takiego urządzenia zależy od jego całkowitej masy i nawet małe zmiany masy będą ją zmieniać; względna zmiana częstości będzie proporcjonalna do połowy względnej zmiany masy:

$$\frac{\delta f_R}{f_R} = -\frac{\delta M}{2M} = -\frac{\delta m}{2M_{GP}} \left( 1 - \frac{m + \delta m}{M_{GP}} \right) \quad (5.1)$$

$M = M_{GP} + m + \delta m$  jest całkowitą masą grawimetru, na którą składają się:  $M_{GP}$  – masa elementu piezoelektrycznego grawimetru,  $m$  – masa aktywnej chemicznie warstwy LB a  $\delta m$  masą analitu zaadsorbowanego na warstwie. Dzięki małej masie, biernej pod względem właściwości piezoelektrycznych monowarstwy LB, drugi wyraz w nawiasie równania (5.1)  $(m + \delta m)/M_{GP} \ll 1$  i względna zmiana częstości staje się funkcją jedynie zmiany masy analitu:

$$\frac{\delta f_R}{f_R} = -\frac{\delta m}{2M_{GP}} \quad (5.2)$$

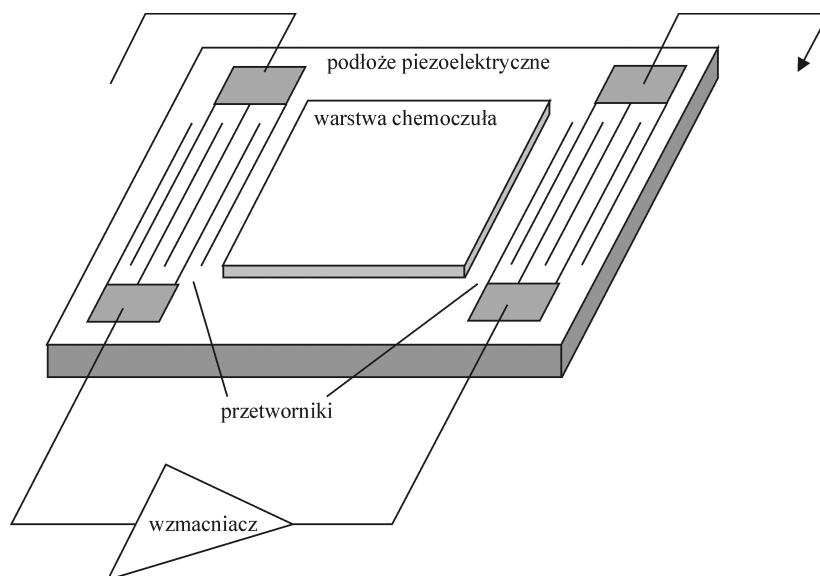
Oceniając czułość tej metody, założwszy, że masa elementu piezoelektrycznego grawimetru wynosi około 10 mg, a dokładnie mierzalna zmiana częstości – 1 Hz, można oszacować, że dla małych cząsteczek analitu o masie molowej ok. 50 g/mol,  $\delta m$  odpowiada gęstości powierzchniowej cząsteczek ok.  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , czyli około 10% monowarstwy takich cząsteczek. Wydaje się, że najbardziej obiecującego zastosowania urządzeń piezoelektrycznych tego typu można się spodziewać w dziedzinie czujników biologicznych, gdyż dzięki dużej masie cząsteczkowej biomolekuł nawet niewielka ich liczba wywoła mierzalną zmianę częstości, a także w dziedzinie czujników gazowych (por. p. 5.7). Oczywiście gazy adsorbowane na warstwie LB powinny w sposób odwracalny dać się usunąć z powierzchni, aby czujnik mógł być użyty ponownie. Niestety, czujniki piezoelektryczne tego typu są prawie całkowicie nioselektywne, chociaż można wyobrazić sobie specyficzne pokrycia, oddziałujące selektywnie z pewnymi tylko gazami lub chociażby rodzajami gazów. Za przykład może tu posłużyć selektywna i odwracalna adsorpcja kwaśnych gazów, takich jak dwutlenek siarki lub azotu, na warstwie amin trzeciorzędowych:



Podobnie selektywna i odwracalna jest adsorpcja amoniaku lub chlorowodoru pirydoksyny (witamina B<sub>6</sub>) na warstwach kwasu askorbinowego (witamina C), chociaż inne gazy o charakterze zasadowym mogą zaburzać selektywność czujnika.

Prawie 100-procentową selektywność można osiągnąć, gdy czujnik piezoelektryczny działa na zasadzie bioczujnika [19], tj. gdy w warstwie LB pokrywającej jedną z okładek kondensatora umieścimy (immobilizujemy) wysokoselektywny enzym, np. oksydazę glukozy (GOD) do wykrywania stężenia cukru we krwi lub dehydrogenazę aldehydu (NAD<sup>+</sup>) w czujnikach formaldehydu. Znacznego wzrostu zainteresowania doczekała się odmiana grawimetru, zwana *mikrowagą kwarcową* (QCM, ang. *Quartz Crystal Microbalance*). Elementem piezoelektrycznym jest tu kryształ kwarcu grubości ok. 100 μm, wycięty w kierunku AT. Ma on zazwyczaj okrągły kształt i próżniowo naporowuje się na obie jego powierzchnie okrągłe elektrody aluminiowe, srebrne lub złote. Powstały kondensator pokrywa się jedno- lub dwustronnie techniką Langmuira–Schaeffera lub LB układem odpowiednich monowarstw. Za pomocą typowego elementu kwarcowego o powierzchni ok. 100 mm<sup>2</sup> i powierzchni elektrod 20–40 mm<sup>2</sup> oraz częstości rezonansowej 9–10 MHz osiąga się czułość detekcji w granicach 0,01 – 0,02 ng/mm<sup>2</sup> [20–22].

Bardziej wyrafinowany, akustoelektryczny, mikrograwimetryczny czujnik stanowi struktura SAW (ang. *Surface Acoustic Waves*). Urządzenia tego typu znajdują zastosowanie w dziedzinie obróbki sygnałów jako filtry lub linie opóźniające [23] albo jako czujniki gazowe bądź chemiczne (elektrochemiczne) o dużej czułości [24].



Rys. 5.1. Linia opóźniająca, działająca na bazie akustycznych fal powierzchniowych (SAW). Obszar międzyelektrodowy jest pokryty warstwą substancji aktywnej (chemoczułej)



Struktura SAW pokazana na rys. 5.1 jest utworzona przez fotolitograficzne naniesienie na dwóch brzegach monokrystalicznej (piezoelektrycznej) płytki z kwarcu lub niobanu litu dwóch zespołów złotych elektrod grzebieniowych. Przyłożenie do jednego zespołu elektrod napięcia o częstotliwości radiowej powoduje, że naprężenia mechaniczne powstałe w kryształach rozchodzą się w postaci akustycznej fali powierzchniowej. Drugi zespół elektrod działa jako odbiornik i dokonuje zamiany energii akustycznej na elektryczną. Specjalistyczne (kosmiczne lub militarne) zastosowanie takiego urządzenia jako linii opóźniającej czy filtra wąskopasmowego bardzo zależy od jednorodności piezokrystalicznego podłoża i precyzji wykonania obu zespołów elektrod. Ze względu na wysoką cenę monokryształów niobanu litu nieprecyzyjnie wykonane urządzenia SAW nie są wykorzystywane, lecz poddaje się je procesowi korekcji ich charakterystyki propagacyjnej. W tym celu na odpowiednie miejsca kryształu techniką LB nanosi się pasy materiału korekcyjnego znanej grubości, zmieniającego fazę lub częstość urządzenia o żądaną wartość [25].

Akustyczna fala powierzchniowa wnika do kryształu na głębokość rzędu jednej długości fali, a zatem każde medium, unieruchomione na powierzchni kryształu między zespołami elektrod, będzie miało wpływ na transmisję fali powierzchniowej. Stwarza to bardzo duże możliwości zastosowania aktywnych pokryć międzyelektrodowych i użycia urządzeń SAW jako czujników różnego typu [24]. Jeśli celem działań jest budowa sieci (neuronowej) czujników, czyli tzw. sztucznego nosa, reagującego w sposób specyficzny dla każdego analitu, użycie różnorodnych materiałów na pokrycia międzyelektrodowe staje się sprawą zasadniczą [26]. Szczególnie przydatne do tego celu są warstwy LB ze względu na ich ściśle określoną grubość, a zatem i masę oraz ze względu na użycie do ich wytworzenia bądź immobilizacji w ich strukturze cząsteczek o specyficznych właściwościach.

Zjawisko piroelektryczności jest powszechnie wykorzystywane do pomiaru promieniowania cieplnego (IR).

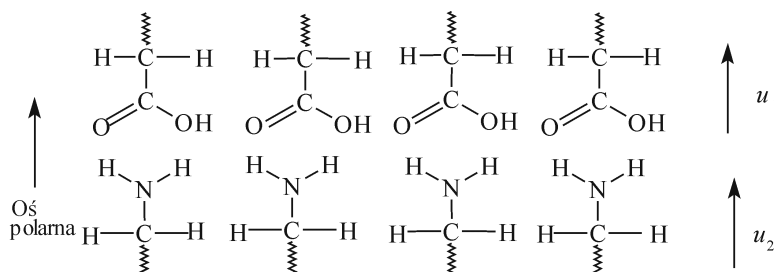
Aktywność piroelektryczną materiału charakteryzuje zazwyczaj współczynnik piroelektryczny  $\Gamma$ , będący miarą zmiany polaryzacji spontanicznej ze zmianą temperatury:

$$\Delta P = \Gamma \Delta T \quad (5.3)$$

gdzie  $\Delta P$  jest zmianą polaryzacji spontanicznej.

Aby materiał przejawiał właściwości piroelektryczne, jego struktura powinna być polarna. Metoda LB oferuje dobrze ugruntowaną technikę sporządzania struktur niecentrosymetrycznych. Oczywiście, podobnie jak i w przypadku warstw piezoelektrycznych konieczne są tu, zwłaszcza w układach jednoskładnikowych, struktury typu X i Z [27]. Możliwe jest jednak także otrzymanie niecentrosymetrycznej struktury w warstwach LB typu Y utworzonych z różnych cząsteczek pod warunkiem, że momenty dipolowe cząsteczek w sąsiednich warstwach nie będą się znosić. Naniesienie na hydrofilowe podłoże warstw kwasu i aminy alifatycznej (w rozmaitych kombinacjach) spełnia ten warunek (rys. 5.2), a spektroskopowe badania w zakresie IR potwierdzają, że między sąsiednimi warstwami istnieją silne wiązania jonowe, wywołane

ne przeniesieniem protonu od kwasu do aminy [28]. I tu także materiały organiczne mają pewną przewagę nad nieorganicznymi (np. tellurkiem kadmowo-rtęciowym) ze względu na większą czułość spektralną oraz wydajne działanie w temperaturze pokojowej.



Rys. 5.2. Zasada konstrukcji warstwy piroelektrycznej. Przeciwnie skierowane względem hydrofilowej główki momenty dipolowe cząsteczek kwasu i aminy alifatycznej dodają się, gdy monowarstwy tworzą strukturę typu Y

Współczynnik piroelektryczny  $\Gamma$  bardzo łatwo można wyznaczyć metodą statyczną [29, 30], polegającą na pomiarze prądu piroelektrycznego  $i$  płynącego w materiale piroelektrycznym o powierzchni  $A$ , zamontowanym (naniesionym) na doskonale czarnej podłożu na skutek ogrzewania lub chłodzenia go ze stałą szybkością:

$$i = \Gamma A \frac{dT}{dt} \quad (5.4)$$

Z badań wielu autorów wynika, że dla wielu układów kwas–amina współczynnik piroelektryczny wynosi ok.  $3 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  i prawie nie zależy od liczby warstw w strukturze LB. Efekt piroelektryczny został także wykryty w naprzemiennie ułożonych warstwach LB cyklicznego polisiloksanu podstawionego kwasem undekanowym i monomerycznej eikozyloaminy. Największą aktywność wykazywały struktury pięciowarstwowe, jednak wartość współczynnika piroelektrycznego dla tej struktury była kilkakrotnie mniejsza niż dla układów kwas–amina i wynosiła  $0,5 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  [31].

Obszerny przegląd możliwości zastosowania warstw LB w urządzeniach piezoelektrycznych można znaleźć w pracy Biddle'a i Rickerta [32].

## 5.2. Warstwy LB w nieliniowych urządzeniach optycznych

Zastosowanie materiałów organicznych, zarówno molekularnych, jak i polimerowych w dziedzinie optoelektroniki ma przed sobą znakomite perspektywy, zwłaszcza ze względu na łatwość produkcji i obróbki tych materiałów oraz właściwości optyczne niewiele gorsze w porównaniu z materiałami nieorganicznymi.

Optyka nieliniowa (NLO, ang. *Nonlinear Optics*) obejmuje oddziaływania fal świetlnych z ośrodkiem dielektrycznym, w których jest wytwarzana fala elektromagnetyczna o innej długości lub fazie niż fala padająca. Szczegółowy opis podstaw fizycznych i modeli matematycznych takich zjawisk można znaleźć w wielu doskonałych podręcznikach optyki nieliniowej [33, 34]. W tym rozdziale zostaną omówione jedynie zagadnienia ułatwiające zrozumienie nieliniowych zjawisk optycznych w cienkich warstwach organicznych.

Zmienne pole elektryczne fali świetlnej  $E$  indukuje w ośrodku dielektrycznym zmienną polaryzację  $P$ . Polaryzacja ośrodka liniowego jest wprost proporcjonalna do natężenia tego pola:

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (5.5)$$

gdzie  $\varepsilon_0$  oznacza przenikalność elektryczną próżni, a  $\chi$  podatność optyczną ośrodka, która jest związana ze współczynnikiem załamania światła relacją:

$$n^2 = 1 + \chi$$

Ośrodek dielektryczny, w którym zależność (5.5) nie jest spełniona, nazywamy ośrodkiem o nieliniowych właściwościach optycznych (NLO) lub w skrócie ośrodkiem nieliniowym. Do opisu polaryzacji indukowanej w takim ośrodku używa się zazwyczaj szeregu potęgowego pola  $E$ :

$$P = \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \} \quad (5.6)$$

$\chi^{(1)}$  jest nazywana podatnością liniową, a  $\chi^{(2)}$  i  $\chi^{(3)}$  – podatnością optyczną drugiego i trzeciego rzędu. Podatność  $\chi^{(2)}$  jest odpowiedzialna za efekty nieliniowe, takie jak podwajanie częstości (SHG, ang. *Second Harmonic Generation*) lub liniowy efekt elektrooptyczny (efekt Pockelsa). Podatność  $\chi^{(3)}$  jest odpowiedzialna za potrajanie częstości oraz kwadratowy efekt elektrooptyczny (efekt Kerra). Podatność optyczna drugiego rzędu  $\chi^{(2)}$  jest wielkością makroskopową. Pole elektryczne, działając na pojedynczą cząsteczkę, polaryzuje ją przez wpływ na jej moment dipolowy  $\mu$ , którego zależność od pola  $E$  wyraża się przez polaryzowalność  $\alpha$  i polaryzowalność wyższych rzędów (hiperpolaryzowalności)  $\beta$ ,  $\gamma$  itd.:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (5.7)$$

gdzie  $\mu_0$  jest stałą.

Aby pokazać, jak te dodatkowe, nieliniowe składniki wyrażenia (5.6) opisują efekty fizyczne, możemy rozważyć falę świetlną, o częstości  $\omega = 2\pi c/\lambda$ . Wektor natężenia pola elektrycznego zmienia się w czasie sinusoidalnie ( $E = E_0 \sin(\omega t)$ ). Po podstawie-

niu do równania (5.6) i wzięciu pod uwagę np. składnika drugiego rzędu otrzymamy wyrażenie:

$$\frac{P}{\epsilon_0} = \chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(\omega t) \quad (5.8)$$

lub, posługując się tożsamością trygonometryczną:

$$\sin^2(\omega t) = \frac{1}{2} [1 - \cos 2(\omega t)]$$

wyrażenie:

$$\frac{P}{\epsilon_0} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \quad (5.9)$$

W tym przypadku indukowana polaryzacja, a zatem także reemitowana fala świetlna, ma składową o częstości dwukrotnie większej niż fala padająca, co oznacza że nastąpiła generacja drugiej harmonicznej. Może ona służyć za przykład zjawiska mieszania dwóch fal, w którym dwa fotony o częstości  $\hbar\omega$  wytwarzają foton wyjściowy o częstości  $2\hbar\omega$ . Podobne rozumowanie przeprowadzone dla składnika trzeciego rzędu w równaniu (5.6) doprowadziłoby do uzyskania dodatkowych składników o częstościach  $\omega$  i  $3\omega$ , wynikających z oddziaływania trzech fotonów padających.

Nieliniowe właściwości optyczne materiałów organicznych są przedmiotem zainteresowania ze względu na fakt, że zarówno hiperpolaryzowalność  $\beta$ , jak i podatność drugiego rzędu są dla wielu spośród nich większe niż w odpowiednich materiałach nieorganicznych [35].

Szczególnie interesujące ze względu na zastosowanie w optyce nieliniowej są tzw. jony obojnacze (*zwitterjony*), w których między częścią donorową a częścią akceptorową, związaną z nią poprzez układ wiązań sprzężonych, dochodzi do całkowitego przeniesienia ładunku. Jednakże takie dipolowe cząsteczki przejawiają tendencję do samorzutnego przyjmowania w układach molekularnych uporządkowania centrosymetrycznego, a układy, w których można obserwować np. SHG lub inne efekty nieliniowe parzystego rzędu, muszą być niecentrosymetryczne. Ten samorzutny proces relaksacji można ograniczyć na kilka sposobów. Po pierwsze można wykorzystać cząsteczki o budowie chiralnej [36] do tworzenia układów niecentrosymetrycznych albo przez polaryzację w zewnętrznym polu elektrycznym (*poling*) w temperaturze niższej od temperatury przejścia szklanego polimeru można cząsteczki uporządkować niecentrosymetrycznie [37]. Depozycja warstw LB, zwłaszcza warstw typu X i Z, bywa także wykorzystywana do tego celu [38]. W większości przypadków do wytwarzania układów o właściwościach nieliniowych wykorzystuje się cząsteczki barwników merocyjaninowych lub betain. Wiele spośród najbardziej obiecujących cząsteczek w kwaśnym środowisku łatwo ulega protonacji części donorowej, co oznacza, że mogą być one również wykorzystane jako wskaźniki pH środowiska [39].

Interesujące badania, uzupełnione badaniami rezonansu plazmonów powierzchniowych SPR (por. rozdział 4), zostały przeprowadzone przy współudziale autora na warstwach LB 4-(*N*-heksadecylopirydyno-4-ilo metylidenoamino)-2,6-dichlorofenolanu [40]. Podobnie jak i inne betainy barwnik ten może ulegać protonacji na powietrzu lub pod wpływem kwasu, zmieniając przy tym barwę z purpurowej ( $\lambda_{\max} = 510$  nm) na żółtą ( $\lambda_{\max} = 375$  nm); proces ten jest w pełni odwracalny (np. pod wpływem  $\text{NH}_3$ ). Monowarstwy barwnika w formie niesprotonowanej wykazują sygnał SHG, a obliczona podatność drugorzędowa wynosi  $20 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ , gdy długości fali  $\lambda = 1064$  nm. W miarę protonacji sygnał SHG zmniejsza się do zera. Niektóre protonowane warstwy wykazują jednak pewien szczytkowy sygnał SHG, co prawdopodobnie wynika z niekompletnej konwersji betainy w sól. Badania SPR prowadzono na warstwach LB betainy naniesionych na płytki szklane pokryte warstwą srebra, w konfiguracji Kretschmanna dla geometrii ATR (por. rozdział 4).

Zastosowanie procedury analitycznego dopasowania krzywej pomiarowej umożliwiło obliczenie grubości warstwy ( $l = 2,41$  nm), składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon' = 1,75$ ) oraz jej składowej urojonej ( $\epsilon'' = 0,08$ ). Ta ostatnia zgadza się doskonale z wartością otrzymaną z pomiarów absorpcji dla długości fali wzbudzenia  $\lambda = 632,8$  nm. Stosunek grubości warstwy do promienia van der Waalsa, tj.  $2,41:3,4 = 0,71$  wskazuje, że cząsteczki w warstwie są odchylone o ok.  $45^\circ$  od normalnej do warstwy. To z kolei dobrze się zgadza z kątem nachylenia cząsteczek obliczonym na podstawie anomalii występującej na izoterme sprężania pod ciśnieniem  $19 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , gdy pole na cząsteczkę wynosi  $A = 40 \text{ \AA}^2$ . Badania pokazały, że dzięki dość krótkim czasom zarówno deprotonacji warstwy barwnika (ok. 30 s) za pomocą amoniaku (40 ppm), jak i protonacji w strumieniu powietrza (ok. 70 s) betainy tego typu można zastosować jako czujniki chemiczne.

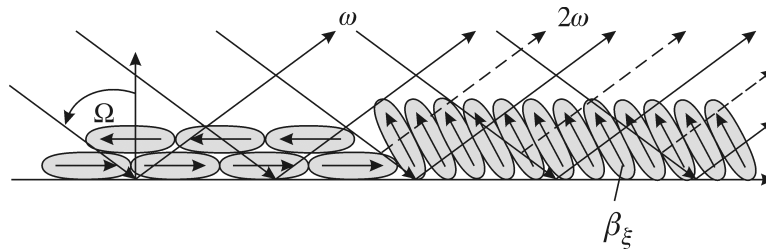
Nieliniowe optycznie cząsteczki barwników mogą służyć także jako boczne podstawniki w sztywnych łańcuchach polimerowych i w takiej postaci mogą być osadzone jako warstwy LB. Każda taka cząsteczka barwnika wnosi swój indywidualny wkład w nieliniową odpowiedź struktury polimerowej. Mierząc rozpraszanie Rayleigha, Kauranen i in. stwierdzili, że hiperpolaryzowalność  $\beta$  układu cząsteczek polizocyjaniny zawierającego około 100 merów chromoforu wynosi ponad  $5000 \cdot 10^{-30}$  esu, a wyniki badania drugiej harmonicznej indukowanej polem elektrycznym potwierdzają, że iloczyn hiperpolaryzowalności i momentu dipolowego jest ok. stukrotnie większy dla tego polimeru niż dla monomeru [41]. Oznacza to, że przy ograniczonej liczbie cząsteczek barwnika podstawiony nimi polimer, poddany polaryzacji w zewnętrznym polu elektrycznym, daje ok. 1,5 razy większą odpowiedź nieliniową niż polaryzacja układu indywidualnych cząsteczek.

Rezultaty te wyznaczają kierunek przyszłych działań w celu optymalizacji struktur supramolekularnych<sup>20</sup> mogących znaleźć zastosowanie w optyce nieliniowej. Zasade techniki generacji drugiej harmonicznej na powierzchni lub na granicy faz pokazano

---

<sup>20</sup>Pojęcie *struktura supramolekularna* dotyczy obiektów powstałych w wyniku oddziaływań niekowalencyjnych między co najmniej dwiema cząsteczkami lub innymi indywidualnymi chemicznymi.

na rys. 5.3. Na ultracienką warstwę cząsteczek o hiperpolaryzowalności  $\beta_\xi$  znajdującą się na powierzchni (lub na granicy faz) pada światło laserowe o częstotliwości  $\omega$ . Trafiając na fragment powierzchni, na którym cząsteczki są uporządkowane niecentrosymetrycznie, światło podwaja swoją częstotliwość i układ generuje sygnał o częstotliwości  $2\omega$ . Obszary, gdzie cząsteczki (dipole) są ułożone centrosymetrycznie, nie mają udziału w generacji drugiej harmonicznej. Technika ta jest powierzchniowo specyficzna i umożliwia określenie symetrii i uporządkowania w warstwach o grubości mniejszej nawet niż grubość warstw monomolekularnych<sup>21</sup> [42].



Rys. 5.3. Generacja drugiej harmonicznej (SHG) na powierzchni. Na monomolekularną warstwę cząsteczek o hiperpolaryzowalności  $\beta_\xi$  znajdującą się na granicy faz, pada wiązka światła laserowego o częstotliwości  $\omega$ . Trafiając na fragment powierzchni, na którym cząsteczki są uporządkowane niecentrosymetrycznie, światło podwaja swoją częstotliwość i układ generuje sygnał o częstotliwości  $2\omega$ . Integralny pomiar światła o częstotliwości  $2\omega$  niesie informację o uśrednionej symetrii i uporządkowaniu w oświetlonym obszarze

Obserwacje generacji drugiej harmonicznej prowadzi się zazwyczaj w układzie dwuwiązkowym z monokrystaliczną płytką kwarcową, wyciętą w kierunku Y jako układem odniesienia. Jako źródła światła używa się lasera Nd:YAG o długości fali światła 1064 nm, którego promień o intensywności  $I_\omega$  pada na badaną warstwę pod kątem bliskim  $45^\circ$ , a jego polaryzacja jest zmieniana za pomocą półfalówki. Zazwyczaj mierzy się natężenie światła o podwojonej częstotliwości ( $I_{2\omega}$ ), przechodzącego albo odbitego od próbki w funkcji kąta padania ( $\theta$ ) i stanu polaryzacji ( $s$  lub  $p$ ) wiązki padającej. Kalibracji intensywności wiązki  $2\omega$  (o polaryzacji  $p$ ) dokonuje się względem kwarcu ( $d_{11} = 0,5 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ).

