

Materiały konferencyjne zostały przygotowane na podstawie streszczeń wystąpień i plakatów nadesłanych przez uczestników konferencji.

Organizatorzy nie ponoszą odpowiedzialności za ich treść.

Organizacja XXI Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej o nazwie
„Kryształy Molekularne 2018”

- zadanie finansowane w ramach umowy 517/P-DUN/2018 ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność upowszechniającą naukę



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Ze środków przyznanych przez MNiSW zostało sfinansowane wydanie materiałów konferencyjnych oraz wynajęcie sal konferencyjnych.

Redakcja naukowa i przygotowanie materiałów do druku

Hanna Makowska

Jarosław Jung

Wojciech Pisula

Projekt okładki

Hanna Makowska

Michał Borkowski

Mateusz Brzeziński

Zdjęcie na okładce

Hanna Makowska

Projekt logo

Mateusz Brzeziński

Wydawnictwa Politechniki Łódzkiej

ISBN 978-83-7283-938-1

Przewodniczący Konferencji

Jacek Ulański
Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka

KOMITET NAUKOWY

Zastępca Przewodniczącego ds. Naukowych

Wojciech Pisula
*Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka,
Instytut Maksa Plancka Badań Polimerów w Moguncji*

Michał Banaszak	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Stanisław Bartkiewicz	Politechnika Wrocławska
Andrzej Budziak	Instytut Fizyki Jądrowej PAN
Piotr Bujak	Politechnika Warszawska
Przemysław Data	Politechnika Śląska; Durham University
Alina Dudkowiak	Politechnika Poznańska
Andrzej Eilmes	Uniwersytet Jagielloński
Ewa Gondek	Politechnika Krakowska
Jarosław Jung	Politechnika Łódzka
Ewa Juszyńska-Gałązka	Instytut Fizyki Jądrowej PAN
Irena Kulszewicz-Bajer	Politechnika Warszawska
Andrzej Łapiński	Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Beata Łuszczyńska	Politechnika Łódzka
Małgorzata Makowska-Janusik	Akademia im. Jana Długosza
Katarzyna Matczyszyn	Politechnika Wrocławska
Olaf Morawski	Instytut Fizyki PAN
Marcin Nyk	Politechnika Wrocławska
Andrzej Sobolewski	Instytut Fizyki PAN
Waldemar Stampor	Politechnika Gdańska

HONOROWY KOMITET NAUKOWY

Grzegorz Bąk	Politechnika Łódzka
Jan Godlewski	Politechnika Gdańska
Jeremiasz K. Jeszka	Politechnika Łódzka
Stefan Jurga	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Bolesław Kozankiewicz	Instytut Fizyki PAN
Bogdan Kuchta	Politechnika Wrocławska
Tadeusz Luty	Politechnika Wrocławska
Mieczysław Łapkowski	Politechnika Śląska
Andrzej Miniewicz	Politechnika Wrocławska
Wojciech Nawrocik	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Piotr Petelenz	Uniwersytet Jagielloński
Adam Proń	Politechnika Warszawska
Marek Samoć	Politechnika Wrocławska
Lucjan Sobczyk	Uniwersytet Wrocławski
Juliusz Sworakowski	Politechnika Wrocławska
Roman Świetlik	Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Jacek Waluk	Instytut Chemii Fizycznej PAN
Tadeusz Wasiutyński	Instytut Fizyki Jądrowej PAN
Danuta Wróbel	Politechnika Poznańska
Małgorzata Zagórska	Politechnika Warszawska
Piotr Zieliński	Instytut Fizyki Jądrowej PAN

KOMITET ORGANIZACYJNY

Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka

Zastępca Przewodniczącego ds. Organizacyjnych

Jarosław Jung

Agnieszka Opasińska – *Sekretarz*

Izabela Bobowska

Krzysztof Hałagan

Marcin Kozanecki

Hanna Makowska

Gabriela Wiosna-Sałyga

Aleksandra Wypych-Puszkarz



PRZEDMOWA

Tematyka Konferencji obejmuje wytwarzanie, strukturę, właściwości i zastosowania materiałów molekularnych, tzn. kryształów molekularnych, ciekłych kryształów, polimerów i szkieł molekularnych, a także kompozytów, nanokompozytów, nanocząstek i pojedynczych molekuł. Pod każdym z tych haseł kryje się bardzo szerokie pole badawcze i ambicją organizatorów jest umożliwienie zaprezentowania na konferencji możliwie wielu wątków badań prowadzonych aktualnie w dziedzinie materiałów molekularnych.

Jest to zgodne z wolą Rady Naukowej Konferencji, wyrażoną poprzez wytypowanie, jako zaproszonych wykładowców wybitnych i doświadczonych naukowców mających na swoim koncie znakomite osiągnięcia w wymienionych powyżej dziedzinach, reprezentantów czołowych laboratoriów zajmujących się materiałami molekularnymi. Wielu z zaproszonych wykładowców jest twórcami zespołów badawczych, które śmiało można nazwać szkołami, których wychowankowie twórczo kontynuują i rozwijają dzieło swoich mistrzów w Polsce i w czołowych laboratoriach na całym świecie.

Mamy nadzieję, że Konferencja „Kryształy Molekularne 2018” dostarczy twórczych inspiracji jej uczestnikom i przyczyni się do dalszej integracji naszego środowiska naukowego – taką wizję i misję sformułowali twórcy tej serii konferencji w roku 1977. W ciągu minionych 40 lat kolejne konferencje „KM” z powodzeniem spełniały te oczekiwania i organizatorzy tej konferencji dołożą wszelkich starań, aby kontynuować tę dobrą tradycję.

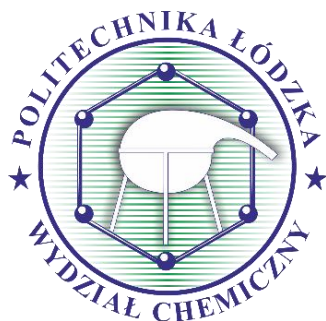
**POPZREDNIE KONFERENCJE
„KRYSZTAŁY MOLEKULARNE” I ICH ORGANIZATORZY**

I	1977	Wrocław	K. Pigoń, T. Luty, J. Sworakowski
II	1979	Poznań - Błażejewko	A. Graja
III	1981	Gdańsk - Wdzydze	J. Kalinowski
IV	1983	Kraków	J. Janik, T. Wasiutyński
V	1985	Warszawa - Gocławice	J. Prochorow
VI	1987	Rzeszów	A. Szymański
VII	1989	Częstochowa - Kokotek	J. Świątek
VIII	1991	Łódź - Spała	A. Lipiński
IX	1993	Wrocław - Świeradów	L. Komorowski
X	1995	Poznań - Kiekrz	R. Świelik, N. Piślewski
XI	1998	Gdańsk - Jelitkowo	J. Kalinowski
XII	2000	Kraków	S. Nizioł, T. Wasiutyński
XIII	2002	Warszawa - Konstancin	B. Kozankiewicz
XIV	2004	Częstochowa - Złoty Potok	J. Świątek
XV	2006	Łódź - Smardzewice	J. K. Jeszka
XVI	2008	Poznań - Błażejewko	D. Wróbel, A. Graja
XVII	2010	Wrocław - Polanica Zdrój	A. Chyla, A. Miniewicz
XVIII	2012	Gdańsk - Wyspa Sobieszewska	J. Godlewski
XIX	2014	Kraków - Sromowce Niżne	P. Zieliński
XX	2016	Warszawa - Kazimierz Dolny	B. Kozankiewicz, M. Zagórska

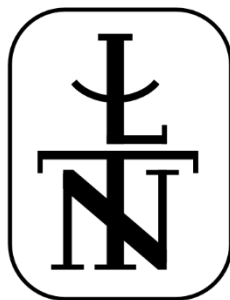
PATRONAT



Rektor Politechniki Łódzkiej
Prof. dr hab. inż. Sławomir Wiak



Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej
Prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska



Łódzkie Towarzystwo Naukowe

BIURO KONFERENCJI

Poniedziałek 03.09.2018 r. w godz. 15:00 – 18:30

Rejestracja uczestników i wydawanie materiałów konferencyjnych

Przez cały czas trwania konferencji

Potwierdzenie delegacji i sprawy organizacyjne

MIEJSCE KONFERENCJI



Hotel Kolumna Park niedaleko Łodzi.

Adres hotelu: 95-082 Dobroń, Przygoń ul. Hotelowa 1.