Intensywność drugiej harmonicznej generowanej przez monowarstwę określa wyrażenie [43]:

$$I_{2\omega} \propto \frac{(\chi_\theta^{(2)} l)^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 \quad (5.10)$$

gdzie  $\chi_\theta^{(2)}$  jest mierzona podatnością optyczną, nieskorygowaną ze względu na kąt padania,  $l$  – grubością warstwy, a  $n_\omega$  i  $n_{2\omega}$  – współczynnikami załamania światła

<sup>21</sup>Termin ten oznacza warstwę nie w pełni porywającą dany obszar („dziurawą” warstwę monomolekularną).

w warstwie dla światła o częstotliwości  $\omega$  (1064 nm) i  $2\omega$  (532 nm). Analiza danych opiera się na równaniach opisujących stan polaryzacji promienia padającego i odbitego:

$$\frac{I_{2\omega}(p \rightarrow p)}{I_{2\omega}(s \rightarrow p)} = \frac{(\chi_{ZZZ}^{(2)} \sin^3 \theta + 3\chi_{ZXX}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \theta)^2}{(\chi_{ZXX}^{(2)} \sin \theta)^2} \quad (5.11)$$

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = N f_{2\omega}(f_\omega)^2 \beta \cos^3 \Phi \quad (5.12)$$

$$\chi_{ZXX}^{(2)} = \frac{1}{2} N f_{2\omega}(f_\omega)^2 \beta \cos \Phi \sin^2 \Phi \quad (5.13)$$

w których  $N$  jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości, a  $f_\omega = (n_\omega^2 + 2)/3$  – poprawką na pole lokalne [44]. Zakłada się, że zgodnie z opisem stanu fazowego warstw LB cząsteczki barwnika są ustawione pod kątem  $\Phi$  do powierzchni, ale wykazują nieporządek orientacyjny oraz że hiperpolaryzowalność (molekularna)  $\beta$  jest zdominowana przez składową równoległą do osi wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku: donor–wiązanie  $\pi$ –akceptor.

Warto zauważyć, że

$$I_{2\omega}(p \rightarrow p) \gg I_{2\omega}(s \rightarrow p)$$

oraz że

$$I_{2\omega}(p \rightarrow s) \approx I_{2\omega}(s \rightarrow s) \approx 0$$

Dla wielowarstwowych układów niecentrosymetrycznych natężenie światła w wiązce drugiej harmonicznej zwiększa się z kwadratem liczby warstw (równ. (5.10)) aż do osiągnięcia grubości około 100 monowarstw:  $I_{(N)}^{2\omega} \approx I_{(1)}^{2\omega} N^2$  [45].

W pewnych okolicznościach występuje także wzmocnienie intensywności sygnału drugiej harmonicznej w warstwach LB centrosymetrycznych cząsteczek barwnika (4-*t*-bu-CuPc) naniesionych na podłoże metaliczne (Al). Analiza wyników zależności intensywności sygnału od grubości warstwy LB wskazuje na kwadrupolowy charakter mechanizmu wzmocnienia sygnału przez warstwę Al [46]. Podobne zachowanie, choć spowodowane inną przyczyną, można także obserwować w warstwach LB niektórych centrosymetrycznych barwników skwarynowych. Dla monowarstw 2,4-bis[6-(*N*-butylo-2,3,4-trihydrochinolilo)skwaryny efektywna podatność drugorzędowa wynosi  $120 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$  [47]. Ponieważ intensywność SHG jest za duża, aby można było ją wiązać z asymetrią granicy faz szkło–warstwa, więc przyczyny generacji drugiej harmonicznej należy upatrywać w niecentrosymetrycznej strukturze agregatów, w której dochodzi do wspomagającego SHG przeniesienia ładunku między centralnym akceptorem jednej cząsteczki a terminalnym donorem sąsiedniej.

### 5.3. Warstwy LB w diodach prostowniczych

Po odkryciu właściwości półprzewodnikowych w materiałach organicznych wiele prac poświęcono próbom wykorzystania tego zjawiska do budowy urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, przede wszystkim ze względu na niski koszt materiałów i łatwość ich wytwarzania. Bezpośrednie porównywane właściwości elektrycznych urządzeń zbudowanych na bazie materiałów organicznych z właściwościami urządzeń zbudowanych na bazie krystalicznego krzemu czy arsenku galu nie ma oczywiście większego sensu ze względu choćby na to, że ruchliwość nośników w materiałach organicznych jest co najmniej dziesięciokrotnie mniejsza i nie przekracza ruchliwości w krzemie amorficznym. Niemniej jednak w wielu urządzeniach półprzewodzące warstwy LB mogą być zastosowane w sposób analogiczny do zastosowania półprzewodnikowych warstw nieorganicznych. Najprostszym urządzeniem tego typu jest warstwowa dioda prostownicza o strukturze MPM (metal–półprzewodnik–metal), w której warstwa LB półprzewodnika organicznego znajduje się między dwoma różnymi metalami [48]. W idealnym przypadku półprzewodnik typu n powinien tworzyć omowy kontakt z metalem o mniejszej pracy wyjścia i prostujące złącze Schottky’ego z metalem o większej pracy wyjścia [49]. Sytuacja ulegnie odwróceniu, gdy zastosowany półprzewodnik będzie półprzewodnikiem typu p. Urządzenia (diody) tego typu są wytwarzane niemal w każdym laboratorium podejmującym badania w tej dziedzinie. Klasycznym ich przykładem może być struktura otrzymana przez naniesienie warstwy LB ftalocyjaniny na przewodzące szkło (ITO<sup>22</sup>) i próżniowe naporowanie na warstwę LB warstwy aluminium. Ftalocyjanina, będąc półprzewodnikiem typu p, tworzy z warstwą ITO kontakt omowy, a z aluminium złącze prostujące. Po oświetleniu struktura ta może także działać jako ogniwo fotowoltaiczne. Wprawdzie potencjał takiego ogniwa jest tego samego rzędu co potencjał ogniw krzemowych, ale niestety prąd zwarcia jest o kilka rzędów mniejszy. Schemat takiej diody oraz struktura pasm energetycznych na granicy metal–warstwa LB (niepodstawionej ftalocyjaniny) pokazano na rys. 5.4 [50].

Ze względu na możliwość eksperymentalnej weryfikacji postulatu Avirama<sup>23</sup> szczególnie interesujące wydaje się badanie efektu prostującego w monomolekularnych warstwach LB [51]. Mimo że opublikowano wiele wyników badań potwierdzających istnienie tego efektu, w wielu przypadkach można podejrzewać, że obserwowana asymetryczna charakterystyka  $I-V$  była spowodowana asymetrią układu elektrod<sup>24</sup>.

---

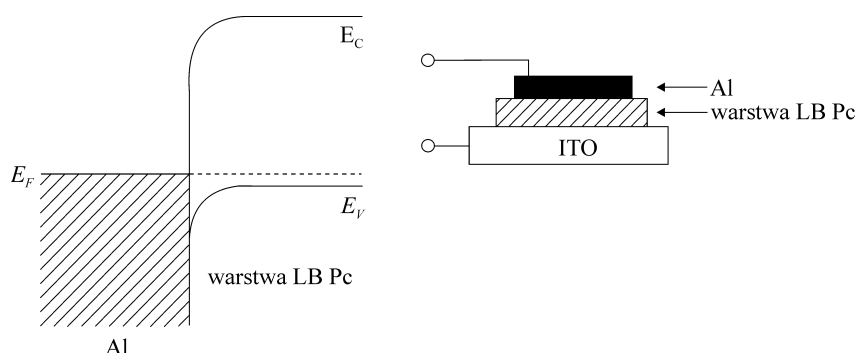
<sup>22</sup>Przewodzące szkło ITO oznacza szkło jednostronnie pokryte przezroczystą warstwą tlenku cynowo-indowego (ang. *Indium Tin Oxide*). W zależności od temperatury obróbki warstwy ITO na szkle charakteryzują się opornością właściwą od 1000 do 10000 om·m.

<sup>23</sup>Pojedyncza cząsteczka typu „zwitterjonowego” z wyraźnie wyodrębnioną częścią donorową i akceptorową rozdzielonymi mostkiem typu  $\sigma$  (umożliwiającym tunelowanie nośnika ładunku) powinna przejawiać właściwości prostujące [9].

<sup>24</sup>Prawdziwą, asymetryczną charakterystykę  $I-V$  często można obserwować w strukturze typu MIM (metal–izolator–metal).



Ostatnie doniesienia na temat obserwacji efektu prostującego w symetrycznym układzie złotych elektrod [52] pozwala mieć nadzieję, że realizacja prawdziwego prostownika molekularnego jest rzeczywiście możliwa.



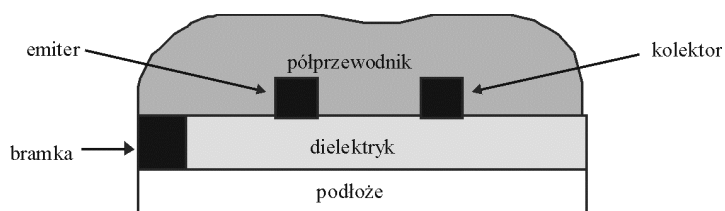
Rysunek 5.4. Schemat diody prostowniczej wytworzonej przez umieszczenie warstwy (LB) ftalocyjaniny między warstwą metalu (Al) i warstwą szkła ITO oraz struktura pasm energetycznych złącza prostującego (bariery Schottky'ego) na styku metal (Al)–warstwa LB niepodstawionej ftalocyjaniny (półprzewodnik typu p). Kontakt między warstwą ftalocyjaniny a warstwą ITO jest kontaktem omowym

Warto w tym miejscu wspomnieć o elektrochemicznej fotodiodzie prostującej, zbudowanej techniką LB, w której monowarstwę cząsteczek typu D–S–A (Donor–Sensybilizator–Akceptor) osadzono na półprzezroczystej warstwie złota, stanowiącej ściankę komórki elektrochemicznej. W przytoczonej pracy [53] część donorową stanowiła cząsteczka ferrocenu, akceptorową – cząsteczka wiologenu, a sensybilizatorem była cząsteczka pirenu). Komórkę wypełniono roztworem KCl i wyposażono w elektrodę odniesienia. Po przyłożeniu różnicy potencjałów następuje przeniesienie elektronu z roztworu do ferrocenu (D), skąd – zgodnie z kierunkiem spadku potencjału – przechodzi on do cząsteczki sensybilizatora (piren) w stanie podstawowym. Światło o długości fali 330 nm, padające na warstwę (LB), wzbudza elektrony w cząsteczce pirenu (S) do pierwszego stanu wzbudzonego, skąd są one przekazywane do wiologenu (A), a stamtąd do złotej elektrody, co zamyka obwód elektryczny. Przerwanie oświetlenia warstwy przerywa przepływ prądu. Zachodzące tutaj zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu ma podstawowe znaczenie w badaniu procesu fotosyntetycznej konwersji energii w układach biologicznych [54], a jego zrozumienie będzie niezwykle pomocne w projektowaniu i konstruowaniu urządzeń do konwersji i magazynowania energii słonecznej [55].

Schemat fotoindukowanego przeniesienia elektronu przedstawiono na rys. 5.5. Fala świetlna o odpowiedniej długości powoduje wzbudzenie cząsteczki donora, która w obecności odpowiedniego akceptora może albo powrócić do stanu podstawowego, emitując światło o innej długości fali (fluorescencja) (droga a), albo przereagować z akceptorem (droga b). Ponieważ te dwa procesy są konkurencyjne, więc przeniesienie elektronu można obserwować przez badanie zaniku fluorescencji. Wzbudzona cząsteczka donora może także utworzyć z niewzbudzoną cząsteczką donora nietrwały

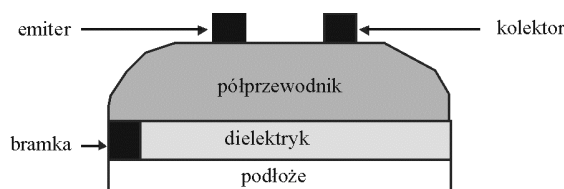


stanami jest realizowane przez przykładanie i usuwanie różnicy potencjałów między bramką a granicą faz dielektryk–półprzewodnik (efektywnie działającą jak kondensator). Kiedy TFT pracuje w tzw. trybie akumulacji, ruchliwe ładunki wstrzyknięte



Rys. 5.6. Schemat struktury TFT. Przewodzące podłoże jest wykonane z dotowanego krzemu. Warstwę dielektryczną stanowi zazwyczaj  $\text{SiO}_2$ . Emiter, kolektor i bramka wykonuje się na ogół ze złota, chociaż inne metale lub przewodzące kompozyty są także dopuszczalne

z emitera płyną do kolektora, tworząc „kanał prądowy”. Można także umieścić elektrody (emiter i kolektor) na warstwie półprzewodnika (elektrody zewnętrzne) (rys. 5.7). O ile umieszczenie elektrod na dielektryku powoduje tworzenie „horyzontalnego” kanału prądu między emiterskim a kolektorskim, o tyle umieszczenie elektrod na

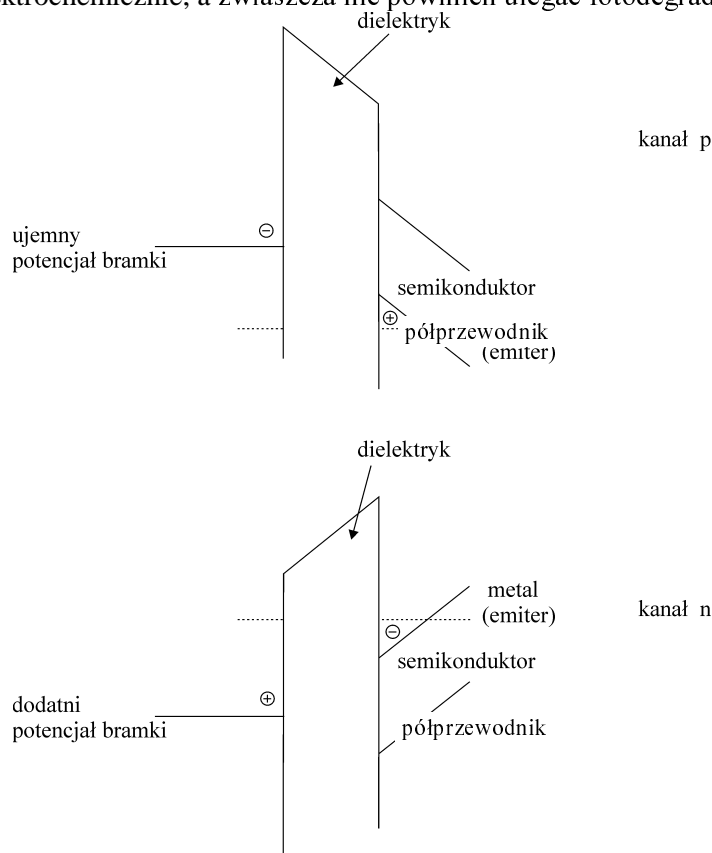


Rys. 5.7. Struktura TFT z elektrodami zewnętrznymi

półprzewodniku wymaga odpowiedniego domieszkowania tego materiału w celu zapewnienia przewodnictwa skośnego (przez półprzewodnik). Mimo trudności, jakie stwarza jego konstrukcja, tranzystor z elektrodami zewnętrznymi ma jedną niewątpliwą zaletę; zapewnia dużą powierzchnię kontaktu metal–półprzewodnik i możliwość ekspozycji półprzewodnika (warstwy LB) na warunki zewnętrzne. Domieszkowanie może zostać zastąpione użyciem mieszaniny dwóch lub więcej półprzewodników o różnych szerokościach przerwy wzbronionej. Schemat poziomów energetycznych i układ pasm w tranzystorze cienkowarstwowym pokazano na rys. 5.8.

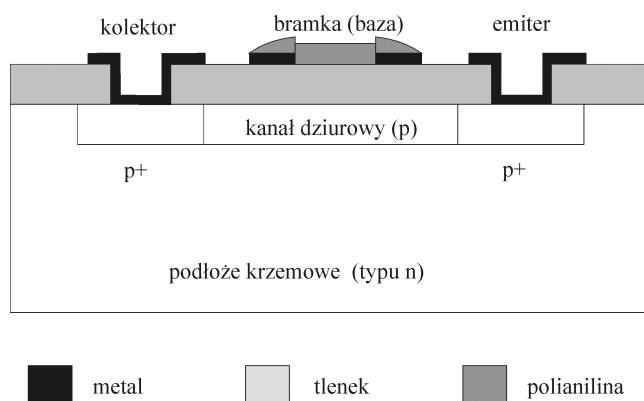
Kolejnym krokiem w kierunku elektroniki molekularnej jest wykorzystanie warstw LB jako warstw półprzewodzących w tranzystorach z efektem polowym (FET, ang. *Field Effect Transistor*). Materiał użyty jako warstwa w tranzystorze FET oprócz stosunkowo dużego przewodnictwa powierzchniowego, jakie przejawiają amfifilowe kompleksy CT bądź przewodzące polimery, powinien charakteryzować się także kilkoma innymi cechami. Po pierwsze, nośniki powinny być do niego łatwo wstrzykiwane z emitera, a ich ruchliwość powinna być na tyle duża, aby prąd emiter–kolektor

miał rozsądnie dużą wartość. Po drugie, materiał powinien być bardzo stabilny chemicznie i elektrochemicznie, a zwłaszcza nie powinien ulegać fotodegradacji [61].



Rys. 5.8. Względny układ poziomów energetycznych w strukturze TFT w warunkach wstrzykiwania dziur (kanał p) i elektronów (kanał n)

Ze względu na to, że wiele materiałów organicznych jest półprzewodnikami typu p (w których większościami nośnikami ładunku są dziury), przyłożenie napięcia do bramki tranzystora nie powoduje inwersji ładunku i tranzystory OFET (organiczne) często pracują w trybie akumulacji. Udoskonalenie warunków syntezy i wytwarzania cienkich warstw umożliwiło ostatnimi laty osiągnięcie w niektórych półprzewodnikach organicznych (oligomery tiofenu, pentacen, fuleren  $C_{60}$ ) ruchliwości FET sięgającej  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [62]. Zastosowanie izolatorów bramki, charakteryzujących się dużą przenikalnością elektryczną, zmniejsza napięcie pracy tranzystora do ok. 5 V. Częściowe zastąpienie elektrody bramki „czułym” na wpływ otoczenia materiałem organicznym pozwala na budowę dobrze działających czujników gazowych lub chemicznych. Schemat takiego czujnika pokazano na rys. 5.9.



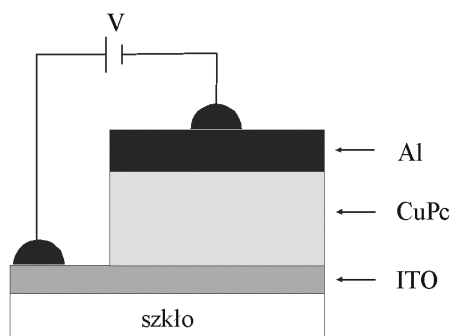
Rys. 5.9. Schemat przekroju czujnika zbudowanego na bazie FET [63]

Urządzenie to jest hybrydowym urządzeniem typu MOSFET (ang. *Metal–Oxide–Semiconductor FET*), w którym pozbawiona metalicznego pokrycia część bramki ma kształt przerwy (paska) o typowej szerokości od 10 do 20  $\mu\text{m}$ . Przerwę tę można pokryć materiałem organicznym przez naporowanie próżniowe, nanoszenie wirowe, tzw. *spin coating* czy techniką LB, która jednak z technicznego punktu widzenia<sup>26</sup> ma najmniejsze szanse na zastosowanie przemysłowe. Po przyłożeniu napięcia do bramki jej część metaliczna natychmiast osiągnie potencjał źródła prądu, podczas gdy część wysokooporowa, pokryta warstwą organiczną, uzyska ten sam potencjał z pewnym opóźnieniem. Czas potrzebny do naładowania bramki do jednorodnego potencjału, tzn. czas potrzebny do włączenia (zadziałania) tranzystora, zależy od oporności warstwy chemoczułej. W typowej charakterystyce pracy takiego tranzystora w zależności od napięcia polaryzacji bramki można wyróżnić trzy obszary. Dla małych potencjałów prąd płynący od emitera do kolektora rośnie liniowo ze wzrostem (ujemnego) potencjału. Wzrost potencjału powoduje, że kanał przewodzący, który powstał po spolaryzowaniu bramki, zaczyna „zatykać się” od strony kolektora, zmniejszając gęstość nośników (dziur) i tym samym powodując nasycenie prądu kolektora. Dalszy wzrost potencjału powoduje nadal ubytek nośników z kanału, co uniemożliwia wzrost prądu ponad wartość nasycenia. Opisany czujnik można nazwać tranzystorem z przepływającym ładunkiem (CFT, ang. *Charge Flow Transistor*). Zmiany przewodnictwa powierzchniowego warstwy LB zachodzące pod wpływem zmian warunków otoczenia przekładają się na zmiany amplitudy i fazy funkcji przenoszenia tranzystora, a para takich urządzeń może doskonale służyć do kompensacji zmian temperatury lub ciśnienia.

<sup>26</sup>Aktywne warstwy w tranzystorach polowych powinny mieć grubość kilkudziesięciu lub nawet kilkuset nanometrów. Ich osadzenie techniką LB wymagałoby wielokrotnego przenoszenia monowarstw warstwa po warstwie, co znacznie zwiększyłoby czasochłonność i koszty całego procesu.

## 5.5. Zastosowanie warstw LB w diodach luminescencyjnych

Bardzo realne szanse komercyjnego zastosowania warstw LB istnieją natomiast w urządzeniach emitujących światło, tzw. diodach luminescencyjnych (LED) lub organicznych diodach luminescencyjnych (OLED). Od 1990 roku, tj. od opublikowania pierwszej informacji o urządzeniu tego typu opartym na skoniugowanym polimerze – PPV [64] – temat ten cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem zarówno z teoretycznego, jak i z praktycznego punktu widzenia [65]. Wydajność kwantowa urządzeń OLED przekracza obecnie 8%, a długość fali emitowanego światła pokrywa cały zakres widzialny [66–69]. Urządzenia tego typu mają budowę warstwową, w których warstwy emitujące światło znajdują się między dwiema elektrodami, z których co najmniej jedna (rys. 5.10) jest przezroczysta<sup>27</sup> [70]. Do wytwarzania warstw aktywnych używa się zarówno związków molekularnych typu antracenu lub perylenu [71], jak i polimerów typu PPV czy MEH-PPV (poli(2-metoksy-5-(2'-etyloheksyloksy)-*p*-fenylenowinylen)) [67], a także oligomerów (oligotiofenu) [72].



Rys. 5.10. Struktura planarnej, jednowarstwowej diody luminescencyjnej; warstwa ftalocyjaniny miedzi grubości ok. 200 nm znajduje się między przezroczystą elektrodą ITO i półprzezroczystą elektrodą aluminiową grubości ok. 100 nm [69]

W celu zwiększenia wydajności kwantowej urządzenia między warstwą aktywną a katodą umieszcza się warstwę substancji łatwo transportującej nośniki dziurowe (poli(winylokarbazol), polianilina, ftalocyjaniny itp.) lub między warstwą aktywną a anodą warstwę materiału łatwo transportującego elektrony [73]. Ostatnio coraz częściej konstruuje się urządzenia, w których do transportu nośników prądu wykorzystuje się samą warstwę aktywną. W tym celu warstwę (najczęściej polimer) domieszkuje się odpowiednią substancją transportującą nośniki [72]. Czasami, jak w przypadku ftalocyjaniny [69], polianiliny [74] czy poli-(3,4-etylenodioksytiofenu) [75], nawet niedomieszkowana warstwa aktywna cechuje się także dość dobrymi właściwościami transportowymi.

Zwiększenie wydajności diody OLED można także uzyskać przez zastosowanie jako katody warstwy metalu o małej pracy wyjścia, np. wapnia lub magnezu [76].

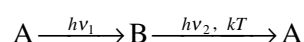
<sup>27</sup>Najczęściej używa się w tym celu szkła przewodzącego ITO lub stosuje półprzezroczyste warstwy złota albo aluminium naporowane próżniowo na szkło.

Jednak metale te łatwo utleniają się na powietrzu i diody z ich użyciem wymagają dodatkowych zabiegów zabezpieczających przed dostępem tlenu<sup>28</sup>. Poprawę warunków pracy diody, polegającą na obniżeniu napięcia progowego urządzenia, można uzyskać przez potraktowanie anody (zwykle jest to ITO) wyładowaniem koronowym w atmosferze tlenu [79].

Warstwy aktywne w urządzeniach OLED nakłada się obecnie techniką nanoszenia wirowego (ang. *spin coating*) lub naporowania próżniowego, ale technika Langmuira–Blodgett lub technika nanoszenia warstw samoorganizujących (warstwa po warstwie) stanowią poważną dla nich konkurencję, zwłaszcza w urządzeniach, w których uporządkowaną strukturę warstw LB można wykorzystać do wytwarzania światła spolaryzowanego [80]. Technika LB umożliwia także kontrolę położenia centrów luminescencyjnych w warstwie [81].

## 5.6. Urządzenia fotochromowe i elektrochromowe

Fotochromizm można zdefiniować jako stabilną, lecz odwracalną zmianę barwy substancji, zachodzącą w procesie fotochemicznym. Idealny proces fotochromowy można przedstawić za pomocą następującego schematu:



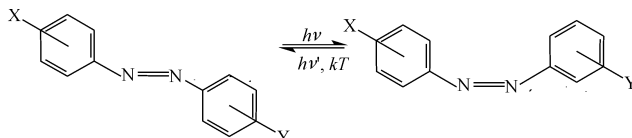
Fotochromowa cząsteczka A pod wpływem naświetlania przechodzi (wprost lub poprzez stany wzbudzone) w związek B, który pod wpływem naświetlania światłem o innej długości fali lub pod wpływem podwyższonej temperatury powraca do wyjściowej formy A.

Dzięki zdolności molekularnych materiałów fotochromowych do podlegania odwracalnym przemianom fotochemicznym mogą one znaleźć praktyczne zastosowanie zarówno jako elementy (odwracalnych) pamięci optycznych, jak i bistabilnych przełączników molekularnych [82] lub wreszcie filtrów optycznych. O praktycznej przydatności materiałów fotochromowych decydują takie ich cechy, jak kwantowa wydajność reakcji fotochemicznej, różnica kształtu widma absorpcyjnego formy początkowej i końcowej (przed i po naświetlaniu) oraz brak reakcji ubocznych, determinujący możliwość wielokrotnego zajścia reakcji fotochemicznej [83]. Za pojawienie się efektu fotochromowego odpowiedzialne mogą być rozmaite reakcje chemiczne. Na przykład w cząsteczkach z podwójnym wiązaniem węgiel–węgiel, węgiel–azot lub azot–azot może to być izomeryzacja *trans–cis* wokół tego wiązania, w fulgidach czy spiropiranach będzie to natomiast zamykanie pierścieni oraz homo- lub heterolityczne zrywanie wiązań chemicznych. W związkach aromatycznych reakcją fotochemiczną może być wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu (tautomeria w związkach o strukturze

<sup>28</sup>Materiał katody pokrywa się cienką, nieprzewodzącą warstwą nieorganiczną, np. LiF [77] lub warstwą LB [78]. Innym sposobem zabezpieczającym może być enkapsulacja całej diody.

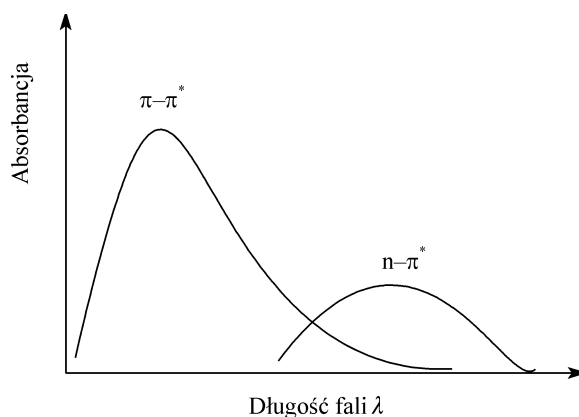
ortochinoidowej) lub nawet dimeryzacja, jaka występuje w pochodnych antracenu [83].

Do związków fotochromowych najczęściej badanych w postaci warstw LB należy azobenzen i jego pochodne (rys. 5.11).



Rys. 5.11. Schemat przejścia między formą *trans* (E) i formą *cis* (Z) pochodnych azobenzenów. X i Y mogą być dowolnymi podstawnikami

Cząsteczki azobenzenów po naświetleniu promieniowaniem UV o długości fali 330–360 nm w obszarze głównego pasma absorpcyjnego (przejście  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) łatwo przechodzą z równowagowej formy *trans* (E) do metastabilnej formy *cis* (Z), czemu towarzyszy zmiana elektronowego widma absorpcyjnego związku, spowodowana strukturalną reorganizacją molekuly. Powrót do konfiguracji *trans* może nastąpić zarówno w procesie fotochemicznym, po naświetleniu światłem widzialnym ( $\lambda \approx 420\text{--}450\text{ nm}$ ) w obszarze I pasma absorpcyjnego konfiguracji *cis* (przejście  $n \rightarrow \pi^*$ ), jak i na drodze termicznej, z tym że jest to proces znacznie wolniejszy. Powstawanie konfiguracji *cis* podczas naświetlania promieniowaniem UV przejawia się zanikiem pasma absorpcji formy *trans* i powstawaniem pasma absorpcji formy *cis*<sup>29</sup> (rys. 5.12).



Rys. 5.12. Schemat widma absorpcyjnego azobenzenów

Położenie pasm absorpcyjnych zależy od podstawników w cząsteczce, które wpływają także na inne właściwości fotochemiczne i spektroskopowe azobenzenów.

<sup>29</sup> Pasma  $n \rightarrow \pi^*$ , które powinno występować w zakresie 400–500 nm w *trans*-azobenzenie jest przejściem zabronionym ze względu na symetrię funkcji falowej ( $C_{2h}$ ). W cząsteczce *cis*-azobenzenie przejście to jest dozwolone (symetria  $C_{2v}$ ).



Obliczenia kwantowo-chemiczne prowadzone najnowszymi metodami *ab initio* umożliwiają dość dokładne odtworzenie widm elektronowych [84], ułatwiające zrozumienie mechanizmu reakcji izomeryzacji.

Dzięki temu, że stężenia izomerów *cis* i *trans* są od siebie zależne:

$$n_{\text{cis}} = n_0 - n_{\text{trans}} \quad (5.14)$$

( $n_0$  oznacza tu całkowitą liczbę cząsteczek azobenzenów układzie) szybkość zmian absorbancji obu izomerów w trakcie reakcji fotochemicznej jest proporcjonalna do zmiany liczby reagujących cząsteczek:

$$\frac{dA}{dt} \sim \frac{dn_{\text{trans}}}{dt} \sim \frac{dn_{\text{cis}}}{dt} \quad (5.15)$$

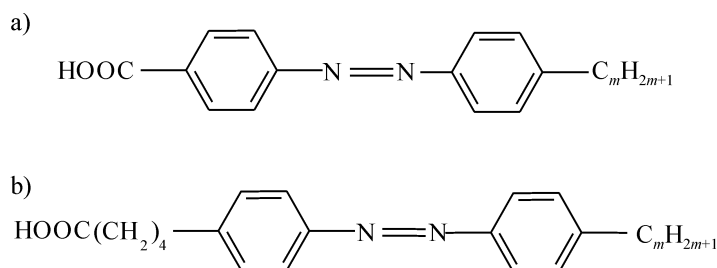
Umożliwia to badania izomeryzacji azobenzenów, a zwłaszcza jej kinetyki, prostymi metodami spektroskopii absorpcyjnej.

Zakładając, że reakcja izomeryzacji jest reakcją pierwszego rzędu, zależność absorbancji w maksimum pasma absorpcji od czasu naświetlania można opisać równaniem:

$$\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = \exp(-kt) \quad (5.16)$$

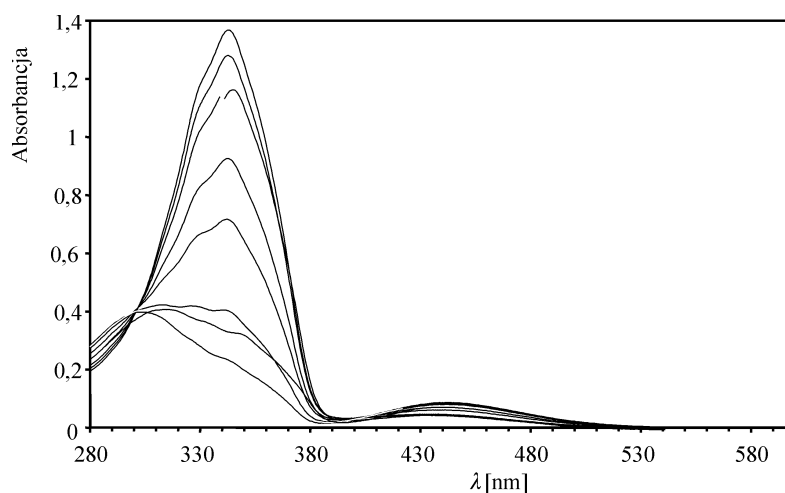
gdzie  $A_0$  jest absorbancją przed naświetlaniem,  $A$  – absorbancją podczas naświetlania,  $A_{\infty}$  – absorbancją po zakończeniu procesu, a  $k$  jest efektywną stałą szybkości reakcji izomeryzacji. Energia aktywacji termicznej reakcji izomeryzacji *cis*–*trans* wynosi w roztworach ok. 100 kJ/mol, zwiększając się w miarę wzrostu uporządkowania układu do ok. 230 kJ/mol dla kryształów [85].

Alifatyczne pochodne azobenzenów łatwo tworzą trwale i stabilne warstwy LB, które mogłyby znaleźć praktyczne zastosowanie jako przełączniki optyczne oraz jako czujniki chemiczne lub gazowe [86, 87]. Niestety w literaturze przedmiotu można znaleźć jedynie kilka prac na temat odwracalnych właściwości fotochromowych azobenzenów w wieloskładnikowych warstwach LB [88, 89]. Aby zbadać zależność między optycznie indukowanym procesem przełączania a uporządkowaniem molekularnym warstw LB, autor ze współpracownikami podjęli systematyczne badania zsyntetyzowanych w tym celu nowych, amfifilowych cząsteczek fotochromowych, w których azobenzenowe ugrupowanie chromoforowe (w formie *trans*–) zostało wbudowane w alifatyczny łańcuch kwasu tłuszczowego [90]. Zsyntetyzowano dwie grupy związków. W jednej z nich (pochodna „benzoesowa” o ogólnym wzorze  $C_mH_{2m+1}azo-COOH$ ) ugrupowanie azobenzenowe znajdowało się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej, a cząsteczki różniły się długością łańcucha alifatycznego ( $m = 8, 10, 12, 16$ ). W drugiej grupie związków (pochodna „pentanowa” o ogólnym wzorze  $C_mH_{2m+1}azo((CH)_2)_4COOH$ ) ugrupowanie azobenzenowe było oddzielone od grupy karboksylowej czterema grupami metylenowymi [91] (rys. 5.13).



Rys. 5.13. Schemat benzoesowej (a) i pentanowej (b) pochodnej badanych azobenzenów

W widmach absorpcyjnych (w chloroformie) wszystkich związków są widoczne dwa główne pasma 440 i 340 nm (rys. 5.14). Roztwory wykazują typowe właściwości fotochromowe; po naświetleniu promieniowaniem UV (25 min) następuje zanik pasma z maksimum odpowiadającym 340 nm oraz proporcjonalny wzrost absorbancji pasma 440 nm związany z fotochemiczną izomeryzacją *trans*–*cis*. Reakcja odwrotna przebiega zarówno na drodze termicznej w ciemności, jak i podczas oświetlenia światłem widzialnym o długości fali  $\lambda = 440$  nm. Stała szybkości reakcji przebiegającej w ciemności, która w temperaturze pokojowej ( $297 \pm 2$  K) wynosi ok.  $7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , wzrasta podczas oświetlania do wartości ok.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ponieważ efektywna szybkość reakcji zależy od intensywności oświetlenia, utrzymywano standardową, kwantową intensywność wynoszącą ok.  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Rys. 5.14. Widma absorpcyjne pentanowej pochodnej związków o ogólnym wzorze  $C_mH_{2m+1}azo((CH_2)_4COOH)$ . Absorbancja (A) przedstawiona jest w jednostkach względnych

Izomeryzacja *trans*–*cis*, wymagająca istnienia pewnej wolnej przestrzeni wokół cząsteczki, w dobrze uporządkowanych warstwach LB jest znacznie utrudniona. W doskonałej jakości warstwach LB związku  $C_{12}azoCOOH$  niezależnie od sposobu nanoszenia widma UV-VIS wykazują wyłącznie cechy formy *trans*, nawet po długo-

trwałym naświetlaniu<sup>30</sup>. Jednym z możliwych wyjaśnień tego zjawiska mogłaby być izomeryzacja *cis-trans* i reorganizacja upakowania już w czasie sprężania warstwy na wodzie. Ponieważ wiadomo, że wysoka bariera inwersji wiązania N=N jest odpowiedzialna za izomeryzację *cis-trans* w azobenzenach [92], autor i współpracownicy przeprowadzili wstępne obliczenia bariery rotacji<sup>31</sup> metodą LCAO MO SCF w rozszerzonej bazie 6-31-G\* modelowego związku dimetylodiazenu ( $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ ) [94]. Obliczenia wykazały, że stosunkowo wysoka bariera rotacji w stanie gazowym znacznie obniża się po przyłączeniu protonu do jednego z atomów azotu wiązania azowego. Takie przyłączenie protonu może stosunkowo łatwo nastąpić podczas rozpościerania i nanoszenia warstw LB z subfazy wodnej, ponieważ badane azobenzeny są kwasami karboksylowymi. W celu wyjaśnienia roli podstawników oraz protonowania wiązania azowego przeprowadzono szczegółowe obliczenia barier reakcji izomeryzacji *cis-trans* w środowisku protycznym z zastosowaniem przybliżenia Hartree-Focka (HF), teorii funkcjonału gęstości (DFT), przybliżenia drugiego rzędu Møllera-Plesseta (MP2) i całkowitej aktywnej przestrzeni pola samouzgodnionego (CASSCF) [93]. Obliczenia wykonane dla modelowych substancji – diazenu, dimetylodiazenu i azobenzenu (o ogólnym wzorze  $\text{R}_1\text{-NN-R}_2$ ) oraz 4-fenylazopirydyny pokazały, że geometria stanu przejściowego formy neutralnej oraz formy protonowanej różni się jedynie wartością kąta  $\text{-NN-R}_2$  o 10–15°. Bariera izomeryzacji *cis-trans*, przeciętnie wynosząca ok. 113 kJ/mol (wartość doświadczalna), obniża się natomiast po protonowaniu o 20–85 kJ/mol w zależności od elektrofilowych właściwości podstawników i dodatkowo naładowanych grup funkcyjnych, stabilizujących stan przejściowy. Podobny mechanizm może także działać w azobenzenach typu *push-pull*, używanych w optyce nieliniowej. Niezależne eksperymenty wykazały [95], że asymetryczne podstawienie pierścienia fenyłowego grupami o silnych właściwościach donorowych i akceptorowych powoduje znaczne obniżenie bariery termicznej izomeryzacji *cis-trans*.

Markava i in. [87] pokazali ostatnio, że wprowadzenie do łańcucha alifatycznego w pobliżu grupy azobenzenowej podstawników o dużej objętości zwiększa swobodną przestrzeń wokół cząsteczki w warstwie LB, umożliwiając przeprowadzenie procesu izomeryzacji w sposób kontrolowany.

Na dodatkową możliwość manipulacji materiałem zwrócili uwagę Tachibana i in. [96, 89], którzy przestrzeń umożliwiającą izomeryzację *trans-cis* w układzie dwuwymiarowym uzyskiwali przez wytwarzanie warstw LB mieszanin materiałów polijonowych z rozpuszczalnymi w wodzie amfifilowymi azobenzenami.

Omówione metody umożliwiają poszerzenie grupy materiałów przydatnych do badania izomeryzacji w ciele stałym, które dotychczas ograniczały się do substancji

---

<sup>30</sup>Stosowano trzy sposoby nanoszenia: na fazę nośną nanoszono chloroformowy roztwór formy *cis*, albo roztwór naświetlano promieniowaniem UV w trakcie nanoszenia i po naniesieniu formy *trans*, albo wreszcie naświetlano warstwy LB formy *trans* przeniesione na podłoża szklane lub kwarcowe.

<sup>31</sup>Wielkość przestrzeni niezbędnej, aby mogła nastąpić przemiana, zależy od przyjętego mechanizmu reakcji, a jej objętość waha się między 0,25 nm<sup>3</sup> dla mechanizmu rotacji wokół wiązania N=N do ok. 0,12 nm<sup>3</sup> dla inwersji [93].

polimerowych [96] i znacznie powiększyć ofertę materiałów do zastosowania w urządzeniach fotochromowych.

Zjawisko elektrochromizmu, analogicznie do fotochromizmu, polega na trwałej, lecz odwracalnej zmianie barwy substancji w procesie elektrochemicznym. Choć materiały elektrochromowe mogą należeć do różnych grup związków chemicznych, wydaje się, że największe możliwości aplikacyjne w elektronice molekularnej mają przewodzące polimery organiczne, takie jak politiofeny, polipirole i polianiliny oraz ich pochodne. Proces elektrochemiczny powodujący zmianę barwy, a tym samym zmianę właściwości elektrycznych polimeru, jest nazywany procesem domieszkowania. Polega ono na utlenianiu (domieszkowanie typu p) lub redukcji (domieszkowanie typu n) materiału, związanym z usuwaniem elektronów  $\pi$  z łańcucha polimerowego bądź ze zwiększaniem ich liczby w łańcuchu. Powoduje to transport jonów do matrycy lub z matrycy polimerowej w celu skompensowania powstałego ładunku elektrycznego. Wielką zaletą materiałów tej klasy jest to, że operacje polimeryzacji i dotowania zachodzą w trakcie jednego procesu elektroosadzania. Reakcję polimeryzacji (np. pirolu) możemy traktować jako reakcję elektrofilowego podstawienia, które, zachowując aromatyczny charakter heterocyklu, przebiega przez kationorodnikowe stadia pośrednie. Sprzęganie pierścieni następuje przez połączenie  $\alpha$ - $\alpha'$  jako najbardziej podatne na addycję i/lub substytucję. Do powstałego w ten sposób dimeru są przyłączane kolejne kationorodniki, które tworzą oligomery. Łańcuch stopniowo wydłuża się i powstaje polimer.

Proces domieszkowania polipirolu (dotowanie typu p) prowadzi do utworzenia polikationu oraz dyfuzji odpowiedniego anionu z elektrolitu. Wyjaśnienie mechanizmu domieszkowania przewodzących polimerów ma podstawowe znaczenie dla zrozumienia działania tych materiałów jako elementów urządzeń elektrochromowych. Obojętny (niedomieszkowany) polipirol jest np. słabym przewodnikiem prądu elektrycznego, z przerwą energetyczną między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym ok. 3,2 eV. Usunięcie elektronu (domieszkowanie typu p) powoduje, że w pewnym miejscu na łańcuchu polimeru pojawia się dodatni ładunek, przez co miejsce to nabiera charakteru kationorodnika. Towarzyszy temu dystorsja sieci i zmiana charakteru łańcucha z aromatycznego na chinoidowy. Takie zaburzenie, rozciągające się na cztery jednostki pirolowe, nazywane jest polaronem [97]. Ze względów energetycznych polaron jest równoważny wypełnionemu do połowy *poziomowi polaronowemu* zlokalizowanemu ok. 0,5 eV powyżej skraju pasma walencyjnego lub 0,5 eV poniżej skraju pasma przewodnictwa. Usunięcie drugiego elektronu z polimeru powoduje powstanie dikationorodnika, co oznacza, że na tym samym „defekcie sieci” są zlokalizowane dwa dodatnie ładunki. Taki defekt, zwany bipolaronem, jest również zdelokalizowany i rozciąga się na cztery jednostki pirolu. Widać więc, że za ewolucję struktury elektronowej polimeru, z której wynika jego aktywność elektrochromowa, są odpowiedzialne stany bipolaronowe [97]. Kontrolując zatem proces dotowania, można sterować procesem absorpcji światła, a zatem i barwą materiału. Kontrast barwny między neutralną i domieszkowaną formą polimeru zależy od szerokości przerwy energetycz-

nej  $E_g$  formy neutralnej. Polimery, w których przerwa energetyczna jest większa niż 3 eV, są prawie bezbarwne w formie neutralnej i stosunkowo silnie absorbują światło po domieszkowaniu. Polipirol ( $E_g = 3,2$  eV) w formie neutralnej jest na przykład żółtawy, ciemnofioletowy zaś po utlenieniu. Polimery z przerwą  $E_g$  mniejszą niż 3 eV, silnie natomiast absorbują światło w formie neutralnej, a stają się prawie bezbarwne po domieszkowaniu. Przykładem takiego polimeru może być poli-3-metylotiofen ( $E_g = 2,3$  eV), który silnie absorbuje światło i jest czerwony w formie neutralnej, jasnoniebieski zaś w formie utlenionej.

Poszukując nowych możliwości manipulacji właściwościami elektroprzewodzących polimerów, autor ze współpracownikami podjął badania dotyczące konkurencyjnego dotowania polipirolu i alifatycznych pochodnych politiofenów zarówno w procesach elektrochemicznych [98], jak i chemicznych [99, 100]. Konkurencyjne dotowanie oznacza możliwość wymiany jonu kompensującego w trakcie procesu elektropolimeryzacji lub nawet już po otrzymaniu warstwy polimeru na elektrodzie, dzięki czemu można otrzymać warstwy polipirolu lub politiofenów o kontrolowanym przewodnictwie elektrycznym w granicach  $10^2$ – $10^{-8}$  S/m. Dodatkowym parametrem determinującym projektowanie i kontrolę materiału jest rozpuszczalność otrzymanych polimerów, którą można regulować przez zmianę długości łańcucha alifatycznego, podstawionego do cząsteczki pirolu lub tiofenu w pozycji 3.

Dzięki różnorodności barw i kontrastach między nimi polimery przewodzące stały się doskonałymi materiałami do konstrukcji wyświetlaczy elektrochromowych i okienek optycznych [101]. Urządzenia tego typu są w zasadzie komórkami elektrochemicznymi o budowie warstwowej, w których elektroda elektrochromowa i przeciwelektroda są przedzielone odpowiednim elektrolitem. Elektrode roboczą (elektrochromową) może stanowić warstwa polimeru naniesiona na elektrodę rastrową lub szkło przewodzące ITO zarówno metodą syntezy elektrochemicznej, jak i techniką Langmuira–Blodgett, co stwarza bardzo duże możliwości konstrukcyjne [102, 103].

## 5.7. Warstwy LB jako elementy czujników

Postępujący rozwój przemysłu oraz wynikające z tego zagrożenie dla środowiska naturalnego powodują, że zwiększa się presja społeczna wymuszająca postęp w dziedzinie budowy czujników i doskonalenia technik analitycznych związanych z kontrolą stanu środowiska, procesów przemysłowych czy wykrywaniem nielegalnego użytkowania substancji zabronionych, mających wpływ na ludzkie zdrowie i bezpieczeństwo narodowe.

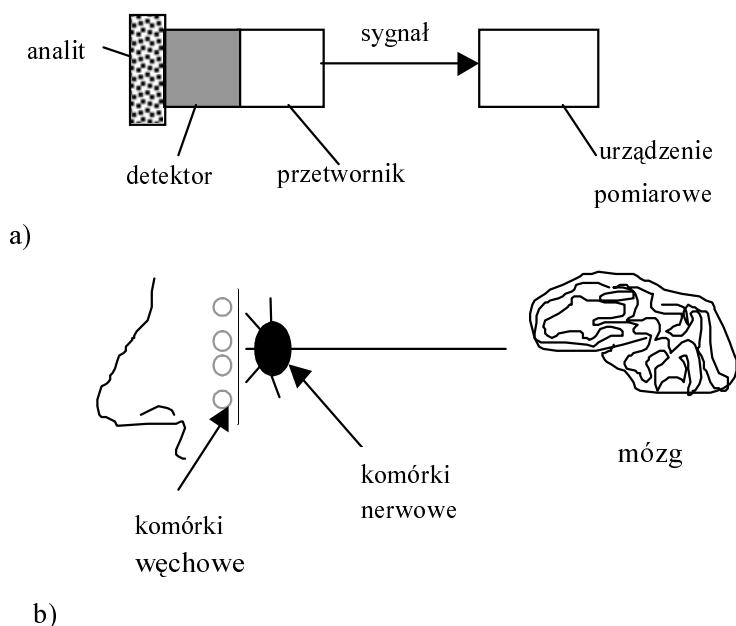
Skuteczny czujnik powinien wykrywać kontrolowaną substancję (analit) z określoną czułością i selektywnością. Powinien działać szybko i odwracalnie. Trzeba sobie jednak zdawać sprawę z tego, że niektóre z tych wymagań, np. duża selektywność i prawie całkowita odwracalność prawie się wykluczają. Selektywność bywa osiągnana

przez zastosowanie specyficznych reakcji chemicznych między analitem a powierzchnią czujnika, implikując silniejsze, ale mniej odwracalne procesy wiązania. Prawie całkowita odwracalność adsorpcji fizycznej powoduje natomiast, że selektywność tego procesu jest znikoma; projektowanie czujników wymaga więc uwzględnienia wszystkich tych czynników.

Ciała stałe mają na ogół większą zdolność przetwarzania sygnału analitycznego niż pojedyncze cząsteczki w gazie lub cieczy, ale ich selektywność jest niewystarczająca. Technika Langmuira–Blodgett omija tę trudność, oferując możliwość wytwarzania uporządkowanych warstw z organicznych materiałów molekularnych lub polimerów [104]. Znalazły już one zastosowanie w konstrukcji i budowie czujników chemicznych i bioczujników [105–110]. Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania do budowy czujników chemicznych układów dwuwymiarowych (warstw LB) zamiast trójwymiarowych jest fakt, że do przereagowania z warstwą potrzebna jest mniejsza liczba cząsteczek analitu (jonów) oraz że powtarzalna i jednakowa orientacja cząsteczek w warstwie ułatwia proces powstawania kompleksu cząsteczka aktywna–analit.

W celu sprzęgnięcia procesu wiązania analitu przez czujnik z dalszym przetworzeniem i/lub przekazaniem sygnału czujnik chemiczny powinien zawierać dwa elementy funkcjonalne: element rozpoznający, czyli *receptor* wytwarzający sygnał po przyłączeniu analitu oraz *przetwornik* – element przetwarzający ten sygnał w jakąś bezpośrednio obserwowalną wielkość. W czujnikach opartych na warstwach LB zarówno jako receptory, jak i przetworniki mogą być wykorzystane pojedyncze cząsteczki, ich fragmenty lub niewielkie agregaty. Czasami obie części może łączyć element pośredni – cząsteczka bądź fragment cząsteczki działający jak drut molekularny [111]. Schemat budowy czujnika chemicznego (biologicznego) przedstawiono na rys. 5.15. Mimo że czujniki biologiczne są przeznaczone do wykrywania konkretnych substancji biologicznych i związków chemicznych, same nie muszą mieć charakteru biologicznego [112]. Receptor jest najważniejszym elementem każdego czujnika, niezależnie od jego rodzaju bądź charakteru. Musi on bowiem mieć zdolność rozpoznawania konkretnej substancji lub grupy substancji chemicznych i w wyidealizowanej sytuacji nie powinien reagować (interferować) z innymi substancjami. Ze względu na charakter pracy czujniki analityczne można podzielić na czujniki z przetwornikami *elektrochemicznymi*, *optycznymi*, *piezoelektrycznymi* i *termicznymi*. Ze względu na powszechne zastosowanie największą grupę stanowią czujniki elektrochemiczne (z przetwornikami elektrochemicznymi). W grupie tej znajdziemy:

- czujniki *konduktometryczne*, w których przyłączenie analitu do receptora w wyniku sorpcji chemicznej lub fizycznej powoduje zmiany rozkładu jego ładunku elektrycznego, przejawiające się (mierzonymi) zmianami przewodnictwa elektrycznego,
- czujniki *potencjometryczne*, mierzące siłę elektromotoryczną ogniwa proporcjonalną do logarytmu stężenia badanej substancji; receptor jest elektrodą jednego z półogniw,
- czujniki *woltametryczne*, w których rosnący lub malejący potencjał powoduje utlenianie lub redukcję badanej substancji, a maksymalny prąd płynący w ogniwie jest wprost proporcjonalny do stężenia substancji elektroaktywnej.



Rys. 5.15. Schemat budowy (bio)czujnika (a) oraz analogia do nosa jako czujnika zapachu (b); receptorem są tu komórki węchowe, komórki i włókna nerwowe odgrywają rolę przetwornika, mózg zaś urządzenia pomiarowego

W projektowaniu i budowie czujników, w tym czujników LB, najczęściej stosuje się przetwarzanie sygnału elektrycznego lub optycznego. Aż do lat 80. dwudziestego wieku pojęcie *przetworniki optyczne* kojarzono głównie z przetwornikami fotometrycznymi, używanymi w spektroskopii lub w kolorymetrii. Rozwój technologii wytwarzania światłowodów nie tylko umożliwił znaczną miniaturyzację czujników optycznych, ale spowodował, że obecnie są one stosowane nie tylko w dziedzinie spektroskopii wewnętrznego odbicia, lecz także w spektroskopii absorpcyjnej, fluorescencyjnej, luminescencyjnej oraz w spektroskopii rezonansu plazmonów powierzchniowych i w badaniach rozproszenia światła.