KOLUMNAPARK



HOTEL & RESTAURACJA

PROGRAM KONFERENCJI

Poniedziałek 3 września 2018

19:00 – 19:15 **Otwarcie Konferencji**

Przewodniczący: Jacek Ulański

Wykład inauguracyjny

19:15 – 19:45 Juliusz Sworakowski
*Stany lokalne a transport nośników w materiałach molekularnych – obraz wylaniający się z prezentacji na konferencjach „Kryształy Molekularne”.
Raport z czasów przed-Internetowych*

20.30 – ... Kolacja powitalna

Wtorek 4 września 2018

07.00 – 08.30 Śniadanie

Sesja 1, Przewodniczący: Wojciech Pisula

Wykład plenarny 1

08:30 – 09:15 Krzysztof Matyjaszewski
Molecular Architecture Controlled by ATRP

Wykład zaproszony 1

09:15 – 09:40 Andrzej L. Sobolewski
Palenie wody światłem: sugestie z chemii obliczeniowej

Wykłady sesji 1

09:40 – 09:55 Robert Pełka, Olaf Stefańczyk, Corine Mathonière, Anna Maria Majcher,
Barbara Sieklucka
*Molekuła mostkowana grupą cyjankową $Cu^{II}_2Mo^{IV}$: modelowanie
magnetycznego fotoefektu*

09:55 – 10:10 Agnieszka Dołęga, Natalia Osiecka-Drewniak, Piotr M. Zieliński
*Struktura faz karbamazepiny w badaniach metodami analizy termicznej
(DSC, TGA, POM).*

10:10 – 10:25 Andrzej Łapiński, Sylwia Zięba, Małgorzata Widelińska, Alina T. Dubis,
Katarzyna Pogorzelec-Glaser
Nowe, bezwodne elektrolity stałe z cyklicznymi cząsteczkami

10:25 – 10:40 Marcin Piwowarczyk, Zbigniew Galewski, Maria Massalska-Arodz,
Natalia Osiecka-Drewniak, Mirosław Gałązka
*Wpływ długości łańcucha alkilowego oraz jego rozgałęzienia
na mezomorfizm alkanianów 4-propoksy-4'-hydroksyazobenzenu*

10:40 – 11:00 Przerwa kawowa

Sesja 2, Przewodniczący: Olaf Morawski

Wykład zaproszony 2

- 11:00 – 11:25 Andrzej Sikorski, Piotr Polanowski
Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ) - od równoległości obliczeń do wielkoskalowych symulacji złożonych układów molekularnych

Wykłady sesji 2

- 11:25 – 11:40 Piotr Polanowski, Andrzej Sikorski
Zjawisko perkolacji w cienkich warstwach polimerowych
- 11:40 – 11:55 Izabela Bobowska, Angelika Wrzesińska, Aleksandra Wypych-Puszkarcz
Nanomateriały ceramiczne jako przykład układów funkcjonalnych do zastosowań we współczesnej elektronice
- 11:55 – 12:10 Kornelia Lewandowska, Natalia Rosiak, Waldemar Bednarski, Andrzej Bogucki, Konrad Szaciłowski
Wybrane struktury modyfikowanego tlenku grafenu dla układów elektrycznie i optycznie aktywnych

Wykład zaproszony 3

- 12:10 – 12:35 Jeremiasz K. Jeszka, Piotr Polanowski
Właściwości szczotek polimerowych wytwarzanych metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Symulacje Monte-Carlo.

- 12:35 – 14:15 Obiad

Sesja 3, Przewodniczący: Andrzej Sobolewski

Wykład zaproszony 4

- 14:15 – 14:40 Jacek Waluk
Tunelowanie - wyjątek czy reguła?

Wykłady sesji 3

- 14:40 – 14:55 Justyna Szostak, Karol Falkowski
Modelowy opis dwuwarstwowych organicznych ogniw fotowoltaicznych
- 14:55 – 15:10 Anna Stefaniuk-Grams, Jarosław Jung, Jacek Ulański
Dysocjacja ekscytonów w pochodnej fulerenu C₆₀ w obecności pola elektrycznego
- 15:10 – 15:25 Paweł Gawryś
Zastosowanie związków poliaromatycznych skondensowanych w diodach elektroluminescencyjnych

Wykład zaproszony 5

- 15:25 – 15:50 Marcin Andrzejak, Tomasz Skóra, Piotr Petelenz
Koherencje wibronowe w procesie rozszczepienia ekscytonu singletowego
- 15:50 – 16:20 Przerwa kawowa

Sesja 4, Przewodnicząca: Ewa Juszyńska-Gałżka

Wykład zaproszony 6

16:20 – 16:45 Zbigniew Klusek, Jaroslav Lutsyk, Dorota Kowalczyk, Katarzyna Pabianek, Paweł Dąbrowski, Maciej Rogala, Adam Busiakiewicz, Paweł Krukowski, Paweł Kowalczyk, Witold Kozłowski, Jacek Ulański, Jarosław Jung, Gabriela Wiosna-Salyga
Grafenowe układy hybrydowe: fizyka, wytwarzanie, zastosowania

Wykłady sesji 4

16:45 – 17:00 Arleta Pietrzyk, Dominika Uryzaj, Eryk Wolarz
Porządek orientacyjny niemezogennych molekuł barwników fluorescencyjnych w matrycy nematycznej

7:00 – 17:15 Arkadiusz Rudzki
Badania elektrooptyczne mieszanin ciekłokrystalicznych na bazie chiralnych benzoesanów

17:15 – 17:30 Natalia Bielejewska, Robert Hertmanowski
Wytworzenie i charakterystyka układów nanokrystaliczna celuloza/ciekły kryształ

18:00 – 19:00 Kolacja

19:30 – 21:30 Sesja plakatowa 1

Środa 5 września 2018

07.00 – 08.30 Śniadanie

Sesja 5, Przewodnicząca: Beata Łuszczczyńska

Wykład plenarny 2

08:30 – 09:15 Piotr Bujak, Grzegorz Gąbka, Adam Proń
Trój- i czteroskładnikowe nanokryształy półprzewodników nieorganicznych: synteza, funkcjonalizacja powierzchni i przykłady zastosowań

Wykład zaproszony 7

09:15 – 09:40 Pierre Audebert
Triazyny, tetrazyny i heptazyny: azaaromatyczne związki heterocykliczne o bardzo dobrych właściwościach fluorescencyjnych, elektrochemicznych i fotoaktywacyjnych

Wykłady sesji 5

09:40 – 09:55 Ewa Juszyńska-Gałżka, Yulia Gorshkova, Mirosława Ossowska-Chruściel, Arkadiusz Rudzki, Wojciech Zajac
Kwas litocholowy jako niskomolekularny żelator, kryształ molekularny i glass-former

- 09:55 – 10:10 Magdalena Warczak, Maciej Gryszel, Marie Jakešová, Vedran Đerek, Eric Daniel Głowacki
Pigmenty organiczne jako materiały półprzewodnikowe do zastosowań w elektro- i w fotokatalizie
- 10:10 – 10:25 Jerzy Karpiuk, Paweł Gawryś, Elena Karpiuk, Michał Rode
Dynamika spinowa w wielochromoforowych cząsteczkach donorowo-akceptorowych. Zagadka potrójnej fosforescencji.
- 10:25 – 10:40 Ewa Juszyńska-Gałązka, Wojciech M. Zając
Własności substancji fenylowych pochodzenia roślinnego o różnym stopniu porządkowania molekul
- 10:40 – 11:00 Przerwa kawowa

Sesja 6, Przewodniczący: Grzegorz Bąk

Wykład zaproszony 8

- 11:00 – 11:25 Bogdan Kuchta, Lucyna Firlej
Nanoinżynieria maszyn molekularnych

Wykłady sesji 6

- 11:25 – 11:40 Wojciech Zajączkowski, Urszula Lewandowska, Klaus Müllen, Helma Wennemers, Wojciech Pisula
Samoorganizacja układów sprzężonych typu peptyd-chromofor
- 11:40 – 11:55 Robert Hertmanowski, Dawid Klupś, Jędrzej Pastuszak, Krzysztof Tobis
Określenie właściwości agregacyjnych barwników perylenowych w warstwach Langmuira i Langmuira-Blodgett
- 11:55 – 12:10 Sławomir Zalewski
Mieszanki ciekłokrystaliczne z domieszką chiralną

Wykład zaproszony 9

- 12:10 – 12:35 Bolesław Kozankiewicz
Pojedyncza cząsteczka barwnika w kryształ molekularnym

12:35 – 14:15 Obiad

Sesja 7, Przewodniczący: Stanisław Bartkiewicz

Wykład zaproszony 10

- 14:15 – 14:40 Stefan Jurga
Relaksacje molekularne w cieczach jonowych

Wykłady sesji 7

- 14:40 – 14:55 Ewa Chrzumnicka, J. Stachera
Uporządkowanie orientacyjne oraz organizacja molekularna w cienkich warstwach ciekłych kryształów o ujemnej anizotropii dielektrycznej
- 14:55 – 15:10 Mirosław Gałązka
Skalowanie odpowiedzi dielektrycznej substancji ciekłokrystalicznych i szklotwórczych