Do najważniejszych parametrów charakteryzujących działanie czujników<sup>32</sup> należą:

- *Selektywność*, czyli zdolność do rozróżniania rozmaitych substancji. Jest to jeden z najważniejszych parametrów czujnika. W zasadzie selektywność jest parametrem materiałowym, chociaż w pewnych przypadkach również praca przetwornika wnosi pewien udział do selektywności.

- *Czułość*, która jest miarą zdolności do wykrywania niewielkich ilości analitu. Nie powinna być ona gorsza niż  $10^{-6}$  M.

<sup>32</sup>Zasadę działania czujników (przetworników) piezo- i piroelektrycznych oraz użycie do ich konstrukcji warstw LB omówiono już w p. 5.1. W niniejszym paragrafie zostaną przedstawione właściwości i budowa chemicznych i biologicznych czujników elektrochemicznych i optycznych.

- *Dokładność* (powtarzalność), świadcząca o stabilności procesów zachodzących w czujniku. Czujniki analityczne powinny mieć powtarzalność nie gorszą niż  $\pm 5\%$ .
- *Czas odpowiedzi* jest czasem, jaki upływa od ekspozycji czujnika na wpływ analitu do zakończenia przetwarzania sygnału. Czujniki chemiczne charakteryzują się znacznie krótszym czasem odpowiedzi niż czujniki biologiczne, dla których znacznie przekracza on zazwyczaj 30 s.
- *Czas regeneracji*, czyli czas, po upływie jakiego czujnik może wykonać kolejny pomiar. Nie powinien być on dłuższy niż kilkanaście minut.
- *Czas życia czujnika*, który jest miarą stabilności i trwałości materiału detektora i/lub przetwornika. Materiały organiczne używane jako detektory miewają trwałość od kilku dni do kilkunastu miesięcy.

### 5.7.1. Możliwości zastosowania czujników w sieciach neuronowych

Konwencjonalne użycie pojedynczego czujnika gazowego, chemicznego lub biologicznego dostarcza w jednym pomiarze informacji w postaci jednej liczby, np. rezystancji lub spadku napięcia na rezystorze referencyjnym. Oznacza to, że w najlepszym razie możemy podać stężenie badanej substancji, a i to bez określenia wpływu otoczenia. Zastosowanie matrycy czujników pozwala rozróżniać wpływ kilku składników analitu, niestety nie całkowicie eliminując problem zakłóceń.

Interesującą dziedziną zastosowania matryc czujników są tzw. *elektroniczne nosy*, przeznaczone m.in. do oceny jakości produktów żywnościowych<sup>33</sup>. Ich zaletą ma być powtarzalność pomiaru, co jest bardzo istotne w przypadku standaryzacji i wydawania certyfikatów analitycznych oraz obiektywizm ekspertyz dokonywanych automatycznie przez sieć neuronową [116], czyli zbiór sprzętowych lub programowych symulatorów modeli matematycznych, realizujących pseudorównoległe przetwarzanie informacji. Podstawową cechą sztucznych sieci neuronowych jest zdolność do aproksymacji wartości funkcji wielu zmiennych w przeciwieństwie do interpolacji, uzyskiwanej w przetwarzaniu algorytmicznym. Oznacza to, że sieci neuronowe wymagają jednorazowego nauczania, wykazując jednocześnie tolerancję na nieciągłości, przypadkowe zaburzenie lub nawet braki w zbiorze uczącym. Ze względu na specyficzne cechy i ważne zalety sieci neuronowe znajdują zastosowanie do klasyfikowania obiektów, prognozowaniu wielu typów rozmaitych procesów oraz aproksymacji wartości funkcji.

Podstawowym elementem składowym sieci jest neuron. Zbiór równoległe połączonych neuronów, na wejścia których są podawane sygnały, np. ze zbioru czujników, stanowi tzw. warstwę wejściową. Każdy sygnał docierający do wejścia neuronu jest

---

<sup>33</sup>Bardzo intensywne badania nad budową sztucznego nosa prowadzono w połowie lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku. W prasie naukowej często pojawiały się doniesienia o budowie „nosów” rozróżniających pochodzenie (wytwórnę) podobnych gatunków piwa, wina lub kawy [113–115].



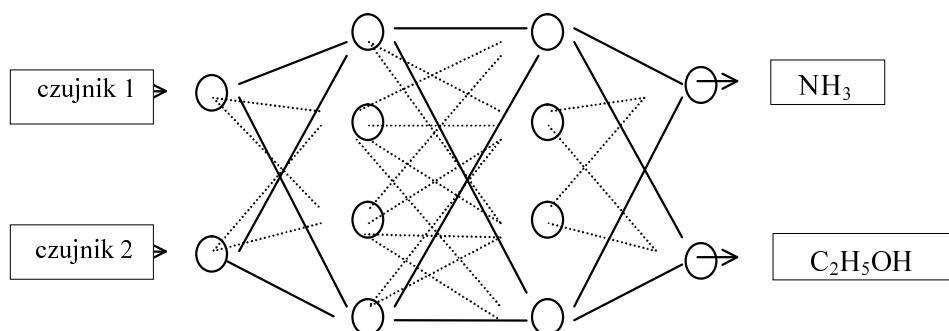
mnożony przez odpowiadającą mu wartość liczbowa, zwaną wagą. Wpływa ona na udział danego sygnału wejściowego w tworzeniu sygnału wyjściowego. Waga może być dodatnia lub ujemna. Jeśli między neuronami nie ma połączenia, to waga jest równa 0. Zsumowane iloczyny sygnałów i wag stanowią argument funkcji aktywacji neuronu. Wartość funkcji aktywacji jest sygnałem wyjściowym z neuronu i jest podawana do neuronów warstwy następnej. W zależności od problemu, jaki się ma rozwiązać, funkcja aktywacji może mieć postać funkcji progowej (skoku jednostkowego), funkcji liniowej lub nieliniowej. Dla sieci wielowarstwowych najchętniej bywają stosowane funkcje nieliniowe, ponieważ mogą płynnie odwzorowywać dowolne zależności między wejściem a wyjściem sieci. Funkcja aktywacji powinna charakteryzować się ciągłym przejściem od wartości minimalnej do maksymalnej, mieć ciągłą i łatwą do obliczenia pochodną oraz oferować możliwość wprowadzenia do argumentu parametru do ustalania kształtu krzywej. Najczęściej stosowaną funkcją aktywacji jest tzw. funkcja sigmoidalna typu  $1/(1 + e^{-x})$ . Pojemność informacyjna pojedynczego neuronu nie jest duża. Powiększenie pojemności i zdolności przetwarzania uzyskuje się przez odpowiednie połączenia wielu neuronów, prowadzące do powstania sieci wielowarstwowej, tj. zawierającej warstwy ukryte między warstwą wejściową a wyjściową. Przyjmuje się, że sieć z dwiema warstwami ukrytymi powinna nauczyć się rozwiązywania większości problemów.

Dobór liczby neuronów w warstwach ukrytych jest najtrudniejszym zadaniem w projektowaniu sieci. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że liczba neuronów w warstwie ukrytej stanowi pierwiastek kwadratowy z iloczynu liczby neuronów w warstwie wejściowej i wyjściowej. Pierwszą czynnością w procesie uczenia sieci jest przygotowanie dwóch ciągów danych: uczącego i weryfikującego. Ciąg uczący stanowi zbiór danych w miarę dokładnie charakteryzujących rozwiązywany problem. Jednorazowa porcja danych jest nazywana wektorem uczącym, który składa się z wektora wejściowego, czyli zbioru danych wprowadzanych na wejście sieci oraz wektora wyjściowego, czyli zbioru danych, jakie sieć powinna wygenerować na wyjściu. Po przetworzeniu wektora wejściowego porównuje się wartości otrzymane z wartościami oczekiwanymi i wyznacza błąd odpowiedzi. Błąd ten jest wprowadzany do sieci w odwrotnej kolejności niż wektor wejściowy, tj. od warstwy wyjściowej do wejściowej i na jego podstawie następuje taka korekcja wag w każdym neuronie, aby ponowne przetworzenie tego samego wektora wejściowego dawało zmniejszenie błędu odpowiedzi. Procedurę taką powtarza się aż do wygenerowania przez sieć błędu mniejszego niż założony. Aby zweryfikować działanie sieci i zbadać, czy może ona efektywnie generalizować zadanie, którego się „nauczyła”, należy podać na wejście sieci dane ze zbioru weryfikacyjnego. W tym procesie błędy nie są propagowane wstecz, a jedynie jest rejestrowana liczba poprawnych odpowiedzi. Ponieważ wagi początkowe, z którymi sieć rozpoczynała naukę, są na ogół liczbami przypadkowymi, więc po nauczeniu sieci należałoby wygenerować nowe wagi i powtórzyć całą procedurę.

Autor zbudował i przetestował miniaturową sieć neuronową, służącą do rozpoznawania składników mieszaniny alkohol etylowy–amoniak w powietrzu i pomiaru ich stężenia. Sieć stanowiły umieszczone w komorze mieszalnika gazów (eksykator

próżniowy o pojemności 1,765 dm<sup>3</sup> wraz z rurkami doprowadzającymi) dwa konduktometryczne czujniki gazowe, w których warstwa LB składająca się z 3 lub 5 monowarstw mieszaniny 1:1 poli(oktadecylo pirołu) i 4-*t*-butylo ftalocyjaniny miedzi była naniesiona na układ palczastych elektrod<sup>34</sup>, do których przyłożono stałą różnicę potencjałów. Odpowiedzi czujników, czyli wartości prądu płynącego przez czujniki, były mierzone w funkcji stężenia gazu zarówno dla poszczególnych składników mieszaniny, jak i dla mieszanin gazów. Stężenie amoniaku w mieszaninie wynosiło od 0 do 45 ppm, etanolu zaś 0 do 10 ppm.

Opracowanie wyników oparto na jednowymiarowej sieci neuronowej z dwiema warstwami ukrytymi. Strukturę tej prostej sieci przedstawiono na rys. 5.16. Zawierała ona 2 neurony do zbierania danych w warstwie wejściowej, 2 warstwy ukryte i 2 neurony odpowiedzialne za pomiar stężenia amoniaku i etanolu w warstwie wyjściowej. Do „uczenia” sieci zastosowano algorytm Levenberga–Marquardta [117]. Wyniki pomiaru stężeń podzielono w następujący sposób: do nauki sieci wykorzystano 50% danych, 25% wykorzystano jako zbiór weryfikacji nauki i 25% jako zbiór testowy.

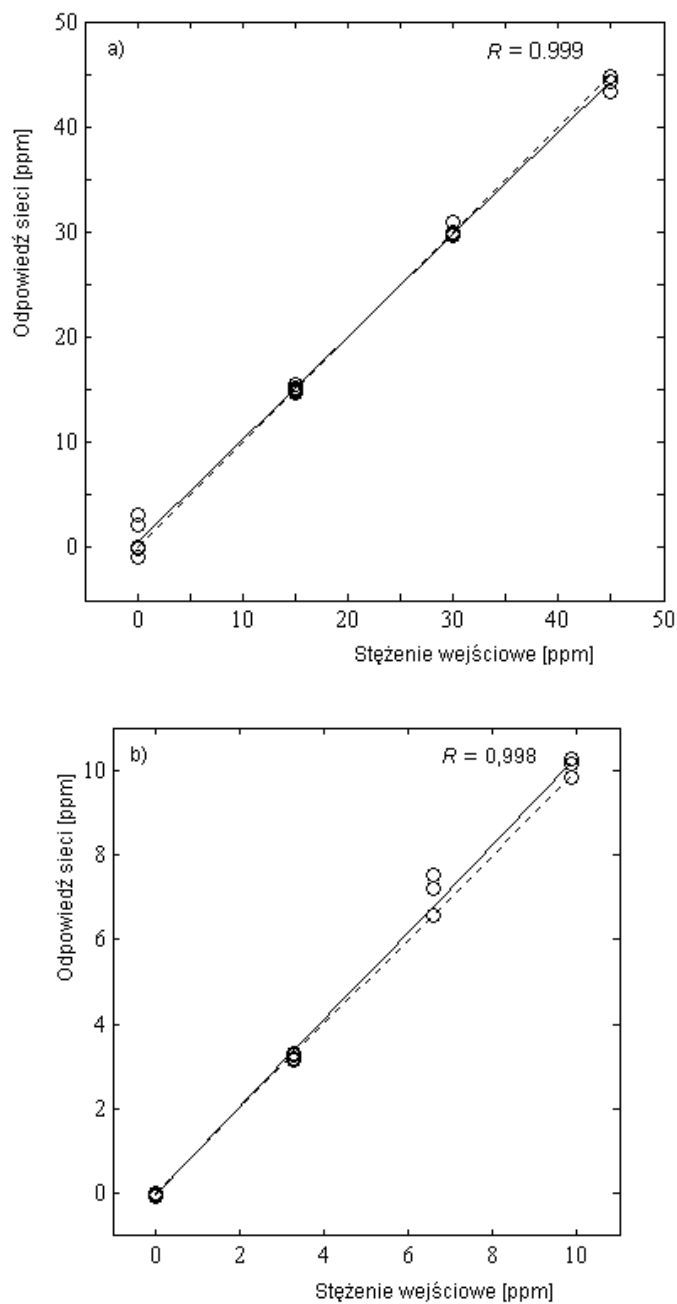


Rys. 5.16. Struktura sieci neuronowej użytej do analizy mieszaniny amoniaku z etanolem

Na rysunku 5.17 przedstawiono wyniki analizy ilościowej amoniaku (a) i etanolu (b), oparte na sieci neuronowej oraz porównano je z najlepszym dopasowaniem liniowym. Średni błąd analizy nie przekraczał 1,2% dla całego zakresu stężeń etanolu i 1,3% dla amoniaku. Błędy maksymalne wynosiły odpowiednio 1,5 i 3,7%.

Interesujące możliwości poszerzenia działania sieci neuronowej bez zwiększania liczby jej elementów (czujników) kryją się w pomiarze odpowiedzi pojedynczego czujnika w różnych temperaturach. Uzyskany w tym przypadku zbiór odpowiedzi czujnika można potraktować tak samo jak odpowiedź typowej matrycy czujników. Dodatkową zaletą takiego rozwiązania jest możliwość wykonywania programu zmiany temperatury (podgrzewania) jednocześnie przez wszystkie czujniki.

<sup>34</sup>Opis konstrukcji konduktometrycznych czujników gazowych zbudowanych przez autora umieszczono jest w dalszej części niniejszego rozdziału.



Rys. 5.17 Wyniki analizy ilościowej amoniaku (a) i etanolu (b) wykonanej za pomocą sieci neuronowej; linia ciągła odpowiada aproksymacji liniowej;  $R$  oznacza parametr dopasowania do funkcji  $y = x$  (linia przerywana)

### 5.7.2. Przewodnictwo elektryczne warstw LB

Uporządkowane układy (warstwy) cząsteczek organicznych bardzo często charakteryzują się znaczną anizotropią przewodnictwa elektrycznego. W warstwie LB układu binarnego polipirol–kwas palmitynowy przewodnictwo w płaszczyźnie warstwy wynosi na przykład  $\sigma' = 20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a przewodnictwo w kierunku prostopadłym do warstwy (przewodnictwo skrośne)  $\sigma = 3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , co daje anizotropię (stosunek przewodnictwa w obu kierunkach) ok.  $10^7$  [118]. Przewodnictwo elektryczne opisuje się za pomocą (symetrycznego) tensora drugiego rzędu  $\sigma_{ik}$  [119].

Gdy prąd płynący przez próbkę ogranicza się do jej powierzchni, wygodnie jest zdefiniować przewodnictwo powierzchniowe  $\sigma'$  jako odwrotność oporności między przeciwnymi krawędziami kwadratu. Ze względu na to, że oporność ta nie zależy od rozmiarów kwadratu, jednostką przewodnictwa powierzchniowego jest  $[\Omega^{-1}]$ . Oznacza to, że w przypadku cienkich warstw grubości  $t$  w rzeczywistości mamy do czynienia z efektywnym przewodnictwem powierzchniowym  $\sigma' = \sigma t$ .

W wielu przypadkach, zwłaszcza gdy dotyczy to materiałów o średnio dużym i małym przewodnictwie elektrycznym, osobnym zadaniem staje się ustalenie oporności kontaktów<sup>35</sup>. W przypadku materiałów o małym przewodnictwie (dużej oporności) istotnym problemem pomiarowym stają się powierzchniowe upływności ładunku z elektrody wysokonapięciowej do amperomierza. Z tego powodu pomiar wykonuje się metodą trójelektrodową, w której dodatkowa elektroda, otaczająca elektrodę niskonapięciową, stanowi tzw. pierścień ochronny<sup>36</sup>.

Ze względu na symetrię pola elektrycznego najkorzystniejsze jest zastosowanie elektrod w postaci koncentrycznych pierścieni. Oporność  $R$  między nimi jest sumą oporności między współśrodkowymi okręgami o nieskończonej małej szerokości i średnim promieniu  $r$ :

$$R = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\rho}{2\pi r} dr \quad (5.17)$$

gdzie  $\rho$  jest efektywną opornością właściwą, a  $r_1$  – promieniem wewnętrznej elektrody,  $r_2$  – promieniem elektrody zewnętrznej i wówczas

$$\rho = 2\pi R \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (5.18)$$

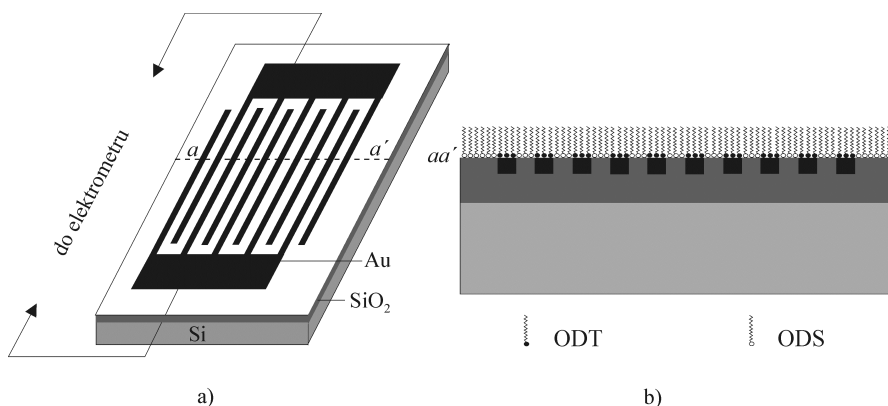
Taka geometria elektrod całkowicie definiuje obszar pomiarowy.

<sup>35</sup>W praktyce, gdy oporność próbki jest większa niż  $10^7 \Omega$  i porównywalna z oporem wewnętrznym woltomierza, dokładny pomiar prądu płynącego przez próbkę staje się trudny.

<sup>36</sup>Ze względu na symetrię rozkładu pola elektrycznego pomiar przewodnictwa w materiałach o dużej oporności należałoby wykonywać w geometrii radialnej [120].

Dla uproszczenia pomiar przewodnictwa wykonujemy niekiedy metodą dwuelektrodową. Jeśli powierzchnia jest płaska, to wystarczająco dobry kontakt zapewnia dociśnięcie do warstwy metalowych elektrod (drutów). Gdy powierzchnia jest bardzo twarda lub nierówna, elektrody trzeba namalować na powierzchni próbki za pomocą srebrnej lub grafitowej (*Aquadag*) pasty przewodzącej.

Choć prosta i powszechnie stosowana, metoda ta kryje w sobie poważną niedogodność, o której należy pamiętać. Rozpuszczalniki i rozcieńczalniki stosowane w pastach srebrnych i grafitowych mogą bowiem reagować z badanymi warstwami, rozpuszczać je lub nawet zmywać. Aby tego uniknąć, warstwę często nanosi się na odpowiedni układ elektrod osadzony uprzednio w sposób trwały na nieprzewodzącym podłożu (szkło, kwarc lub warstwa ditlenku krzemu), ale i w tym przypadku można mieć pewne zastrzeżenia. Po pierwsze – podobnie jak malowanie na powierzchni – ręczne nanoszenie prowadzi do niestandardowego układu elektrod, a więc i braku powtarzalności. Po drugie – nawet elektrody naniesione fotolitograficznie stanowią dla nakładanej warstwy LB wysoką przeszkodę w porównaniu z grubością warstwy (kilkadziesiąt razy wyższą). Może to spowodować tworzenie przez warstwę LB mostków nad przestrzeniami międzyelektrodowymi i zatrzymywanie w nich wody, co zmniejsza trwałość warstwy oraz zmienia jej przewodnictwo.



Rys. 5.18. Standardowy układ zagrzebanych elektrod używany przez autora i wsp. [118, 119] jako czujniki do pomiaru przewodnictwa elektrycznego warstw LB (a) oraz przekrój *aa'* przez płytkę z elektrodami (b). Całkowita grubość płytki wynosi 0,4 mm, grubość termicznie wytworzonej warstwy SiO<sub>2</sub> 120 nm, a grubość elektrod – 60 nm. Szerokość elektrod i odstęp między nimi są równe i wynoszą 0,2 mm. W celu homogenicznej hydrofobizacji powierzchnię płytki pokryto cząsteczkami oktadecyloliolu (ODT) i oktadecylosilanu (ODS)

Na rysunku 5.19 pokazano opracowany przez autora i wykonany w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej standardowy układ tzw. zagrzebanych elektrod Au, wypełniających rowki wytrawione wcześniej w warstwie SiO<sub>2</sub> techniką fotolitograficzną. Warstwa LB jest więc nakładana na gładką płaszczyznę, ponieważ powierzchnia złotych pasków nie wystaje ponad powierzchnię izolatora.

Stosując odpowiednie kropki, można całą powierzchnię podłoża uczynić hydrofobową lub hydrofilową (rys. 5.18) w zależności od potrzeb<sup>37</sup> [121, 122].

Uważa się powszechnie [123], że najpewniejszą metodą pomiaru przewodnictwa powierzchniowego jest metoda czteroelektrodowa, w której cztery punktowe elektrody umieszcza się (dociska lub maluje) w jednej linii, w równych odstępach  $d$  na badanej powierzchni. Przez zewnętrzne elektrody przepuszcza się prąd o natężeniu  $i$ , a spadek potencjału  $\Delta V$  mierzy się między wewnętrznymi elektrodami. Podobnie jak w przypadku pomiaru przewodnictwa objętościowego wyniki pomiarów nie zależą od oporności kontaktów, oczywiście jeżeli  $\Delta V$  jest mierzone woltomierzem o wystarczająco dużej oporności wewnętrznej. Valdes [124] pokazał, że w takiej geometrii przewodnictwo właściwe można opisać następującym wyrażeniem:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi d} \frac{i}{\Delta V} \quad (5.19)$$

Jeśli badana próbka ma skończone rozmiary, to mierzona oporność jest zazwyczaj większa niż w przypadku próbki „nieskończone” rozległej. Uwzględnienie tego faktu prowadzi do wyrażenia efektywnego przewodnictwa w postaci:

$$\sigma' = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{\Delta V} \quad (5.20)$$

Z równania tego wynika też, że pomiar przewodnictwa elektrycznego metodą czteroelektrodową uniezależnia otrzymany wynik od odstępów między elektrodami.

Trzeba również pamiętać o tym, że przewodnictwo powierzchniowe wielu materiałów używanych do wytwarzania warstw LB może mieć charakter jonowy i zależeć w znacznym stopniu od wilgotności.

Półprzewodzące warstwy typu LB lub samoorganizujące się (SA, ang. *Self Assembled*) bardzo często wykazują omowy charakter przewodnictwa (płynący przez warstwę prąd jest proporcjonalny do przyłożonego napięcia), które jest aktywowane termicznie, spełniając zależność Arrheniusa:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (5.21)$$

$\sigma_0$  jest tu stałą,  $\Delta E$  jest termiczną energią aktywacji przewodnictwa, a  $k_B$  – stałą Boltzmana. Dla większości materiałów omawianych w niniejszej pracy powierzchniowe przewodnictwo elektryczne warstw w temperaturze pokojowej wynosi od  $10^{-10}$  do  $10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>, a energia aktywacji od 0,1 do 1 eV. Przewodnictwo wielu materiałów, a zwłaszcza polimerów, może znacznie się zwiększyć po ich domieszkowaniu materiałami zarówno w postaci gazowej jak i ciekłej. Termin *domieszkowanie* ma w zastosowaniu do

<sup>37</sup>W kropce silanowej bądź siloksanowej hydrofobizujemy warstwę ditlenku krzemu, a następnie za pomocą odpowiedniego alkilmerkaptanu hydrofobizujemy złote elektrody. Powierzchnię hydrofilową (całego podłoża) otrzymujemy w kropce *piranha*.

skoniugowanych polimerów znaczenie nieco inne niż w przypadku domieszkowania półprzewodników nieorganicznych.

W sieci krystalicznej krzemu (czterowartościowego) domieszka zajmuje miejsce atomu krzemu. Atomy boru lub aluminium (pierwiastki III grupy) jako domieszki tworzą centra ubogie w elektrony („dziury”), atomy fosforu zaś (pierwiastek V grupy) centra z nadmiarem elektronów. Domieszkowanie pierwiastkami III grupy prowadzi do powstania półprzewodnika typu p, V grupy zaś – półprzewodnika typu n. W skoniugowanych polimerach reakcja domieszkowania jest w istocie reakcją przeniesienia elektronu (CT, ang. *Charge Transfer*) powodującą raczej częściowe utlenienie lub redukcję polimeru niż generację dziur, chociaż i tutaj częściowe utlenienie polimeru (usunięcie elektronów) nazywane jest domieszkowaniem typu p, a częściowa redukcja (dostarczenie elektronów) nazywana jest domieszkowaniem typu n. Klasycznym przykładem może tu być ftalocyjanina, której utlenianie (działanie  $\text{NO}_x$ ) powoduje zwiększenie przewodnictwa, a redukcja (działanie  $\text{NH}_3$ ) – jego zmniejszenie.

Z bardzo interesującym zjawiskiem mamy do czynienia, gdy półprzewodnikiem jest kompleks CT. Badając przewodnictwo warstw LB kompleksu CT 9,9-didodecylo fluorenu z TCNQ autor stwierdził, że zarówno domieszkowanie typu p, jak i typu n (działanie gazów tak utleniających, jak i redukujących) powodują wzrost przewodnictwa warstwy. Fakt ten można wytłumaczyć jeśli się weźmie pod uwagę, że dla stosunkowo słabego oddziaływania CT energia stanu podstawowego kompleksu ( $W_N$ ) może być reprezentowana przez energię dwu rozseparowanych składników kompleksu ( $W_\infty$ ) zmodyfikowaną przez niewiążący człon ( $G_0$ ) (który może być dodatni lub ujemny) oraz przez energię rezonansowego oddziaływania ( $X_0$ ) między stanami (AD) i ( $A^-D^+$ ) [125]:

$$W_N = W_\infty + G_0 - X_0 = W_0 - X_0$$

Wartość tej energii można oszacować za pomocą teorii zaburzeń drugiego rzędu. Energia stanu wzbudzonego ( $W_E$ ) będzie większa niż energia struktury datywnej  $A^-D^+$  ( $W_1$ ) o człon rezonansowy ( $X_1$ ):

$$W_E = W_1 + X_1$$

Kiedy w sąsiedztwie cząsteczki kompleksu zostanie zaadsorbowana cząsteczka gazu utleniającego lub redukującego, będzie ona oddziaływała albo z częścią donorową, albo akceptorową kompleksu. Wynikająca z tego zmiana ładunku części donorowej lub akceptorowej wpłynie na zmianę  $W_N$  zarówno przez zmianę członu niewiążącego  $G_0$  lub energii odpychania kulombowskiego  $G_1$ , jak i przez zmianę  $X_0$  lub  $X_1$ , lecz najbardziej wpłynie na zmniejszenie energii stanu wzbudzonego  $W_E$ . Może to doprowadzić do zmniejszenia całkowitej energii CT

$$E_{CT} = h\nu_{CT} = W_E - W_N = (W_1 - W_0) + (X_1 + X_0) = I^D - E^A + (G_0 - G_1) + (X_1 + X_0)$$

co może się manifestować wzrostem przewodnictwa elektrycznego warstwy kompleksu [126].

Rozważając naturę przeniesienia ładunku w materiałach molekularnych, musimy pamiętać, że materiał ten „łączy” dwie elektrody metaliczne, między którymi jest przyłożona pewna różnica potencjałów. Kierunek przeniesienia elektronu (utlenianie lub redukcja materiału molekularnego) zależy od położenia poziomu Fermiego w metalu elektrody względem poziomów molekularnych materiału organicznego. Przeniesienie elektronu zależy ponadto od siły adhezji (fizysorpcja lub chemisorpcja) między materiałem molekularnym a metalem elektrod [127].

Procesy domieszkowania mogą przebiegać zarówno na drodze chemicznej z użycie domieszki typu I<sub>2</sub> lub innych utleniaczy, jak i na drodze elektrochemicznej. Niezależnie jednak od sposobu domieszkowania podstawowe procesy elektryczne pozostają takie same. Przewodnictwo elektryczne domieszkowanych skoniugowanych polimerów zwiększa się nawet 10<sup>6</sup> razy, osiągając np. w przypadku polipirolu wartość ok. 100 S·cm<sup>-1</sup>. Jednak w dotowaniu chemicznym musimy brać pod uwagę wpływ domieszki (I<sub>2</sub>) na stabilność elektryczną kontaktów (Au, Ag, C) – parametr niezwykle ważny w praktyce.

Analiza elektrycznego przewodnictwa powierzchniowego i przewodnictwa skrośnego w warstwach materiałów (w tym warstwach LB) domieszkowanych, a także wielu materiałów niedomieszkowanych wskazuje, że zależność przewodnictwa od temperatury można często opisać za pomocą modelu przeskokowego o zmiennym zasięgu (VRH, ang. *Variable Range Hopping*) [128]. Szczególnie przydatny jest on do opisu przewodnictwa elektrycznego polimerów oraz kompozytów molekularnych [129, 130]. W modelu tym przeskok ładunku nie musi odbywać się między dwoma najbliższymi sąsiadami. Czasami korzystniejszy energetycznie może być przeskok na większą odległość (do dalszego sąsiada), ale przez niższą barierę potencjału. W przypadku przeskoków w przestrzeni trójwymiarowej przewodnictwo elektryczne można opisać równaniem:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(T_0/T\right)^{1/4}\right) \quad (5.22)$$

gdzie  $\sigma_0$  i  $T_0$  są stałymi.

W przypadku wysokoprzewodzących polimerów typu polipirolu czy politiofenu, w których jeden anion dopanta kompensuje ładunki trzech lub czterech „merów” (jednostek polimeru) dobre wyniki daje zastosowanie do opisu przewodnictwa modelu, w którym nośnik ładunku dokonuje przypadkowych przeskoków między stanami zlokalizowanymi na fragmentach sąsiednich łańcuchów [131]. W takim przypadku przewodnictwo elektryczne można wyrazić równaniem:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(2\alpha R) \exp(-E_a/kT) \quad (5.23)$$

gdzie  $E_a$  oznacza energię aktywacji przewodnictwa. Wielkość fragmentów, między którymi nośnik przeskakuje na odległość  $R$ , określa tzw. *dlugość lokalizacji*  $1/\alpha$ . Mimo że model ten nie dostarcza żadnych informacji o sytuacji nośnika wewnątrz łańcucha, to opis zbieżny z rzeczywistością pozwala przypuszczać, że czynniki odpowiedzialne za przewodnictwo makroskopowe są związane procesami (przeskokami) międzyłańcuchowymi.



Gdy pewne substancje, np. rozpuszczalniki ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), wbudowują się w strukturę cienkiej warstwy, mogą one tworzyć niewielkie obszary inkluzyjne o odrębnych właściwościach elektrycznych. W zależności od stopnia domieszkowania nośnik ładunku może albo przeskakiwać ponad barierę potencjału wytworzoną przez obszar gorzej przewodzący, albo/i tunelować przez tę barierę [130]. Przyjmując paraboliczny kształt bariery, można założyć, że przewodnictwo właściwe będzie proporcjonalne do iloczynu prawdopodobieństwa pokonania bariery  $P$  i odległości, na jaką zachodzi transport elektronu w elementarnym akcie przeniesienia, tj. szerokości bariery [133]. Prawdopodobieństwo  $P$  jest w tym przypadku sumą prawdopodobieństwa przeskoku ponad barierą (które jest proporcjonalne do  $\exp(-E_a/kT)$ ) i prawdopodobieństwa tunelowania ( $-[1 - \exp(-E_a/kT)]$ ). Można przyjąć, że współczynnik proporcjonalności, będący miarą częstości zderzeń nośnika z barierą, jest dla obu mechanizmów taki sam. Pozwala to wyrazić przewodnictwo elektryczne za pomocą zależności

$$\sigma \approx \left\{ \exp(-E_a/kT) + [1 - \exp(-E_a/kT)](D^+ - D^-) \right\} l \quad (5.24)$$

w której  $D^+$  i  $D^-$  są współczynnikami przenikania (transmisji) przez barierę w kierunku zgodnym (+) i przeciwnym (-) do kierunku pola elektrycznego<sup>38</sup>. Podobne podejście jest także stosowane do opisu przewodnictwa elektrycznego, gdy domieszka zostaje usunięta z warstwy [134].

Osobnym zagadnieniem jest przepływ przez próbkę (warstwę) prądu przemiennego. Mimo że w większości przypadków transport ładunku w stałym i zmiennym polu elektrycznym to zjawiska niezależne, dla niewielkich częstości oba zjawiska wnoszą pewien wkład w mierzone przewodnictwo elektryczne. Badanie dynamiki ruchów ładunku związanego lub swobodnego na granicy faz lub w jej pobliżu opiera się na pomiarach zespolonego przewodnictwa elektrycznego:

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad (5.25)$$

gdzie  $\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega)$  i  $\sigma''(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon'(\omega)$ .  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni, a  $\epsilon'(\omega)$  rzeczywistą częścią przenikalności elektrycznej,  $\epsilon''(\omega)$  zaś jej częścią urojoną. W materiałach przejawiających mierzalne przewodnictwo stałoprądowe  $\epsilon(\omega)$  jest związane wyłącznie z wysokoczęstotliwymi stratami elektrycznymi:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \quad (5.26)$$

Pomiar impedancji zmiennoprądowej i admitancji (przewodnictwa pozornego) stał się ostatnio ważnym narzędziem badań warstw LB i warstw samoorganizujących się na podłożach metalicznych [135, 136]. Polega on na przyłożeniu do dielektryka zna-

<sup>38</sup>Pole elektryczne powoduje obniżenie bariery podczas ruchu nośnika w kierunku zgodnym z kierunkiem pola i zwiększa ją, gdy ruch odbywa się w przeciwnym kierunku.

nej różnicy potencjałów i obserwacji prądu w domenie częstości (pomiarze przesunięcia fazowego i amplitudy, czyli składowej rzeczywistej i urojonej prądu).

### 5.7.3. Elektrochemiczne czujniki gazowe i chemiczne

W 1992 roku Drummond i wsp. zaproponowali zastosowanie monomolekularnych warstw polimerowych do pokrywania powierzchni otwartych zbiorników wodnych w celu ich ochrony przed nadmiernym parowaniem [137]. Stosowane wcześniej warstwy oktadekanolu charakteryzowały się wystarczająco małym współczynnikiem przepuszczalności pary wodnej, ale falowanie i wiatr powodowały przemieszczanie się warstwy i odsłanianie czystej powierzchni. Badania w warunkach laboratoryjnych pokazały, że współczynnik przepuszczalności pary wodnej przez doskonałej jakości monowarstwy Langmuira polimerów, takich jak polioktadecyloakrylany i metakrylany oraz poli(stearyniany winylu) jest 5–6 razy mniejszy niż dla warstw oktadekanolu, utrzymywanych pod takim samym ciśnieniem powierzchniowym ( $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Warstwy te są znacznie wytrzymalsze i bardziej elastyczne. Choć pozornie dalekie od elektroniki molekularnej, wyniki tych badań wskazują na możliwą obecność wody wewnątrz warstwy, choćby tylko w trakcie dyfuzji przez nią zawilgoconego gazu. W zależności od tego czy gaz ten ma właściwości utleniające, czy redukujące może on w obecności cząsteczek wody w warstwie znacznie zmodyfikować jej właściwości fizykochemiczne, np. przez zmianę pH [138]. Wyniki tych badań podobnie jak wyniki badań Riedla i wsp. [139] dotyczące przenikalności rozmaitych gazów ( $\text{N}_2$ , He,  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ ) przez porowate membrany polidimetylosiloksanowe pokryte warstwami LB poliglutaminianów wskazują, że istnieje możliwość użycia warstw LB do poprawy lub zmiany selektywności czujników gazowych i chemicznych. Podobnie Miroguchi i wsp. [140] zmieniali szybkość dyfuzji gazów przez porowate szkło, pokrywając je warstwami LB dialkiloalkoksylsilanów zawierających nawet 200 monowarstw. Stwierdzili oni, że w tym zakresie grubości pokryć współczynnik przenikalności gazów<sup>39</sup>, takich jak  $\text{H}_2$ , He,  $\text{CH}_4$ , *i*-Bu oraz Xe przez układ maleje proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego masy molekularnej gazu ( $M^{-1/2}$ ).

Przytoczone przykłady pokazują, że pokrywanie czujników gazowych lub chemicznych (enkapsulacja) odpowiednimi warstwami LB może stanowić dodatkowe narzędzie w rękach konstruktorów czujników.

Przeniesienie ładunku (CT) między adsorbowaną cząsteczką gazu utleniającego lub redukującego a powierzchnią półprzewodnika [141] może wpływać na przewodnictwo powierzchniowe lub, jeśli to wynika z reakcji zachodzącej na powierzchni, ładunek elektryczny może być wstrzykiwany do wnętrza materiału i zmieniać także przewodnictwo objętościowe. Zarówno cząsteczki zaadsorbowanego gazu, jak i produkty reakcji powierzchniowych mogą dyfundować do wnętrza półprzewodnika (war-

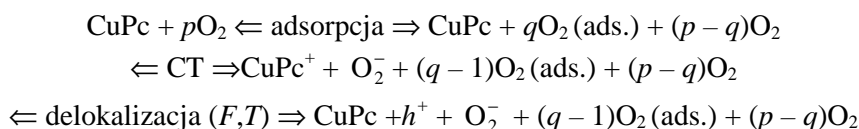
<sup>39</sup>Współczynnik przenikalności gazów przez porowate szkło miewa zazwyczaj wartość  $10^{-5}$ – $10^{-6} \text{ cm}^3$  (STP)·cm·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> cm Hg.

stwy), zmieniając zarówno jej przewodnictwo elektryczne, jak i inne właściwości fizykochemiczne [142].

Mimo że zainteresowania konstruktorów koncentrują się głównie na szybkich i odwracalnych czujnikach wielokrotnego użytku, nie można pominąć przydatności czujników jednorazowych. Mogą one służyć jako czujniki ostrzegające o zagrożeniu, jeśli tylko są odpowiednio czułe, a czas ich odpowiedzi – wystarczająco krótki. Ze względu na niską temperaturę pracy i łatwość oraz niskie koszty wytwarzania niebagatelną rolę odgrywają czujniki oparte na materiałach organicznych [100, 104, 143]. Jako przykład mógłby posłużyć ultracienkowarstwowy czujnik  $\text{H}_2\text{S}^{40}$ . Jak się okazuje, sole kwasów tłuszczowych, np. stearynowego czy arachidowego, mogą łatwo reagować z cząsteczkami  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{H}_2\text{Se}$ , tworząc nanocząstki siarczków lub selenków metali, rozproszone w matrycach LB. Prawie doskonale uporządkowanie warstw LB soli kwasów tłuszczowych ułatwia penetrację gazu w głąb warstwy, a dzięki dużemu stosunkowi powierzchni do objętości czas odpowiedzi może być bardzo krótki [22]. Niestety, czujniki jednorazowe stanowią jedynie wąski margines zainteresowania badaczy.

Konstrukcja wielu czujników analitycznych niezależnie od zasady i sposobu ich działania opiera się na związkach heteroaromatycznych zawierających układ wiązań sprzężonych. Dzięki unikatowemu połączeniu fotoaktywności oraz zdolności do modyfikacji struktury elektronowej do tego celu nadaje się szczególnie grupa złożonych związków makrocyklicznych, takich jak porfiryny i ftalocyjaniny (por. rys. 4.30 oraz p. 4.1.7). Związki te ulegają wielu typom reakcji chemicznych (koordynacja, polimeryzacja, agregacja, utlenianie i redukcja, kataliza, sorpcja oraz przemiany fotochemiczne), mogą więc znaleźć zastosowanie do konstrukcji czujników chemicznych wszystkich typów. Szczególnie przydatne mogą być ftalocyjaniny metali ze względu na to, że zarówno centralny atom metalu, jak i cały sprzężony układ wiązań  $\pi$ - $\sigma$  mogą oddziaływać w sposób specyficzny z cząsteczkami zaadsorbowanego gazu utleniającego lub redukującego.

Oddziaływanie między systemem  $\pi$ -elektronowym cząsteczki ftalocyjaniny, np. ftalocyjaniny miedzi (CuPc) a cząsteczką gazu akceptorowego (utleniającego) może polegać na utworzeniu stanu CT i jego dysocjacji w zewnętrznym polu elektrycznym, zgodnie z następującym schematem [145]:

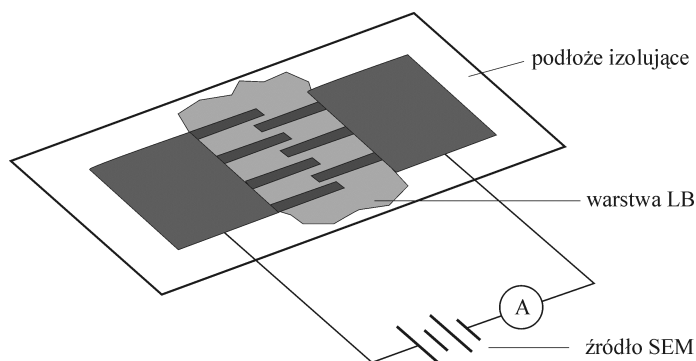


w którym  $p$  jest liczbą cząsteczek gazu utleniającego wokół cząsteczki ftalocyjaniny,  $q$  – liczbą zaadsorbowanych cząsteczek gazu, a  $h^+$  oznacza dziurowy nośnik prądu.

<sup>40</sup>Wprawdzie siarkowodór jest gazem o zapachu łatwo wyczuwalnym węchem już w bardzo małych stężeniach (poniżej 5 ppm), ale nawet krótkotrwałe wdychanie tego gazu o stężeniu 20–150 ppm może spowodować trwałe uszkodzenie dróg oddechowych, a 5-minutowa ekspozycja na  $\text{H}_2\text{S}$  o stężeniu powyżej 800 ppm może spowodować nawet śmierć człowieka [144].

Zgodnie ze schematem elektryczne parametry warstwy CuPc po adsorpcji gazu utleniającego mogą się zmienić w wyniku dwu procesów:

Mogą nastąpić zmiany potencjału powierzchniowego spowodowane obecnością ujemnie naładowanych jonów gazu na powierzchni warstwy, co powoduje zaginanie pasm i może być wykryte w eksperymencie typu FET [48, 146] (por. p. 5.4). Może również zwiększyć się stężenie dziur wewnątrz warstwy, związane z przesunięciem poziomu Fermiego w kierunku poziomu HOMO ftalocyjaniny [147], co z kolei manifestuje się zmianami przewodnictwa elektrycznego. Wykorzystanie zmian przewodnictwa elektrycznego porfiryn, ftalocyjanin oraz układów mieszanych zawierających ftalocyjaniny stało się punktem wyjścia do budowy ogromnej liczby konduktometrycznych czujników gazowych i chemicznych [105–107, 148–153 i referencje tam podane]. W większości przypadków wpływ atmosfery na przewodnictwo bada się, mierząc prąd płynący przez czujnik znajdujący się w komorze pomiarowej linii gazowej między złotymi<sup>41</sup>, palczastymi elektrodami, umieszczonymi na warstwie [106] lub pod nią [122] (rys. 5.18 i 5.19, por. też p. 5.7.2).



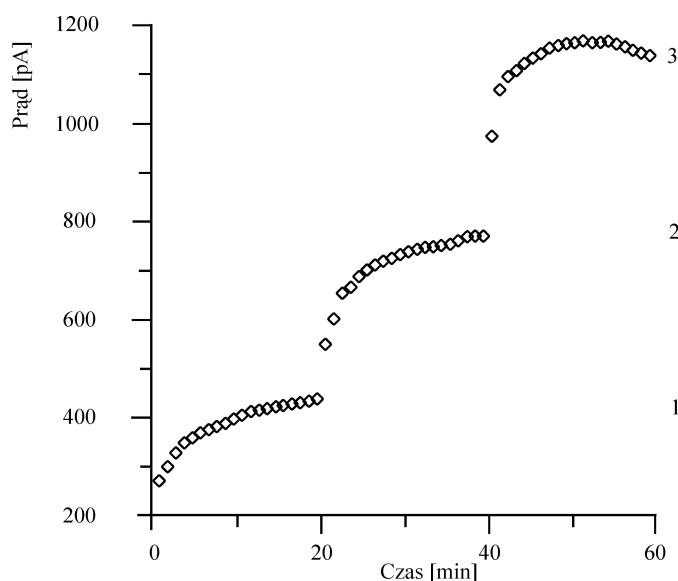
Rys. 5.19. Schemat konduktometrycznego czujnika gazowego

Profesjonalną linię gazową stanowi zestaw zaworów sterowany mikroprocesorem, umożliwiający sporządzenie w komorze mieszającej mieszaniny gazów o żądanym składzie i ciśnieniu. Wmontowując w taką linię odpowiednie płuczki lub suszki, można gaz odpowiednio nawilżyć lub osuszyć<sup>42</sup>. Tak przygotowany gaz, wpuszczony do komory pomiarowej, stanowi atmosferę pracy czujnika. Badanie odpowiedzi czujnika polega na pomiarze przewodnictwa (wartości prądu) gazu o ustalonym stężeniu w zależności od

<sup>41</sup>Materiał elektrod nie powinien reagować z analitem, najlepiej więc używać elektrod z metali szlachetnych (Pt, Au, Ag). Wysoka temperatura topnienia platyny oraz jej wysoki koszt, a także reaktywność srebra ze związkami siarki powodują, że najczęściej stosowanym materiałem na elektrody w czujnikach chemicznych jest złoto.

<sup>42</sup>Należy pamiętać o możliwej obecności wilgoci w warstwie, zwłaszcza gdy ustala się mechanizm przewodnictwa elektrycznego. Gazy utleniające po rozpuszczeniu w wodzie mogą tworzyć kwasy. Może się więc zdarzyć, że pomiar wpływu gazów na przewodnictwo (wilgotnej) warstwy (czujnika) zostanie całkowicie zafałszowany przez jonowe przewodnictwo elektrolitu wewnątrz warstwy.

czasu. Zmierzoną przez autora i wsp. [107] zależność prądu płynącego przez czujnik (od 3 do 5 warstw LB mieszaniny 4-*t*-butyloftalocyjaniny miedzi z polioktadecylotiofenem) od ciśnienia dla rosnącego stężenia  $\text{NO}_2$  dla przykładu pokazano na rys. 5.20.

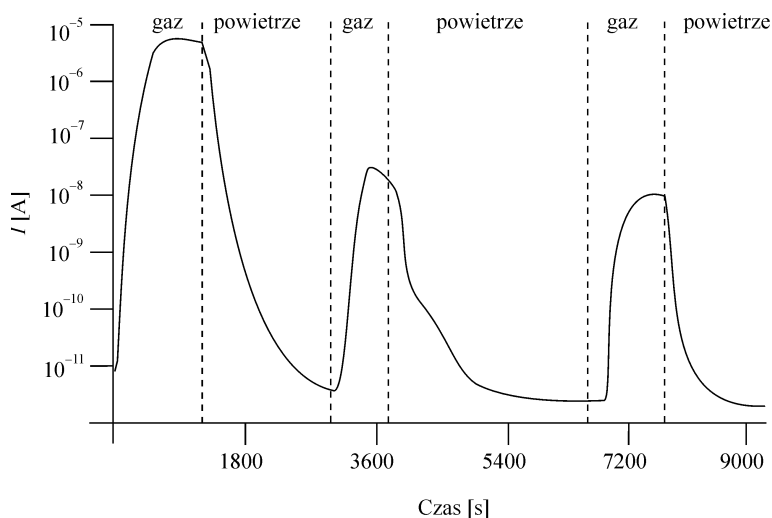


Rys. 5.20. Zależność prądu płynącego przez czujnik od stężenia  $\text{NO}_2$  w powietrzu otaczającym próbkę (3 monowarstwy kompozytu 1:3 4-*t*-butyloftalocyjaniny miedzi i PODT): 1 – 4,13 ppm  $\text{NO}_2$ , 2 – 8,26 ppm  $\text{NO}_2$ , 3 – 12,39 ppm  $\text{NO}_2$ ; Czas dochodzenia do równowagi – 20 min

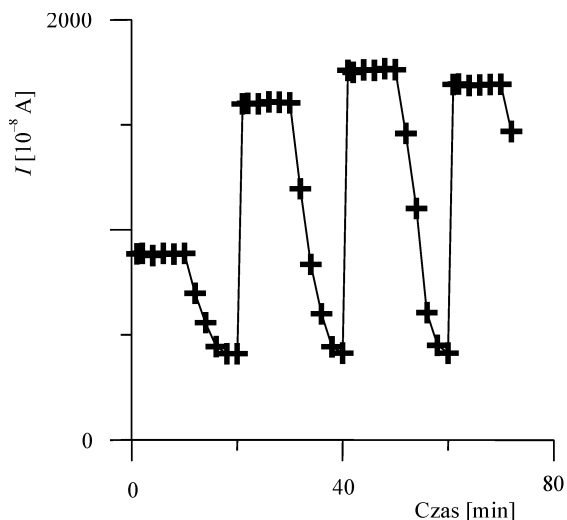
Okresowe ekspozycje czujnika na działanie gazu o określonym stężeniu pozwala sporządzić tzw. charakterystykę *on-off*<sup>43</sup> i ustalić czułość czujnika. Na rysunku 5.21 pokazano zależność prądu czujnika od obecności ditlenku azotu (czas ekspozycji 20 min) o stężeniu 300 ppm (charakterystyka *on-off*) dla zbudowanego przez autora i wsp. czujnika opartego na kompozycie molekularnym polidecyliotiofen–kwas dokozanowy (C10PT-DA) o składzie 3:1 [154]. Cechą charakterystyczną materiału tego typu jest bardzo duży (ok.  $10^6$ -krotny) wzrost przewodnictwa pod wpływem pierwszego kontaktu warstwy z gazem toksycznym. Kolejne ekspozycje na działanie gazu charakteryzują się mniejszymi (ok. 50%), ale mniej więcej stałymi przyrostami natężenia prądu (od kilku do kilkudziesięciu ekspozycji). Im krótszy jest czas narostu prądu do wartości równowagowej i im mniejsze stężenie gazu dające mierzalną zmianę prądu, tym czujnik jest czulszy. Obserwacja czasowej zależności prądu w równowagowych warunkach ustalonego ciśnienia (stężenia) gazu określa stabilność czujnika. Czasami, gdy nie dysponuje się profesjonalną linią gazową, można zależność typu *on-off*

<sup>43</sup>Charakterystyka *on-off* powstaje podczas wielokrotnego pomiaru maksymalnej wartości prądu w obecności gazu i po jego usunięciu (odpompowaniu czy przepłukaniu czystym powietrzem lub gazem inertnym).

odtworzyć na podstawie wyników pomiaru stabilności i czasu desorpcji gazu w warunkach statycznych (przepłukiwanie przez wstrzykiwanie do komory pomiarowej porcji suchego powietrza). Zrekonstruowaną w ten sposób krzywą *on-off* dla zbudowanego przez autora i wsp. [107] czujnika na bazie kompozytu molekularnego 4-*t*-butyloftalocyjaniny miedzi z polioktadecylotiofenem (PODT) przedstawiono na rys. 5.22.



Rys. 5.21. Wpływ tlenków azotu na przewodność elektryczną 10-warstwowego czujnika zbudowanego na bazie kompozytu C10PT-DA, o składzie 3:1, okresowo poddawane działaniu tlenków azotu o stężeniu 300 ppm. Napięcie pracy czujnika wynosi 100 V [154]



Rys. 5.22. Zrekonstruowany na podstawie wyników pomiarów stabilności i czasu desorpcji wpływ ditlenku azotu (4,13 ppm) na przewodność czujnika LB (5 monowarstw), opartego na kompozycie molekularnego 4-*t*-butyloftalocyjanina miedzi z polioktadecylotiofenem (1:3) [107]

Mimo olbrzymiej liczby prac poświęconych czujnikom zbudowanym na bazie ftalocyjanin i porfiryn materiały te nie stanowią jedynej grupy związków obiecujących pod względem zastosowania w czujnikach. Wiele uwagi poświęcono kompozytom

molekularnym [98, 107, 123, 152, 155, 156] oraz kompleksom CT i solom jonorodnikowym opartym na TCNQ i/lub TTF [105, 126, 157–160]. Ponieważ donorowo-akceptorowe właściwości materiału determinują wszystkie składniki kompozytu [98, 153] lub kompleksu CT [126, 105, 157], więc stwarza to ogromne możliwości manipulacji parametrami materiałowymi w celu osiągnięcia optymalnej selektywności, czułości i czasu odpowiedzi czujnika.

Pomiary zmian przewodnictwa w zależności od rodzaju i ciśnienia gazu otaczającego próbkę, a zwłaszcza badanie wpływu temperatury na te zmiany dostarcza informacji o mechanizmie adsorpcji i desorpcji gazu na powierzchni warstwy. Charakter tych zmian może wskazywać na fizyczny, chemiczny bądź mieszany charakter adsorpcji gazu na materiale czujnika. Adsorpcję fizyczną opisuje izoterma Freundlicha, adsorpcję chemiczną – model Langmuira zakładający pokrycie powierzchni tylko jedną warstwą adsorpcyjną, a wielowarstwową adsorpcję gazu rzeczywistego – teoria Brunauera–Emmeta–Teller (BET). W stanie stacjonarnym lub w warunkach ustalonego przepływu gazu nad czujnikiem z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że stężenie adsorbowanych cząsteczek gazu jest wprost proporcjonalne do jego ciśnienia. Jeśli więc założymy, że przewodnictwo elektryczne jest wprost proporcjonalne do liczby zaadsorbowanych cząsteczek gazu aktywnego, to dla stałej różnicy potencjałów zależność wartości mierzonego prądu od ciśnienia można przybliżyć izotermą Freundlicha:

$$S(p) = I(p) - I(0) = kX(p) = kp^\gamma \quad (5.27)$$

gdzie  $I(0)$  i  $I(p)$  są wartościami prądu mierzonego przed admisją gazu i pod ciśnieniem  $p$ ,  $X(p)$  jest ułamkiem powierzchni pokrytym przez gaz, a  $k$  i  $\gamma$  – stałymi [106]. W przypadku adsorpcji chemicznej raczej niż fizycznej zależność wartości mierzonego prądu dla stałej różnicy potencjałów od ciśnienia gazu opisuje izoterma Langmuira:

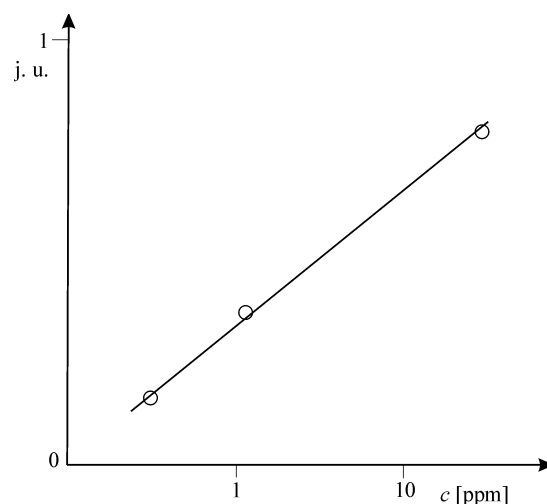
$$S(p) = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (5.28)$$

$K$  jest tu parametrem eksperymentalnym, który może odpowiadać stosunkowi stałych szybkości adsorpcji i desorpcji  $k_a/k_d$ . Jeśli jednak decydującą rolę zaczyna odgrywać adsorpcja fizyczna, jak np. w przypadku nakładania multiwarstw, i istnieje możliwość wystąpienia kondensacji kapilarnej, to najlepiej zastosować teorię BET:

$$S(p) = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (5.29)$$

$S(p)$  ma sens podobny jak w równaniach pozostałych izoterm, lecz jego graniczna wartość dąży do nieskończoności,  $x$  jest względnym ciśnieniem  $p/p^0$ , mierzonym względem ciśnienia pary nasyconej  $p^0$  nad cieczą,  $C$  zaś bezwymiarową stałą, zależną od temperatury [107]. Rozstrzygnięcia, który model lepiej opisuje adsorpcję w jakimś konkretnym przypadku, można dokonać, sporządzając wykres zależności przewodnic-

stwa od ciśnienia gazu w odpowiednich współrzędnych. Jeśli np. adsorpcja przebiega zgodnie z modelem Freundlicha, to zależność  $\log S(p)$  od  $\log p$  powinna być linią prostą. W przypadku modelu Langmuira prostoliniowa powinna być zależność  $p/S(p)$  od  $p$ , gdy natomiast zastosowanie ma model BET, linią prostą powinna być zależność  $x/V(1-x)$  od  $x$  ( $V$  jest objętością zaadsorbowanego gazu). Autor i wsp. badali przewodnictwo czujnika zbudowanego z trzech warstw LB 4-*t*-butyloftalocyjaniny miedzi (4TBCuPc) i stwierdzili, że adsorpcję ditlenku azotu na takim układzie dość dobrze opisuje izoterma Freundlicha. Zależność  $\log \Delta I$  od  $\log c$  dla małych stężeń gazu jest linią prostą (rys. 5.23) o nachyleniu nieco mniejszym od 1, co może świadczyć o konkurencyjnym działaniu zaadsorbowanego w trakcie operacji wytwarzania czujnika tlenu.



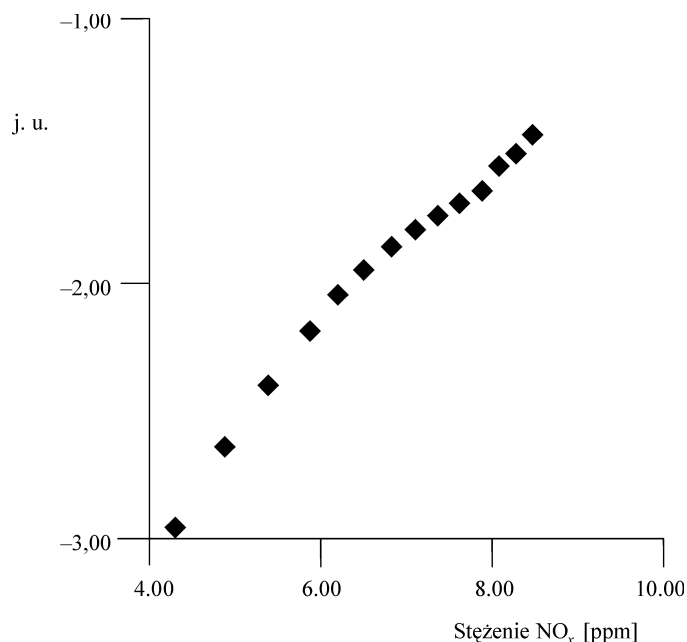
Rys. 5.23. Aproksymacja izotermy adsorpcji Freundlicha we współrzędnych  $\log \Delta I$  od  $\log c$  dla odpowiedzi prądowej czujnika składającego się z 3 monowarstw 4TBCuPc na działanie ditlenku azotu w zakresie stężeń od 0,5 do 12 ppm [106]

Adsorpcję ditlenku azotu na powierzchni kompozytu molekularnego 4TBCuPc z polioktadecylotiofenem (PODT) w tym samym zakresie stężeń lepiej opisuje model BET (rys. 5.24).

Nie mniej ważna niż selektywna odpowiedź czujnika gazowego jest selektywna odpowiedź czujnika elektrochemicznego. Modyfikację selektywności na granicy faz elektroda–roztwór można zapewnić przez pokrycie powierzchni elektrody warstwami o kontrolowanych właściwościach chemicznych i strukturalnych. Doskonale do tego celu nadaje się technika Langmuira–Blodgett [161] oraz technika warstw samoorganizujących się (SAM, ang. *Self Assembled Monolayers*) [162]. Immobilizacja ściśle kontrolowanej, niewielkiej liczby cząsteczek o specyficznych właściwościach umożliwia kontrolę dostępu jonów do powierzchni elektrody (przez cząsteczki „bramki”) [161], a tym samym do kontroli jej odpowiedzi. Wprawdzie techniką SAM otrzymuje



się warstwy nieco lepiej uporządkowane, lecz technika LB zapewnia większą swobodę wyboru aktywnych cząstek, jej zastosowanie nie ogranicza się jedynie do powierzchni złotych lub srebrnych oraz istnieje możliwość znacznie lepszej kontroli stężenia składników w układach wieloskładnikowych [163].



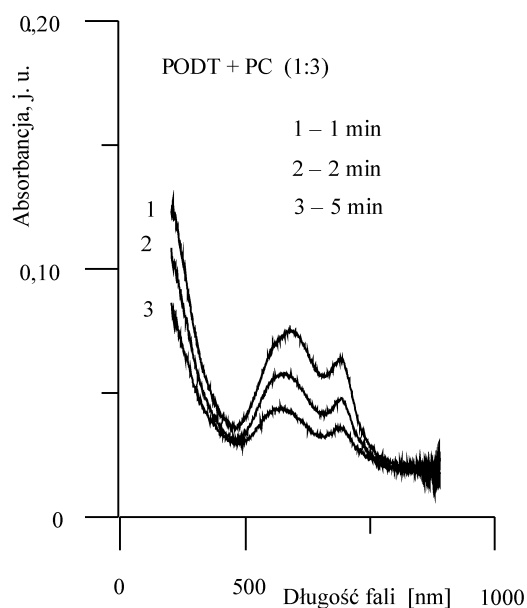
Rys. 5.24. Aproksymacja izoterm adsorpcji BET we współrzędnych  $x/V(1-x)$  w funkcji  $x$  dla odpowiedzi prądowej czujnika składającego się z 5 monowarstw kompozytu molekularnego 4TBCuPc-PODT na działanie ditlenku azotu w zakresie stężeń od 4 do 10 ppm [107]

Monomolekularne warstwy układów wieloskładnikowych mogą spełniać jednocześnie wiele funkcji jako czynniki pasywujące, cząsteczki „bramki” [164, 165] oraz czujniki zarówno jonów [166], jak i cząsteczek specyficznych [167]. Klasyczne eksperymenty elektrochemiczne, takie jak woltametrię cykliczną lub spektroskopia impedancyjna, umożliwiają identyfikację mechanizmu przeniesienia ładunku w warstwach LB i SAM [168–170].

#### 5.7.4. Czujniki optyczne

Jakakolwiek powtarzalna zmiana parametrów optycznych materiału warstwy LB, takich jak współczynnik załamania światła [171, 172], współczynniki odbicia lub absorpcji [40, 173, 174] czy wreszcie absorbancja [175–177] pod wpływem zmiany warunków otoczenia może posłużyć za podstawę do budowy czujników optycznych. Badanie zmian absorbancji warstwy LB potraktowanej jako czujnik w zasadzie wy-

maga przeniesienia czujnika do spektrofotometru i pomiaru widma absorpcji lub zastosowania spektrofotometru jako „oprzyrządowania” czujnika. Ze względu na koszty rozwiązania tego typu są ograniczone do badań laboratoryjnych. Autor i wsp. podjęli badania zmian absorpcji warstw LB zawierających alkilowe pochodne politiofenu oraz podstawione pochodne ftalocyjaniny i stwierdzili, że wiele z nich mogłoby znaleźć zastosowanie jako optyczne czujniki jednorazowego lub nawet wielokrotnego użytku. Na rysunku 5.25 pokazano, że 1-minutowa ekspozycja na działanie tlenków azotu (o stężeniu 150 ppm) mieszanej warstwy LB składającej się z 5 monowarstw polioktadecyloiofenu z 4-*t*-butyftalocyjaniną miedzi (PODT-TBCPc) (1:3) powoduje szybki zanik pasma absorpcji z maksimum odpowiadającym 463 nm [107].

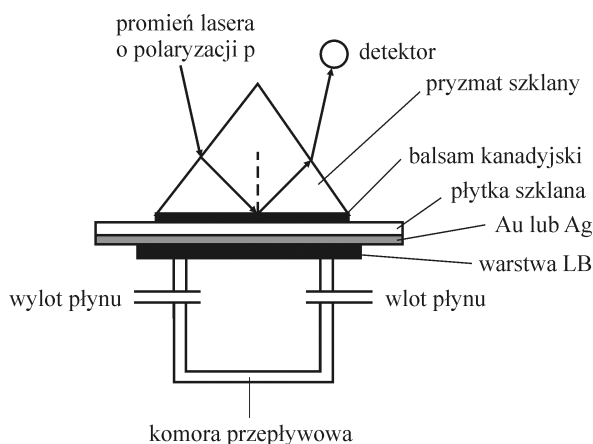


Rys. 5.25. Czasowa zależność widma absorpcyjnego warstwy LB PODT-TBCPc (1:3) od ciągłej ekspozycji na działanie tlenków azotu o stężeniu ok. 150 ppm [107]

Perspektywy powszechnego zastosowania rysują się natomiast przed czujnikami światłowodowymi dzięki możliwości znacznej miniaturyzacji tych urządzeń. Ich zastosowanie polega na usunięciu z niewielkiej części powierzchni światłowodu warstwy odbijającej i zastąpieniu jej warstwą materiału aktywnego (warstwą LB lub samoorganizującą się). Materiał ten, reagując z analitem, zmienia warunki propagacji modu poprzecznego transmitowanej fali świetlnej, które są interpretowane jako sygnał czujnika [171, 172].

Inny typ czujnika optycznego, który znalazł już zastosowanie, opiera się na pomiarze warunków rezonansu kolektywnych wzbudzeń oscylacji plazmy swobodnych elektronów (plazmonów powierzchniowych) SPR (por. p. 4.4.4). Wydaje się, że metoda ta jest kwintesencją wszystkich metod pomiarowych stosowanych w czujnikach optycz-

nych. Nawet bardzo małe zmiany parametrów dielektrycznych ( $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  lub  $n$  i  $k$ ) albo grubości warstwy przy granicy faz metal–dielektryk zmieniają warunki propagacji plazmonów powierzchniowych, co przejawia się zmianami szerokości połówkowej, głębokości minimum oraz położenia krzywych rezonansowych. Ze względu na tę uniwersalność oraz duże możliwości zastosowania praktycznego konstrukcji takich czujników poświęcono bardzo wiele wysiłku. Opracowano wiele konstrukcji, które z miejsca znalazły zastosowanie w laboratoriach biologicznych i medycznych i stały się urządzeniami komercyjnymi (np. analizator SPR – BIAcore 1000 szwedzkiej firmy BIACORE AB [178]).

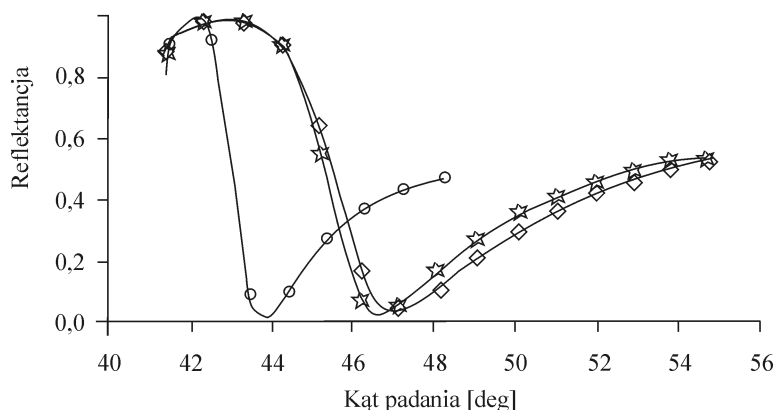


Rys. 5.26. Schemat przepływowego czujnika gazowego, którego działanie opiera się na pomiarze plazmonów powierzchniowych

Autor i wsp. opracowali i wykonali przepływowy czujnik działający na zasadzie pomiaru krzywych rezonansu plazmonów powierzchniowych (SPR), umożliwiającą badanie wpływu otoczenia na aktywne warstwy LB [176, 177]. Schemat konstrukcji tego czujnika przedstawiono na rys. 5.26. Układ został zestawiony w geometrii Kretschmanna, a istotą jego konstrukcji jest zastosowanie jako czujnika standardowej płytki, szklanej lub kwarcowej z warstwą LB naniesioną na naparowaną wcześniej warstwę złota. Płytkę tę (właściwy czujnik) można bardzo łatwo wymieniać, dociskając ją za pomocą cieczy immersyjnej niepokrytą stroną do podstawy pryzmatu. Z drugiej strony płytki do warstwy LB dociska się komorę przepływową, przez którą może płynąć badany gaz lub ciecz<sup>44</sup>. Stosując technikę SPR jako podstawową w badaniu wpływu gazu na warstwy LB lub komplementarną z pomiarem przewodnictwa elektrycznego zależnego od warunków zewnętrznych, autor i wsp. badali przydatność do budowy czujników gazowych lub chemicznych wielu alkilopodstawionych polimerów heteroaromatycznych, takich jak politiofeny i polipirole, a także ich kompozytów z ftalocy-

<sup>44</sup>W celu dokładnej kontroli położenia miejsca padania wiązki laserowej na warstwę LB, przesuwanego się w miarę zmiany kąta padania wiązki na pryzmat, autor zastosował półkolisty pryzmat szklany (BK7).

janinami, barwnikami oraz kwasami tłuszczowymi [40, 107, 176, 179, 180]. Z badań tych wynika, że kompozyty PODT i 4-*t*-butylo ftalocyjaniny miedzi [107] oraz kompleksy CT pochodnych fluorenu i TCNQ [126] doskonale nadają się do zastosowania nawet



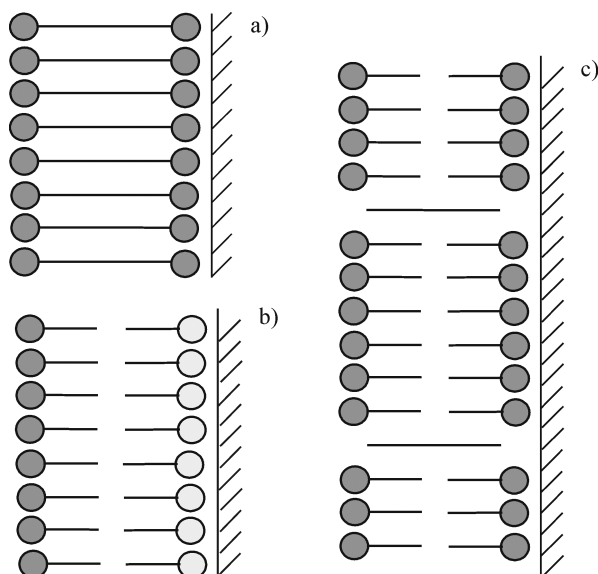
Rys. 5.27. Reflektancja próbki PODT-DA (1:1, 4 monowarstwy naniesione na Au);  
kółka – SPR AU, bez warstwy LB, gwiazdki – warstwa LB przed kontaktem z  $\text{NO}_x$ ,  
kwadraty – warstwa LB wystawiona przez 15 min. na działanie  $\text{NO}_x$

w komercyjnych czujnikach gazowych ze względu na dużą czułość (rzędu pojedynczych ppm), krótki czas odpowiedzi (czas osiągnięcia 70% prądu równowagowego mniejszy niż 10 s) i trwałość (zmiana wartości mierzonego prądu po 3 miesiącach nie przekracza kilku procent). Na rysunku 5.27 pokazano wpływ tlenków azotu na zmianę kształtu rezonansowej krzywej SPR warstwy LB składającej się z 4 monowarstw.

## 5.8. Warstwy LB jako błony pseudobiologiczne

Błony biologiczne, będące układami lipidowo-białkowymi, mają grubość dwóch cząsteczek (np. fosfatydylocholiny). Cechą charakterystyczną takich warstw jest to, że są one obustronnie hydrofilowe, tzn. cząsteczki po obu stronach warstwy są ułożone hydrofilowymi główkami na zewnątrz. Struktury te przypominają bardzo wytwarzane w laboratorium warstwy Langmuira–Blodgett, więc warstwy te proponuje się często jako układy modelowe dla błon biologicznych. Powietrze jednak ma raczej hydrofobowe właściwości i alifatyczne cząsteczki w konwencjonalnych warstwach LB ustawiają się zazwyczaj w ten sposób, że na zewnątrz są skierowane hydrofobowe ogonki. Wprawdzie można otrzymać warstwy, w których hydrofilowe główki cząsteczek są skierowane na zewnątrz, lecz warstwy takie są w zasadzie stabilne tylko pod wodą. Próba ich wyciągnięcia kończy się zazwyczaj usunięciem całej ostatniej warstwy. Istnieje wprawdzie kilka doniesień literaturowych o stabilnych strukturach tego typu [181–183], ale w jednej z tych prac [181] użyto cząsteczek o kształcie hantla z głów-

kami hydrofilowymi na obu końcach cząsteczki (rys. 5.28 a), w innym zaś [182] warstwę LB naniesiono na warstwę cząsteczek tiolu osadzonych na cienkiej warstwie złota metodą samoorganizacji (SA) (rys. 5.28 b). Ani w jednym, ani w drugim przypadku osadzone cząsteczki nie miały charakteru biologicznego i nie jest pewne, czy funkcyjne białka membranowe mogłyby pracować w takim środowisku. Aby np. cząsteczka naturalnej gramicydyny przypominała cząsteczki „hantlowe” i tworzyła kanały białkowe, powinna tworzyć w warstwie LB naturalne dimery. Niestety, nie zaobserwowano takiego zjawiska i w celu utworzenia kanałów gramicydynę należało zdimeryzować. Poza tym złoto powoduje denaturację wielu białek. Otrzymanie stabilnych warstw pseudobiologicznych stanowi zatem niebłahy problem eksperymentalny.

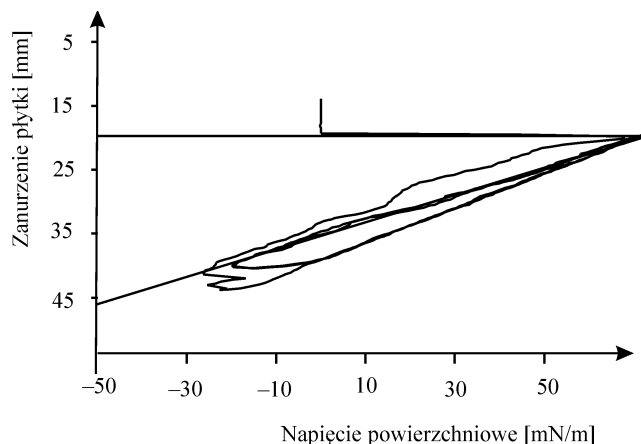


Rys. 5.28. Schemat ułożenia cząsteczek w trzech strukturach pseudobiologicznych stabilnych na powietrzu:

(a) cząsteczki „hantlowe”, (b) cząsteczki na podłożu z tiolu,  
(c) ułożenie zaproponowane przez autora i wsp. [15]

Wydaje się jednak, że trudności eksperymentalne nie są spowodowane niestabilnością termodynamiczną warstw, lecz raczej skłonnością cząsteczek lipidowych do osadzania się na powierzchni czystej wody, jeśli tylko jest ona dostępna. Autor i wsp. techniką LB wytworzyli podwójne błony podobne do biologicznych, otrzymane z klasycznych, długołańcuchowych cząsteczek kwasu eikozanowego oraz 22-trikozanowego z niewielką domieszką heksatriakontanu (rys. 5.28 c). Przed naniesieniem pierwszej warstwy doskonale hydrofilowa płytką szklana (Chance-Propper, BDH) była zanurzana pod powierzchnię czystej wody. Następnie na wodę nanoszono warstwę Langmuira i naniesienie pierwszej warstwy następowało poprzez bardzo powolne (poniżej prędkości drenażu wody spod warstwy – 130  $\mu\text{m/s}$ ) wynurzenie

płytki pod ciśnieniem powierzchniowym kwasu  $22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Następnie warstwę tę suszono przez ok. 10 min w komorze laminarnego przepływu i nakładano drugą warstwę przez szybkie ( $2,5 \text{ mm/s}$ ) zanurzenie płytki pod powierzchnię subfazy (pod tym samym ciśnieniem powierzchniowym kwasu). Powierzchnię wody oczyszczano z kwasu i wyjmowano płytkę. Wprawdzie metoda ta nie zapobiega „ucieczce” pojedynczych cząsteczek z warstwy podczas jej wyciągania spod wody, ale znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo „kolektywnego” odpływu całej drugiej warstwy. Otrzymane w ten sposób warstwy podwójne były stabilne na powietrzu oraz hydrofilowe z obu stron i wytrzymały do kilkudziesięciu zanurzeń i wynurzeń w trakcie pomiaru kąta zwilżania.



Rys. 5.29. Wyniki pomiaru kąta zwilżania pseudobiologicznej warstwy podwójnej kwasu 22-trikozanowego z 0,5% domieszką heksatriakontanu

Na rysunku 5.29 przedstawiono wyniki dynamicznego pomiaru kąta zwilżania warstwy podwójnej kwasu 22-trikozanowego z 0,5% domieszką heksatriakontanu. Ukośna linia przecinająca oś pionową w punkcie odpowiadającym zanurzeniu ok. 45 mm oznacza kąt zwilżania  $0^\circ$ . Kąt zwilżania podczas zanurzania warstwy wynosi ok.  $7^\circ$  (krzywe poniżej ukośnej), a kąt podczas wynurzania warstwy wynosi ok.  $0^\circ$ . Jedynie w przypadku pierwszego wynurzenia (krzywa powyżej ukośnej) kąt zwilżania odbiegał od  $0^\circ$ , prawdopodobnie wskutek osadzenia się na warstwie niewielkiej ilości zanieczyszczeń w trakcie przenoszenia próbki z komory laminarnego przepływu do tensjometru.

Grubość otrzymanych warstw, mierzona techniką Tippmana–Krayera, wynosiła dla kwasu 22-trikozanowego  $5,2 \pm 0,7 \text{ nm}$ , czyli prawie dokładnie dwa razy tyle, ile wynosi długość cząsteczki kwasu (nachylonej, w warstwie czystego kwasu pod kątem  $19^\circ$  do pionu). Potwierdza to możliwość otrzymania termodynamicznie stabilnych warstw pseudobiologicznych techniką LB i klasycznego, pionowego zanurzania. Potwierdza to także możliwość sporządzania takich warstw bez konieczności chemicznego wiązania cząsteczek do powierzchni, jeśli tylko stosuje się podłoża niemetalicz-

ne, a stabilność i wytrzymałość warstw są na tyle duże, że można w nich immobilizować aktywne białka błonowe [15].

## 5.9. Literatura cytowana

- [1] BLODGETT K. B., *Forming barium stearate films and the others*, U.S. Patent 2, 220, 800, 1940.
- [2] BLODGETT K. B., *The use interference to extinguish reflection of light from glass*, Phys. Rev., 1939, 55, 391–404.
- [3] BLODGETT K. B., *Low-reflectance glass*, U.S. Patent 2, 220, 862, 1940.
- [4] GERMER L. H., STORKS K. H., *Arrangement of molecules in a single layer and in multiple layers*, J. Chem. Phys., 1938, 6, 280–284.
- [5] HANDY R. M., SCALA L. C., *Electrical and spectral properties of Langmuir films*, J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 109–116.
- [6] GAINES G. L., Jr., *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*, Interscience Publishers, New York, 1966.
- [7] KUHN H., MÖBIUS D., *Systems of monomolecular layers-assembling and physico-chemical behaviour*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1971, 10, 620–637.
- [8] KUHN H., MÖBIUS D., BÜCHER H., [w:] *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger, B. Ros-siter (red.), tom 1, część 3B, rozdz. 7, Wiley, New York, 1972.
- [9] AVIRAM A., RATNER M. A., *Molecular rectifiers*, Chem. Phys. Letters, 1974, 29, 277–283.
- [10] CARTER F. L., *The molecular device computer: point of departure for large scale cellular auto-mata*, Physica, 1984, 10D, 175–194.
- [11] KAN K. K., ROBERTS G. G., PETTY M. C., *Langmuir–Blodgett film metal/insulator semiconductor structures on narrow band gap semiconductors*, Thin Solid Films, 1983, 99, 291–296.
- [12] DRABBLE J. R., AL-KHOWALDI S. M., *Ultrasonic transducer action of LB films*, Thin Solid Films, 1983, 99, 271–275.
- [13] Di VENTRA M., LANG N. D., PANTELIDES S. T., *Electronic transport in single molecules*, Chemical Physics, 2002, 281, 189–198.
- [14] AGRAÏT N., UNTIEDT C., RUBIO-BOLLINGER G., VIEIRA S., *Electron transport and phonons in atomic wires*, Chemical Physics, 2002, 281, 231–234.
- [15] RYLEY S., CHYLA A. T., PETERSON I. R., *An air-stable biomimetic Langmuir–Blodgett bilayer*, Thin Solid Films, 2000, 370, 294–298.
- [16] KAWAI H., *Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)*, Jpn. J. Appl. Phys., 1969, 8, 975–976.
- [17] NOVAK V. R., MYAGKOV I. V., *Piezoelectric effect in multilayer Langmuir films*, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz., 1985, 11, 385–388.
- [18] ROBERTS G. G., HOLCROFT B., ROSS J., BARRAUD A., RICHARD J., *Acoustoelectric devices incorporating Langmuir–Blodgett films*, Br. Polym. J., 1987, 19, 401–407.
- [19] SRIYUDTHSAK M., YAMAGISHI H., MORIIZUMI T., *Enzyme-immobilized Langmuir–Blodgett film for a biosensor*, Thin Solid Films, 1988, 160, 463–469. TSURUTA T., IJIRO K., *Langmuir–Blodgett films of an enzyme-lipid complex for sensor membranes*, Langmuir, 1988, 4, 1373–1375.
- [20] OKAHATA Y., ARIGA K., *Swelling behaviour and stability of Langmuir–Blodgett films deposited on a quartz crystal microbalance in a water phase*, Thin Solid Films, 1989, 178, 465–471.
- [21] BANDEY H. L., GONSALVES M., HILLMAN A. R., GLIDLE A., BRUCKENSTEIN S., *Dynamic quartz crystal impedance measurements of polyvinylferrocene film deposition*, J. Electroanal. Chem., 1996, 410, 219–227.
- [22] DING H., EROKHIN V., RAM M. K., PADDEU S., NICOLINI C., *Detection of hydrogen sulfide: the role of fatty acid salt Langmuir–Blodgett films*, Mat. Sci. Eng. C, 2000, 11, 121–128.

- [23] HOLCROFT B., ROBERTS G. G., *Surface acoustic wave sensors incorporating Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1988, 160, 445–452.
- [24] BALLANTINE D. S., WHITE R. M., MARTIN S. J., RICCO A. J., FRYE G. C., ZELLERS E. T., WOHLTIEN H., *Acoustic wave sensors: Theory, Design and Physico-chemical applications*, Academic Press, San Diego, 1987.
- [25] HUANG F., UK Patent Application, No. 8729310, 1987.
- [26] RICCO A. J., CROOKS R. M., OSBOURN G. C., *Surface acoustic wave chemical sensor arrays: New chemically sensitive interfaces combined with novel cluster analysis to detect volatile organic compounds and mixtures*, Acc. Chem. Res. 1998, 31, 289–296.
- [27] BLINOV L. M., DUBININ N. V., MIKHNEV L. V., YUDIN S. G., *Polar Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 1984, 120, 161–170.
- [28] JONES C. A., PETTY M. C., ROBERTS G. G., *Pyroelectricity in ultra-thin organic superlattices*, Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr. 6th, 1986, 195–198.
- [29] CHRISTIE P., JONES C. A., PETTY M. C., ROBERTS G. G., *Dynamic pyroelectric response of Langmuir–Blodgett film infrared detectors*, J. Phys. D., 1986, 19, L167–L172.
- [30] CAPAN R., BASARAN I., RICHARDSON T. H., LACEY D., *A theoretical model for the pyroelectric response in Langmuir–Blodgett films*, Mater. Sci. Eng. C, 2002, 22, 245–249.
- [31] ABD. MAJID W. H., RICHARDSON T. H., LACEY D., TOPACLI A., *Qualitative evaluation of pyroelectric mechanisms in Langmuir–Blodgett films containing a cyclic polysiloxane substituted with aliphatic side chains using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, Thin Solid Films, 2000, 376, 225–231.
- [32] BIDDLE M. B., RICKERT S. E., *Opportunities for Langmuir–Blodgett films in piezoelectric and pyroelectric devices*, Ferroelectrics, 1987, 76, 133–150.
- [33] SHEN Y. R., *The principles of nonlinear optics*, Wiley, New York, 1984.
- [34] PRASAD P. N., WILLIAMS D. J., *Introduction to nonlinear optical effects in organic molecules and polymers*, Wiley, New York, 1990.
- [35] BOSSARD C., SUTTER K., PRÉTRE P., HULLINGER J., FLÖRSHEIMER M., KAATZ P., GÜNTER P., [w:] A. F. Garito, F. Kajzar (red.), *Organic nonlinear optical materials, Advances in optics*, tom 1. Gordon and Breach, Basel, 1995.
- [36] NICOU D. J. F., TWEIG R. J., [w:] D. S. Chemla, J. Zyss (red.), *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Academic Press, Orlando, 1987.
- [37] SINGER K. D., LALAMA S. L., SOHN J. E., SMALL R. D., [w:] D. S. Chemla, J. Zyss (red.), *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Academic Press, Orlando, 1987.
- [38] ASHWELL G. J., *Langmuir–Blodgett films: molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second order nonlinear optical applications*, J. Mater. Chem., 1999, 9, 1991–2003.
- [39] GIRLING I. R., CADE N. A., KOLINSKI P. V., MONTGOMERY C. M., *Observation of second-harmonic generation from a Langmuir–Blodgett monolayer of a merocyanine dye*, Electronic Letters, 1985, 21, 169–170.
- [40] ASHWELL G. J., SKJONNEMAND K., ROBERTS M. P. S., ALLEN D. W., LI X., SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., *Surface plasmon resonance and nonlinear optical studies of Langmuir–Blodgett films of a betaine dye*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1999, 155, 43–46.
- [41] KAURANEN M., VERBIEST T., BOUTON C., TEERENESTRA M. N., CLAYS K., SCHOUTEN A. J., NOLTE R. J. M., PERSOONS A., *Supramolecular second-order nonlinearity of polymers with orientationally correlated chromophores*, Science, 270. 1995,.
- [42] HALL R. B., RUSSEL J. N., MIRAGLIOTTA J., RABINOWITZ P. R., [w:] R. Vanselov, R. Howe (red.), *Chemistry and physics of solid surfaces*, Vol. 8, Springer, Berlin, 1990, s. 87.
- [43] ASHWELL G. J., HARGREAVES R. C., BALDWIN C. E., BAHRA G. S., BROWN C. R., *Improved second-harmonic generation from Langmuir–Blodgett films of merocyanine dyes*, Nature, 1992, 357.
- [44] SHEN Y. R., *Optical second harmonic generation at interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem., 1989, 40, 327–350.



- [45] ASHWELL G. J., WHITTAM A. J., *Quadratic enhancement of the second-harmonic intensity from alternate-layer Langmuir–Blodgett films of optically nonlinear dye and poly(t-butyl methacrylate)*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1999, 337, 1–6.
- [46] MANAKA T., IWAMOTO M., *Enhancement of second-harmonic generation for phthalocyanine Langmuir–Blodgett films on metal electrodes*, Thin Solid Films, 2001, 393, 119–123.
- [47] ASHWELL G. J., LEESON P., BAHRA G. S., BROWN C. R., *Aggregation-induced second-harmonic generation*, J. Opt. Soc. Am. B, 1998, 15, 484–488.
- [48] HU W., LIU Y., XU Y., LIU S., ZHOU S., ZHU D., *The application of Langmuir–Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine, amino-tri-tert-butyl-phthalocyanine, in diodes and in all organic field-effect-transistors*, Synth. Met., 1999, 104, 19–26.
- [49] SZE S. M., *Physics of semiconductor devices*, Wiley, New York, 1981.
- [50] HUA Y. L., PETTY M. C., ROBERTS G. G., AHMAD M. M., HANACK M., REIN M., *Photoelectric properties of substituted silicon phthalocyanine Langmuir–Blodgett film Schottky barrier and metal/insulator/semiconductor devices*, Thin Solid Films, 1987, 149, 161–168.
- [51] METZGER R. M., *Electrical rectification by a molecule: an advent of unimolecular electronic devices*, Acc. Chem. Res., 1999, 32, 950–957., METZGER R. M., *All about (N-hexadecylquinolin-4-ium-1-yl)methylidenetricyanoquinodimethanide, a unimolecular rectifier of electrical current*, J. Mater. Chem., 2000, 10, 55–62. METZGER R. M., *Three Langmuir–Blodgett monolayer rectifiers*, AIP Conference Proc., 2002, 633(1), 531–536. METZGER R. M., *Unimolecular electrical rectifiers*, Chem. Reviews, 2003, 103, 3803–3834.
- [52] ASHWELL G. J., GANDOLFO D. S., *Molecular rectification using gold/(LB-film)/gold structure*, J. Mater. Chem., 2001, 11, 246–248.
- [53] FUJIHIRA M., NISHIYAMA K., YAMADA H., *Photoelectrochemical responses of optically transparent electrodes modified with Langmuir–Blodgett films consisting of surfactant derivatives of electron donor, acceptor and sensitizer molecules*, Thin Solid Films, 1986, 132, 77–82.
- [54] DEISENHOFER J., MICHEL H., *The photosynthetic reaction center of the purple bacterium Rhodospseudomonas viridis, (Nobel report)*, Angew. Chem., 1989, 101, 872–892.
- [55] GRAETZEL M., *Heterogenous photochemical electron transfer*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988.
- [56] POLYMEROPULOS E. E., MÖBIUS D., KUHN H., *Monolayer assemblies with functional units of sensitizing and conducting molecular components: photovoltage, dark conduction and photoconduction in systems with aluminium and barium electrodes*, Thin Solid Films, 1980, 68, 173–190.
- [57] CAMINATI G., RICCI R., GABRIELI G., TURRO N. J., *Vectorial photoinduced electron transfer in phospholipid vesicles and Langmuir–Blodgett (LB) bilayers*, Nuovo Cimento Soc. Fis. (Eng), 1994, 16D, 1471–1477.
- [58] FOX M. A., CHANON M. (red.), *Photoinduced electron transfer, cz. A–D*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [59] KALYANASUNDARAM K. (red.), *Photochemistry in microheterogenous systems*, Academic Press, London, 1987.
- [60] KATZ H. E., *Organic molecular solids as thin film transistor semiconductors*, J. Mater. Chem., 1997, 7, 369–376.
- [61] PETTY M., *Application of organized molecular films to electronic devices*, [w:] D. MÖBIUS, R. MILLER (red.), *Organized monolayers and assemblies: structure, processes and function*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [62] HUDSON A. J., WEAVER M. S., w *Functional organic and polymeric materials*, T. H. Richardson (red.), Wiley, Chichester, 2000.
- [63] BARKER P. S., Di BARTOLOMEO C., MONKMAN A. P., PETTY M. C., PRIDE R., *Gas sensing using a charge-flow transistor*, Sensors and Actuators B, 1995, 25, 451–453.
- [64] BURROUGHS J. H., BRADLEY D. D. C., BROWN A. R., MARKS R. N., MACKAY K., FRIEND R. H., BURNS P. L., HOLMES A. B., *Light emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, 1990, 347, 539–541.

- [65] PARKER I. D., *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting devices*, J. Appl. Phys. 1994, 75, 1656–1666.
- [66] BALDO M. A., LAMANSKY S., BURROWS P. E., THOMPSON M. E., FOREST S. R., *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4–6.
- [67] SOKOLIK I., YANG Z., KARASZ F. E., MORTON D. C., *Blue light electroluminescence from p-phenylene vinylene-based copolymers*, J. Appl. Phys. 1993, 74, 3584–3586.
- [68] JIANG X. Z., LIU Y. Q., LIU S. G., QIU W. F., SONG X. Q., ZHU D. B., *Reddish-orange light-emitting diodes made with N,N'-bis(1-naphthyl)-3,4,9,10-perylenebis (dicarboximide)*, Synth. Met., 1997 91, 253–256.
- [69] NUESCH F., CARRARA M., SCHAER M., ROMERO D. B., ZUPPIROLI L., *The role of copper phthalocyanine for charge injection into organic light emitting devices*, Chem. Phys. Lett., 2001, 347, 311–317.
- [70] GAO J., HEEGER A. J., LEE J. Y., KIM C. Y., *Soluble polypyrrole as the transparent anode in polymer light-emitting diodes*, Synth. Met., 1996, 82, 221–223.
- [71] ROBERTS G. G., MCGINNITY T. M., BARLOW W. A., VINCETT P. S., *The ac and dc conduction in lightly substituted anthracene Langmuir films*, Thin Solid Films, 1980, 68, 223–232.
- [72] HONG Y., MILLER L. L., GRAF D. D., MANN K. R., ZINGER B., *Electroluminescence from a polyester containing oligothiophenes in the main chain, enhanced by diimide electron transport agent*, Synth. Met., 1996, 82, 189–191.
- [73] CHOI K. H., HWANG D. H., LEE H. M., DO L. M., ZYUNG T. H., *Electroluminescent behaviour of polymer/organic heterostructure devices*, Synth. Met., 1998, 123–126.
- [74] KARG S., SCOTT J. C., SALEM J. R., ANGELOPOULOS M., *Increased brightness and lifetime of polymer light emitting diodes with polyaniline anodes*, Synth. Met., 1996, 80, 111–117.
- [75] BROWN T. M., KIM J. S., FRIEND R. H., CACIALLI F., DAIK R., FEAST W. J., *Build-in electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hole injection layer*, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1679–1681.
- [76] MEIER M., CÖLLE M., KARG S., BUCHWALD E., GMEINER J., RIESS W., SCHWOERER M., *Metal/insulator/polymer LEDs basen on PPV*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1996, 283, 197–202.
- [77] HUNG L. S., TANG C. W., MASON M. G., *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*, Appl. Phys. Lett., 1997, 64, 152–154.
- [78] JUNG G. Y., PEARSON C., PETTY M. C. w D. MÖBIUS, R. MILLER (red.) *Novel methods to study interfacial layers*, vol. 11, Studies in interface science, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [79] KIM J. S., GRANSTRÖM M., FRIEND R. H., JOHANSSON N., SALANECK W. R. DAIK R., FEAST W. J., CACIALLI F., *Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymer light-emitting diodes; The relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance*, J. Appl. Phys., 1998, 84, 6859–6870.
- [80] BOLOGNESI A., BAIJO G., PALOHEMIO, J., ÖESTERGÅRD T., STUBB H., *Polarized electroluminescence, from an oriented poly(3-alkylthiophene) Langmuir–Blodgett structure*, Adv. Mater., 1997, 9, 121–124.
- [81] BURNS S. E., PFEFFER N., GRÜNER J., NEHER D., FRIEND R. H., *Microcavity optical mode structure measurements via absorption and emission of polymer thin films*, Synth. Met., 1997, 84, 887–888.
- [82] CARTER F. L. (red.), *Molecular electronic devices*, Dekker, New York, 1982.
- [83] DÜRR H., BOUAS-LAURENT H., (red.). *Photochromism. Molecules and systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [84] ÅSTRAND P. -O., RAMANUJAM R. S., HVLSTED S., BAK K. L., SAUER S. P. A., *Ab initio calculation of the electronic spectrum of azobenzene dyes and its impact on the design of optical data storage materials*, J. Am. Chem Soc., 2000, 122, 3482–3487.
- [85] TALATY E. R., FARGO J. C., *Thermal cis–trans isomerization of substituted azobenzenes. Correction of the literature*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1967, 65–66.
- [86] IKEDA T., TSUTSUMI O., *Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films*, Science, 1995, 268, 1873–1875.

- [87] MARKAVA E., GUSTINA D., MUZIKANTE I., GERCA L., RUTKIS M., FONAVS E., *Photochromism of some azobenzene derivatives in thin films as a function of the chemical properties of the molecule*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001, 355, 381–400.
- [88] AHUJA R. C., MAACK J., TACHIBANA H., *Unconstrained cis-trans isomerization of azobenzene moieties in desinged mixed monolayers at the air/water interface*, J. Chem. Phys., 1995, 99, 9221–9229.
- [89] MATSUMOTO M., TERRETTAZ S., TACHIBANA H., *Photo-induced structural changes of azobenzene Langmuir–Blodgett films*, Adv. Colloid Interface Sci., 2000, 87, 147–164.
- [90] CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., SWORAKOWSKI J., KOŹLECKI T., WILK K.A., *Photochromic properties of anionic azobenzene amphiphiles in solution and Langmuir–Blodgett films*, Progr. Colloid Polym. Sci., 1997, 105, 153–159.
- [91] CHYLA A., KOŹLECKI T., MATUSZEWSKA B. SWORAKOWSKI J., WILK K.A., *Photochromic properties of anionic azobenzene amphiphiles in solution and Langmuir–Blodgett films*, X Conference of the European Colloid and Interface Society, Åbo (Turku), Finlandia, 1996, książka abstraktów, P – IV. 21.
- [92] RAU H. LUDDECKE E., *On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. Experimental proof of inversion*, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 1616–1620.
- [93] NAITO T. HARIE K., MITA I., *Photochemistry in polymer solids 11. The effect of the size of reaction groups and the mode of photoisomerization on photochromic reaction in polycarbonate film*, Macromolecules, 1991, 24, 2907–2911.
- [94] SOKALSKI W. A., GÓRA R. W., BARTKOWIAK W., KOBYLŃSKI P., SWORAKOWSKI J., CHYLA A., LESZCZYŃSKI J., *New theoretical insight into the thermal cis-trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier*, J. Chem. Phys., 2001, 114, 5504–5508. CHYLA A., SWORAKOWSKI J., SOKALSKI W. A., KOŹLECKI T., WILK K. A., *Enhanced cis–trans isomerization rate in aliphatic azobenzene derivative on aqueous subphase*, Materiały konferencji ECOF 7, 14–18 września 1998, s. 297.
- [95] MATCZYSZYN K., BARTKOWIAK W., LESZCZYŃSKI J., *Influence of the environment on kinetics and electronic structure of asymmetric azobenzene derivatives – experiment and quantum-chemical calculations*, J. Mol. Struct., 2001, 565–566, 53–57.
- [96] TACHIBANA H., AZUMI R., TANAKA M., MATSUMOTO M., SAKO S.-i., SAKAI H., ABE M., KONDO Y., YOSHINO N., *Structures and photoisomerization of the polyion complex Langmuir–Blodgett films of an amphiphile bearing two azobenzene units*, Thin Solis Films, 1996, 284–285, 73–75.
- [97] BREDAS J. L., STREET G.B., *Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers*, Acc. Chem. Res., 1985, 18, 309–315.
- [98] WALTON D. J., HALL C. E., CHYLA A., VINEY I. V. F., MURE J-M., *Redox characterisation of competitively-doped polypyrroles*, Synthetic Metals, 1993, 55–57, 1465–1472.
- [99] SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., KUCHARSKI S., *Multicomponent LB films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, Macromol. Symp., 1996, 104, 115–126.
- [100] BARTKIEWICZ S., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Electrical conductivity of Langmuir–Blodgett films of pre-formed polymers*, J. U. Von SCHUETZ (red.), 2nd European Conference on Molecular Electronics, Kloster Banz, 1994, s. 147–148.
- [101] GAZARD M., w T. A., SKOTHEIM (red.), *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986, tom 1, s. 673.
- [102] YAMAMOTO H., SUGIYAMA T., TANAKA M., *Electrochromism of metal-free phthalocyanine Langmuir–Blodgett films*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1985, 24, 305–307.
- [103] REICH R., SCHEERER R., *Effect of electric fields on the absorptionspectrum of dye molecules in lipid layers. IV. Electrochromism of oriented chlorophyll b*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, 80, 542–547.
- [104] ROBERTS G. G. (red.), *Langmuir–Blodgett films*, Plenum Press, New York, 1990. ULMAN A., *An introduction to ultrathin organic films*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [105] PEREZ H., BARRAUD A., *Doped (conducting) and undoped (semi insulating) LB films; application to gas sensing*, Synth. Met., 1993, 61, 23–29.

- [106] CHYLA A., SWORAKOWSKI J., SZCZUREK A., BRYNDA E., NESPUREK S., *Gas sensing device based on phthalocyanine LB films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 230, 1–6.
- [107] CHYLA A., LEWANDOWSKA A., SOŁODUCHO J., GÓRECKA-DRZAZGA A., SZABLEWSKI M., *4-t-butyl-CuPc-PODT Molecular composite Material for an effective Gas sensor*, IEEE Trans. DEI, 2001, 8, 559–565.
- [108] RELLA R., SICILIANO P., QUARANTA F., PRIMO T., VALLI L., SCHENETTI L., MUCCI A., IAROSSE D., *Gas sensing measurements and analysis of the optical properties of poly [3-(buthylthio)thiophene]Langmuir–Blodgett films*, Sensors and Actuators B, 2000, 68, 203–209.
- [109] DING H., EROKHIN V., RAM M. K., PADDEU S., VALKOVA L., NICOLINI C., *A physical insight into the gas-sensing properties of copper (II) tetra-(tert-butyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin Langmuir–Blodgett films*, Thin Solid Films, 2000, 379, 279–286.
- [110] DOOLING C. M., RICHARDSON T. H., *Thickness dependence of the toxic gas response in EHO Langmuir–Blodgett films prepared by ultrafast deposition*, Mat. Sci. Eng. C, 2002, 22, 269–274.
- [111] SWAGER T.M., *The molecular wire approach to sensory signal amplification*, Acc. Chem. Res. 1998, 31, 201–207.
- [112] SIM K. W., *Stedy-state model for an organic conducting salt NADH enzyme electrode*, Analytica Chimica Acta, 1993, 273, 165–174.
- [113] GARDNER J. W., PEARCE T.C., FRIEL S., BARTLET P. N., BLAIR N., *A multisensor system for beer flavour monitoring using an array of conducting polymers and predictive classifiers*, Sensors and Actuators B, 1994, 18–19, 240–243.
- [114] Di NATALE C., DAVIDE F. A. M., D'AMICO A., NELLI P., GROPELLI S., SBERVEGLIERI G., *An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red vine*, Sensors and Actuators B, 1996, 33, 83–88.
- [115] TAN T. T., LOUBET F., LABRECHE S., AMINE H., *Quality control of coffee using the FOX 400 electronic nose*, Proc. ISIE'97, Guimaraes, Portugal, 1997.
- [116] TADEUSIEWICZ R., *Sięci neuronowe*, AOW, Warszawa, 1993.
- [117] DEMUTH H., BEALE M., *Neutral Network Toolbox – For use with MATLAB*, Users Guide, ver. 4.
- [118] CASALINI R., GOLDENBERG L. M., PEARSON C., TANNER B. K., PETTY M. C., *The electrical behaviour of multilayer polypyrrole films*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, 31, 1504–1510.
- [119] van der PAUW L. J., *Determination of resistivity tensor and Hall tensor of anisotropic conductors*, Philips Res. Repts., 1961, 16, 187–195.
- [120] BLYTHE A. R., *Electrical resistivity measurements of polymer materials*, Polymer Testing, 1984, 4, 195–209.
- [121] CHYLA A., SOŁODUCHO J., WALTON D., MIROŃCZYK A., *Mono- and dialkyl-substituted (pyrrol-2-yl)fluorene – new sensoric materials*, 21<sup>st</sup> Discussion Conference of P.M.M. and 9<sup>th</sup> ERPOS Conference, Programme Booklet, Vol. K 76, Czech Republic Acad. Sci., 2002.
- [122] DOMAGALSKA B. W., WILK K. A., CHYLA A., *Molecular organization of amphiphilic conjugated polyenals in LB mono and multilayers*, K. A. WILK (red.), *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*, Materiały Konferencji, Polanica Zdr., 2003, 271–276.
- [123] CHEŁKOWSKI A., *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa, 1979.
- [124] VALDES L. B., *Resistivity measurements on germanium for transistors*, Proc. of the I.R.E., February 1954.
- [125] FOSTER R., *Organic charge-transfer complexes*, Academic Press, London, 1969.
- [126] CHYLA A., SOŁODUCHO J., KOWALSKA K., *Gas sensing properties of the CT-complexes of fluorene derivative with TCNQ*, K. A. WILK (red.), *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*, Materiały konferencji, Polanica Zdr., 2003, 311–316.
- [127] GOSH A. V., ZAHID F., DATTA S., BIRGE R. R., *Charge transfer in molecular conductors – oxidation or reduction?*, Chem. Phys., 2002, 281, 225–230.
- [128] MOTT N. F., DAVIS E. A., *Electronic processes in noncrystalline materials*, Claderon Press, Oxford, 1979.
- [129] SINGH R., TANDON R. P., SINGH G. S., CHANDRA S., *Evaluation of Mott's parameters in tetra-fluoroborate(1-)-doped polypyrrole films*, Phil. Mag. B, 1992, 66, 285–291.

- [130] SHENG P., SICHEL E. K., GITTELMAN J. I., *Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-poly(vinylchloride) copposites*, Phys. Rev. Lett., 1978, 40, 1197–1200.
- [131] WEGNER G., RÜHE J., *The structural background of charge-carrier motion in conductin polymers*, Faraday Discuss. Chem. Soc., 1989, 88, 333–349.
- [132] CHOJNACKI H., CHYLA A., LORENZ K., PIŁOŃ K., *Dependence of electrical conductivity of benzidine – 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane complex on solvent vapour pressure*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, Seria: Konferencje, 1974, 7, 276–281.
- [133] CHOJNACKI H., LORENZ K., PIŁOŃ K., *Combined hopping and tunneling mechanism of electron transport and doping effects in chloranil-trimethylamine charge-transfer complex*, Phys. Stat. Sol. (a), 1973, 20, 211–216.
- [134] PUNKKA E., RUBNER M. F., HETTINGER J. D., BROOKS J. S., HANNAHS S. T., *Tunneling and hopping conduction in Langmuir-Blodgett thin films of poly(3-hexylthiophene)*, Phys. Rev. B, 1991, 43, 9076–9086.
- [135] MAC DONALD J. R., *Impedance spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [136] PETTY M. C., *Langmuir-Blodgett films*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [137] DRUMMOND C. J., ELLIOT P., FURLONG D. N., BARNES G. T., *Water permeation through monolayer of polymerised surfactants*, Thin Solid Films, 1992, 210/211, 69–72.
- [138] KANG K., H., KIM J., M., JUNG S. B., CHANG J. S., KWON Y., S., *Effect of pH on the properties of palmitic acid LB films for gas sensors*, Sensors and Actuators B, 2001, 77, 293–296.
- [139] RIEDL T., NITSCH, MICHEL T., *Gas permeability of Langmuir-Blodgett (LB) films: Characterisation and application*, Thin Solid Films, 2000, 379, 240–252.
- [140] MIROGUCHI I., SHIMADA Y., TERAOKA Y., KAGAWA S., *Gas permeation properties of porous glass modified with LB films of alkylalkoxysilane derivatives*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2000, 169, 125–130.
- [141] GUTMANN F., LYONS L. E., *Organic semiconductors*, Wiley, New York, 1967.
- [142] KUHN H., MÖBIUS D., BUCHER H., [w:] A. WEISSBERGER i W. ROSITER (red.) *Techniques in chemistry*, Wiley, New York, 1973, tom 1, cz. III B.
- [143] PETTY M. C., *Gas sensing using thin organic films*, Biosens. Bioelectron., 1995, 10, 129–134.
- [144] *Quantum Research Corporation Database* (<http://www.qrc.com>).
- [145] RELLA R., SERRA A., SICILIANO P., TEPORE A., VALLI L., ZOCCO A., *Langmuir-Blodgett multilayers based on copper phthalocyanine as gas sensor materials: Active layer-gas interaction model and conductivity modulation*, Langmuir, 1997, 13, 6562–6567.
- [146] HU W., LIU Y., XU Y., LIU S., ZHOU S., ZHU D., XU B., BAI CH., WANG CH., *The gas sensitivity of a metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor based on Langmuir-Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine*, Thin Solid Films, 2000, 360, 256–260.
- [147] Brągiel P., Szczepaniak E., *Phthalocyanine as gas sensor – electronic structure on ZDO level*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 229, 247–252.
- [148] TRAVIS J., RAY A., K., THORPE S., C., COOK M., J., JAMES S., A., *Langmuir-Blodgett films of copper tetra-tert-butyl phthalocyanine molecules as NO<sub>2</sub> gas sensors*, Meas. Sci. Technol., 1995, 6, 988–994.
- [149] DING X., XU H., *Gas sensing properties of asymmetrically substituted amphiphilic phthalocyanines*, Sensors and Actuators B, 2000, 65, 108–110.
- [150] HUO L. H., LI X. L., LI W., XI S. Q., *Gas sensitivity of composite Langmuir-Blodgett films of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-copper phthalocyanine*, Sensors and Actuators B, 2000, 71, 77–78.
- [151] EMELIANOV I. L., KHATKO V. V., *Gas sensing properties of the composite Langmuir-Blodgett films: effect of the film thickness and the Cd<sup>2+</sup> addition into the subphase*, Sensors and Actuators B, 1999, 60, 221–227.
- [152] XIE D., JIANG Y., JIANG J., WU Z., LI Y., *Gas sensitive Langmuir-Blodgett films based on erbium bis[octakis(octyloxy)phthalocyaninato] complex*, Sensors and Actuators B, 2001, 77, 260–263.

- [153] LIANG B. J., ZHANG Y., YUAN C. W., WEI Y., CHEN W., *Characterization of neodymium bisphthalocyanine Langmuir–Blodgett films for gas-sensibility*, Sensors and Actuators B, 1998, 46, 24–29.
- [154] BARTKIEWICZ S., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., JANIK R., KUCHARSKI S., *Deposition, electrical conductivity and response to gases of two-component Langmuir–Blodgett Films Containing pre-formed poly(3-n-alkylthiophenes)*, Polish J. Chem., 1994, 68, 1387–1393.
- [155] EMELIANOV I. L., KHATKO V. V., *The composite phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films: structural peculiarities and NO-sensitive properties*, Thin Solid Films, 1999, 354, 237–244.
- [156] RELLA R., SICILIANO P., TOSCANO G., VALLI L., SCHENETTI L., MUCCI A., IAROSI D., *Langmuir–Blodgett films of poly[3-(butylthio)thiophene]: optical properties and electrical measurements in controlled atmosphere*, Sensors and Actuators B, 1999, 57, 125–129.
- [157] PEREZ H., BUDACH W., PALACIN S., DEROST G., BARRAUD A., *Nitrogen dioxide detection using low-conducting Langmuir–Blodgett films*, Sensors and Actuators B, 1995, 26–27, 140–143.
- [158] JAISWAL A., SINGH R. A., *Semiconducting mixed Langmuir–Blodgett films of new charge-transfer complex II: N-octadecylbenzidine-TCNQ*, Thin Solid Films, 2001, 394, 159–163.
- [159] OHNUKI H., ISHIZAKI Y., SUZUKI M., DESBAT B., DELHAES P., GIFFARD M., IMAKUBO T., MABON G., IZUMI M., *Metallic Langmuir and Langmuir–Blodgett films based on TTF derivatives and fatty acid*, Material Science and Engineering C, 2002, 22, 227–232.
- [160] GHOSH A. W., ZAHID F., DATTA S., BIRGE R., R., *Charge transfer in molecular conductors – oxidation or reduction*, Chem. Phys., 2002, 281, 225–230.
- [161] BILEWICZ R., SAWAGUCHI T., CHAMBERLAIN II R. V., MAJDA M., *Monomolecular Langmuir–Blodgett films at electrodes. Electrochemistry at single molecule „gate sites”*, Langmuir, 1995, 11, 2256–2266.
- [162] BRITO R., RODRIGUES V. A., FIGUEROA J., CABRERA C. R., *Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes*, J. Electroanal. Chem., 2002, 520, 47–52.
- [163] BARD A. J., *Integrated Chemical systems. A chemical approach to nanotechnology*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1994.
- [164] BILEWICZ R., MAJDA M., *Bifunctional monomolecular Langmuir–Blodgett films at electrodes. Electrochemistry at single molecule „gate sites”*, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 5464–5466.
- [165] ZAWISZA I., BILEWICZ R., MONCELLI M. R., GUIDELLI R., *Electrochemistry of Langmuir–Blodgett and self-organized monolayers of an azacrown ether, both pure and mixed with a phospholipid*, J. Electroanal. Chem., 2001, 509, 31–41.
- [166] ZAWISZA I., BILEWICZ R., LUBOCH E., BIERNAT F., *Complexation of metal ions by azacrown ethers in Langmuir–Blodgett monolayers*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 499–503.
- [167] de SOUSA J. R., BATISTA A. A., DIÓGENES I. C. N., ANDRADE G. F. S., TEMPERINI M. L. A., LOPES L. G. F., de SOUSA MOREIRA Í., *Characterization of a 1,4-dithiane gold self-assembled monolayer: an electrochemical sensor for the cyt-c redox process*, J. Electroanal. Chem., 2003, 543, 93–99.
- [168] MAJDA M., *Translational Diffusion and electron hopping in monolayers at the air/water interface*, Thin Films, 1995, 20, 331–347.
- [169] KUNITAKE M., NASU K., MANABE O., NAKASHIMA N., *Transmembrane rectified electron transfer through  $\pi$ -conjugated electroactive Langmuir–Blodgett monolayers on gold electrodes*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, 67, 375–378.
- [170] XING Y. F., O'SHEA S. J., LI S. F. Y., *Electron transfer kinetics across a dodecanethiol monolayer self assembled on gold*, J. Electroanal. Chem., 2003, 542, 7–11.
- [171] FLANNERY D., JAMES S. W., TATAM R., P., ASHWELL G., J., *Fiber-optic chemical sensing with Langmuir–Blodgett overlay waveguides*, Applied Optics, 1999, 38, 7370–7374.
- [172] JOHAL S., S., STAINES S., E., JAMES S., W., TATAM R., P., ASHWELL G., J., *A technique for depositing non-centrosymmetric Langmuir–Blodgett films onto optical fibers*, Meas. Sci. Technol., 1999, 10, N60–N62.

- [173] MILLER L., S., MCROBERTS A. M., WALTON D. J., PETERSON I. R., PARRY D. A., SYKESUD C. G. D., NEWTON A. L., POWELL B. D., JASPER C. A., *Optical gas sensing using thin organic films*, *Thin Solid Films*, 1996, 284–285, 927–931.
- [174] MILLER L., S., MCROBERTS A. M., WALTON D., PARRY D., A., NEWTON A., L., *Optical gas sensing using Langmuir–Blodgett films*, *Mat. Sci. Eng.: C*, 1995, 3, 257–262.
- [175] RICHARDSON T., H., DOOLING C., M., WORSFOLD O., JONES L., T., KATO K., SHINBO K., KANEKO F., TREGGONING R., VYSOTSKY M., O., HUNTER C., A., *Taking advantage of optical and electrical properties of organic molecules for gas sensing applications*, *Thin Solid Films*, 2001, 393, 259–266.
- [176] CHYLA A., KUCHARSKI S., JANIK R., SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., *Two-component Langmuir and Langmuir–Blodgett films containing monomeric and polymeric alkylheteroaromates: surface plasmon resonance and electrical conductivity*, *Thin Solid Films*, 1996, 284–285, 496–499.
- [177] BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Wpływ tlenków azotu na warstwy Langmuira –Blodgett zawierające poli(3-n-oktadecylotiofen)*, *Materiały X Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne '95*, Poznań-Kiekrz, 1995, P-38.
- [178] KROTKIEWSKA B., PASEK M., KROTKIEWSKI H., *Interaction of glycophorin A with lecitins using Surface Plasmon Resonance SPR*, *Acta Biochem. Pol.*, 2002, 49, 481–490.
- [179] SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., *Formation and electrical and optical properties of multi-component Langmuir–Blodgett films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, [w:] F. Kajzar, V. M. Agranovich and C.Y.-C. Lee (red.): *Photoactive Organic Materials, Science and Applications*, Kluwer, Dordrecht, 1996, 441–456.
- [180] KUCHARSKI S., JANIK R., BRYJAK M., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Formation and deposition of Langmuir films of binary and ternary systems*, *Polish J. Chem.*, 1995, 69, 447–460.
- [181] SMETAZKO M., WEISS-WICHERT C., SABA M., SCHALKHAMMER T., *New synthetic bolaamphiphilic macrocyclic lipids forming artificial membranes*, *J. Supramol. Sci.*, 1997, 4, 495–501.
- [182] RAO N., M., PLANT A., L., SILIN V., WIGHT S., HUI S., W., *Characterization of biomimetic surfaces formed from cell membranes*, *Biophys. J.*, 1997, 73, 3066–3071.
- [183] WILLIAMS L., M., EVANS S., D., FLYNN T., M., MARSH A., KNOWLES P., F., BUSHBY R., J., BODEN N., *Kinetics of the unrolling of small unilamellar phospholipid vesicles onto self-assembled monolayers*, *Langmuir*, 1997, 13, 751–757.

## Dorobek naukowy autora wykorzystany w monografii

- SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., *Formation and electrical and optical properties of multi-component Langmuir–Blodgett films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, [w:] F. Kajzar, V. M. Agranovich and C.Y.-C. Lee (red.): *Photoactive Organic Materials. Science and Applications*, Kluwer, Dordrecht, 1996 (cyt. rozdz. 4 [67] i rozdz. 5 [179]).
- CHYLA A., SOŁODUCHO J., KOWALSKA K., *Gas sensing properties of the CT-complex of fluorene derivative with TCNQ*, K. A. Wilk (red.), *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*, Polonica Zdr., 2003, 311–316 (cyt. rozdz. 4 [123] i rozdz. 5 [126]).
- ASHWELL G. J., SKJONNEMAND K., ROBERTS M. P. S., ALLEN D. W., LI X., SWORAKOWSKI J., CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., *Surface plasmon resonance and nonlinear optical studies of Langmuir–Blodgett films of a betaine dye*, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects*, 1999, 155, 43–46 (cyt. rozdz. 4 [132] I ROZDZ. 5 40]).
- CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., SWORAKOWSKI J., WILK K. A., *Photoactive amphiphilic 4-(4'-dodecylphenylazo) benzoic acid: A comparison of photochromic activity of molecules in Langmuir–Blodgett Films and insolutions*, NATO Advanced Research Workshop: *Electrical and Related Properties of Organic Solids*, 1996, June 18–22, Polonica Zdr., Poland, poster 77 (cyt. rozdz. 4 [141]).
- DOMAGALSKA B.W., WILK K. A., CHYLA A., *Spectroscopic, electrochemical and self-assembling properties of all-E- $\omega$ -(heksylooxyfenyl)heptadeca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaenal*, Referat na XLIV Zjeździe PTCHEM, Katowice, 2001 (cyt. rozdz. 4 [147]).
- BARTKIEWICZ S., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., JANIK R., KUCHARSKI S., *Deposition, electrical conductivity and response to gases of two-component Langmuir–Blodgett films containing pre-formed poly(3-n-alkylthiophenes)*, *Polish J. Chem.*, 1994, 68, 1387–1393 (cyt. rozdz. 4 [159] i rozdz. 5 [154]).
- SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., KUCHARSKI S., *Multicomponent LB films containing poly(3-n-alkylthiophenes)*, *Macromol. Symp.*, 1996, 104, 115–126 (cyt. rozdz. 4 [160] i rozdz. 5 [99]).
- KUCHARSKI S., JANIK R., BRYJAK M., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Formation and deposition of Langmuir Films of binary and ternary systems*, *Polish J. Chem.*, 1995, 69, 447–460. (cyt. rozdz. 4 [161] i rozdz. 5 [180]).
- CHYLA A., KUCHARSKI S., JANIK R., SWORAKOWSKI J., BIEŃKOWSKI M., *Two-component Langmuir and Langmuir–Blodgett films containing monomeric and polymeric alkylheteroaromates: surface plasmon resonance and electrical conductivity*, *Thin Solid Films*, 1996, 284–285, 496–499 (cyt. rozdz. 4 [162] i rozdz. 5 [176]).
- WALTON D. J., HALL C. E., CHYLA A., VINEY I. V. F., MURE J.-M., *Redox characterisation of competitively-doped polypyrroles*, *Synth. Met.*, 1993, 55–57, 1465–1472 (cyt. rozdz. 4 [168], 5 [98]).
- SOŁODUCHO J., ROSZAK S., CHYLA A., TAJCHERT K., *Synthetic routes to bis(pyrrolyl) arylenes. Experimental and molecular modeling studies*, *New J. Chem.*, 2001, 25, 1175–1181 (cyt. rozdz. 4 [174]).
- CHYLA A., SWORAKOWSKI J., SZCZUREK A., BRYNDA E., NEŠPŮREK S., *Gas sensing device based on phthalocyanine LB films*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, 230, 1–6 (cyt. rozdz. 4 [212] i rozdz. 5 [106]).



- CHYLA A., LEWANDOWSKA A., SOŁODUCHO J., GÓRECKA-DRZAZGA A., SZABLEWSKI M., *4-t-butyl-CuPc-PODT molecular composite material for an effective gas sensor*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insuln., 2001, 8, 559–565 (cyt. rozdz. 4 [215] i rozdz. 5 [107]).
- RYLEY S., CHYLA A.T., PETERSON I.R., *An air-stable biomimetic Langmuir–Blodgett bilayer*, Thin Solid Films, 2000, 370, 294–298 (cyt. rozdz. 5 [15]).
- CHYLA A., BIEŃKOWSKI M., SWORAKOWSKI J., KOŹLECKI T., WILK K.A., *Photochromic properties of anionic azobenzene amphiphiles in solution and Langmuir–Blodgett films*, Progr. Colloid Polym. Sci., 1997, 105, 153–159 (cyt. rozdz. 5 [90]).
- CHYLA A., KOŹLECKI T., MATUSZEWSKA B., SWORAKOWSKI J., WILK K.A., *Photochromic properties of anionic azobenzene amphiphiles in solution and Langmuir–Blodgett films*, X Conference of the European Colloid and Interface Society, Åbo (Turku), Finlandia, 1996, książka abstraktów, P–IV. 21 (cyt. rozdz. 5 [91]).
- SOKALSKI W. A., GÓRA R. W., BARTKOWIAK W., KOBYLŃSKI P., SWORAKOWSKI J., CHYLA A., LESZCZYŃSKI J., *New theoretical insight into the thermal cis–trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier*, J. Chem. Phys., 2001, 114, 5504–5508 (cyt. rozdz. 5 [94]).
- CHYLA A., SWORAKOWSKI J., SOKALSKI W. A., KOŹLECKI T., WILK K. A., *Enhanced cis–trans isomerization rate in aliphatic azobenzene derivative on aqueous subphase*, Materiały konferencji ECOF 7, 14–18 września 1998, 297 (cyt. rozdz. 5 [94]).
- BARTKIEWICZ S., BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Electrical conductivity of Langmuir–Blodgett films of pre-formed polymers*, J. U. Von SCHUETZ (red.), Materiały konferencyjne 2 European Conference on Molecular Electronics, Kloster Banz, 1994, s. 147–148 (cyt. rozdz. 5 [100]).
- CHYLA A., SOŁODUCHO J., WALTON D., MIROŃCZYK A., *Mono- and dialkyl-substituted (pyrrol-2-yl)fluorene – new sensoric materials*, 21<sup>st</sup> Discussion Conference of P.M.M. and 9<sup>th</sup> ERPOS Conference, Programme Booklet, vol. K 76, Czech Republic Acad. Sci. 2002 (cyt. rozdz. 5 [121]).
- DOMAGALSKA B. W., WILK K. A., CHYLA A., *Molecular organization of amphiphilic conjugated polyenals in LB mono and multilayers*, K. A. WILK (red.), *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*, materiały Konferencji, Polanica Zdr., 2003, 271–276 (cyt. rozdz. 5 [122]).
- CHOJNACKI H., CHYLA A., LORENZ K., PIĞOŃ K., *Dependence of electrical conductivity of benzidine – 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane complex on solvent vapour pressure*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, Seria: Konferencje, 1974, 7, 276–281 (cyt. rozdz. 5 [132]).
- BIEŃKOWSKI M., CHYLA A., SWORAKOWSKI J., *Wpływ tlenków azotu na warstwy Langmuira–Blodgett zawierające poli(3-n-oktadecylotiofen)*, Materiały X Ogólnopolskiej Konferencji Krysztaly Molekularne '95, Poznań-Kiekrz, 1995, P-38 (cyt. rozdz. 5 [177]).

# **Langmuir–Blodgett films and their application to molecular electronics**

## **Summary**

Methods of fabricating and handling of Langmuir–Blodgett (LB) films as well as some perspectives of their application in the field of molecular electronics are presented.

Within two introductory chapters the molecular and thermodynamic state of gas–liquid interface is described and methods of the surface tension measurements are also closed up. In particular, the Wilhelmy plate method is presented in details.

Since LB films mostly consist amphiphilic molecules, particular attention is paid to the description of diverse molecules, those already used for LB films preparation as well as of novel ones, intentionally designed and functionalized to build up films of desired properties. The author gives some hints for quantum-chemical calculations concerning molecular engineering and shows his attainment on modification and manipulation of molecules to obtain LB films of expected properties.

Structural changes and transitions occurring in LB films and problems related to film stability and real thicknesses of the films are widely described. Two methods of the thickness measurements were exploited: the modified Laxhuber method and the Surface Plasmon Resonance method. The latter one can be successfully used for determination of optical parameters of the film, particularly of environment depended parameters and therefore it can be used for construction of optical sensors. The author has also been involved in designing electrochemical gas and chemical sensors. He designed and built up a simple artificial neural network that can measure with a very high accuracy concentration of gases (ethanol and ammonia vapours) in mixtures.

Finally, the author shows a possibility of building up some model, pseudo-biological membranes made of aliphatic acids mixed with long chain hydrocarbons.

## Spis treści

1. Wstęp .....	5
1.1. Literatura cytowana .....	7
2. Fizykochemia powierzchni.....	9
2.1. Granica faz.....	9
2.2. Molekulary i termodynamiczny opis powierzchni międzyfazowej.....	10
2.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe.....	13
2.4. Napięcie powierzchniowe i energia powierzchniowa.....	14
2.4.1. Napięcie powierzchniowe czystych cieczy.....	15
2.4.2. Napięcie powierzchniowe roztworów.....	16
2.4.3. Adhezja, kohezja, zwilżanie.....	16
2.4.4. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego.....	18
2.5. Literatura cytowana .....	20
3. Adsorpcja na granicy faz ciecż–gaz .....	21
3.1. Równanie stanu gazu dwuwymiarowego.....	21
3.2. Warstwy monomolekularne na powierzchniach ciekłych.....	24
3.3. Materiały do otrzymywania warstw Langmuira .....	26
3.4. Tworzenie się nierozpuszczalnych monowarstw na powierzchni cieczy.....	29
3.5. Izotermy ciśnienie powierzchniowe–pole na cząsteczkę (izotermy $\pi$ -A).....	30
3.6. Stan fazowy warstw Langmuira.....	31
3.7. Literatura cytowana .....	35
4. Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira–Blodgett (LB).....	39
4.1. Otrzymywanie mono- i multiwarstw LB .....	39
4.1.1. Wanna Langmuira–Blodgett .....	40
4.1.2. Faza nośna (subfaza) .....	42
4.1.3. Warunki zewnętrzne eksperymentu LB .....	43
4.1.4. Czystość i czyszczenie .....	43
4.1.5. Rozpościeranie warstwy.....	45
4.1.6. Sprężanie monowarstwy.....	46
4.1.7. Osadzanie (depozycja) warstw LB .....	47
4.1.8. Podłoża stałe.....	51
4.2. Cząsteczki amfifilowe tworzące mono- i multiwarstwy LB .....	53
4.2.1. Kwasy tłuszczowe (alifatyczne) i ich pochodne.....	53
4.2.2. Amfifilowe cząsteczki zawierające pierścienie aromatyczne.....	57
4.2.3. Kompleksy CT i sole jonorodnikowe.....	59
4.2.4. Barwniki.....	60
4.2.5. Ciekłe kryształy.....	63
4.2.6. Polimery.....	65
4.2.7. Ftalocyjaniny i porfiryny.....	72

4.2.8. Cząsteczki nietypowe .....	77
4.2.9. Cząsteczki o znaczeniu biologicznym – lipidy .....	78
4.3. Stabilność termiczna warstw LB .....	79
4.3.1. Przemiany typu porządek–nieporządek .....	79
4.3.2. Desorpcja monowarstw .....	81
4.3.3. Struktura łańcuchów węglowodorowych na granicy faz ciecz–gaz i na podłożach stałych .....	82
4.4. Pomiar grubości warstw Langmuira–Blodgett .....	87
4.4.1. Metoda interferometryczna .....	88
4.4.2. Metoda różnicowego odbicia .....	88
4.4.3. Zmodyfikowana metoda Laxhubera .....	91
4.4.4. Metoda SPR .....	93
4.5. Literatura cytowana .....	100
5. Niektóre zastosowania warstw LB w elektronice molekularnej .....	111
5.1. Warstwy LB w urządzeniach piezo- i piroelektrycznych .....	112
5.2. Warstwy LB w nieliniowych urządzeniach optycznych .....	116
5.3. Warstwy LB w diodach prostowniczych .....	122
5.4. Warstwy LB w urządzeniach z efektem polowym .....	124
5.5. Zastosowanie warstw LB w diodach luminescencyjnych .....	128
5.6. Urządzenia fotochromowe i elektrochromowe .....	129
5.7. Warstwy LB jako elementy czujników .....	135
5.7.1. Możliwości zastosowania czujników w sieciach neuronowych .....	138
5.7.2. Przewodnictwo elektryczne warstw LB .....	142
5.7.3. Elektrochemiczne czujniki gazowe i chemiczne .....	148
5.7.4. Czujniki optyczne .....	155
5.8. Warstwy LB jako błony pseudobiologiczne .....	158
5.9. Literatura cytowana .....	161
Dorobek naukowy autora wykorzystany w monografii .....	171
Langmuir–Blodgett films and their application to molecular electronics. Summary .....	173