15:10 – 15:25 Magdalena Włodarska, Grzegorz W. Bąk, Beata Mossety-Leszczak, Maciej Kisiel
Badania dielektryczne ciekłokrystalicznych sieci epoksydowych i ich kompozytów

15:25 – 15:40 Magdalena Knapkiewicz, Michał Bielejewski, Adam Rachocki
Lokalna i kolektywna dynamika molekularna w hybrydowych układach ciekłokrystalicznych

15:40 – 16:10 Przerwa kawowa

Sesja 8, Przewodnicząca: Ewa Gondek

Wykład zaproszony 11

16:10 – 16:35 Piotr Zieliński, Dominika Kuźma, Paweł Sobieszczyk
Dynamika fal spinowych w niskowymiarowych układach magnetycznych: od pojedynczych spinów do cząstek mikromagnetycznych

Wykłady sesji 8

16:35 – 16:50 Piotr Bujak, Grzegorz Gąbka, Kamil Kotwica, Zbigniew Wróbel, Małgorzata Zagórska, Adam Proń
Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy w układach hybrydowych zbudowanych z nanokryształów CuFeS_2 i organicznych ligandów półprzewodnikowych

16:50 – 17:05 Marcin Kozanecki, Magdalena N. Olejniczak, Krzysztof Piechocki
Wpływ różnorodnych czynników na objętościowe przejście fazowe w termoczulych żelach polimerowych

17:05 – 17:20 Paweł Sobieszczyk, Dominika Kuźma, Piotr Zieliński
Calkowita transmisja fal sprężystych na granicy ośrodków sprężystych w pełnym zakresie ilorazu Poissona

18:00 – 19:00 Kolacja

19:30 – 21:30 Sesja plakatowa 2

21:30 – 22:30 Zebranie Komitetu Naukowego i Honorowego Komitetu Naukowego

Czwartek 6 września 2018

07.00 – 08.30 Śniadanie

Sesja 9, Przewodniczący: Jacek Waluk

Wykład plenarny 3

08:30 – 09:15 Marek Samoć
Nieliniowe efekty optyczne: od kryształów jonowych poprzez kryształy molekularne do polimerów koordynacyjnych

Wykłady sesji 9

- 09:15 – 09:30 Anna Zawadzka, Przemysław Płóciennik, Asli Karakaş, Bouchta Sahraoui
Nieliniowe efekty optyczne samoorganizujących się nanostruktur wybranych kompleksów ftalocyjaniny
- 09:30 – 09:45 Bartłomiej Graczykowski, Yu Cang, George Fytas
Koloidalne Kryształy Fononiczne
- 09:45 – 10:00 Piotr Ślęczkowski
Chiralna miękka fotonika: fotoindukowana inwersja helisy w sferycznych mikrorezonatorach optycznych chiralnego nematyka
- 10:00 – 10:15 Hanna Makowska, Wojciech Zajączkowski, Wojciech Pisula, Paul Blom, Tomasz Marszałek
Organiczny tranzystor polowy jako czujnik promieniowania rentgenowskiego

Wykład zaproszony 12

- 10:15 – 10:40 Lucyna Firlej, Bogdan Kuchta
O gęstości gazów w objętościach o wymiarach nanometrycznych
- 10:40 – 11:00 Przerwa kawowa

Sesja 10, Przewodnicząca: Małgorzata Makowska-Janusik

Wykład zaproszony 13

- 11:00 – 11:25 Piotr Bujak, Kamil Kotwica, Renata Rybakiewicz, Monika Góra, Martyna Charyton, Roman Gańczarczyk, Łukasz Skórka, Małgorzata Zagórska, Adam Proń
Donorowo-akceptorowe półprzewodniki organiczne: synteza, właściwości i zastosowanie

Wykłady sesji 10

- 11:25 – 11:40 Irena Kulszewicz-Bajer, Vincent Maurel, Łukasz Skórka, Jean-Marie Mouesca
Oddziaływanie spinowe w dimerach aryloaminowych
- 11:40 – 11:55 Łukasz Skórka, Vincent Maruel, Jacek Gosk, Roman Późniak, Jean-Marie Mouesca, Irena Kulszewicz-Bajer
Wpływ czynników strukturalnych na oddziaływania ferromagnetyczne w oligo- i poliaryloaminach: dostrajanie wymiennej stałej sprzężenia J przy pomocy obliczeń DFT
- 11:55 – 12:10 Marie Jakešová, Vedran Đerek, David Rand, Aleksandr Markov, Yael Hanein, Eric Daniel Głowacki
Optoelektroniczna neurostymulacja za pomocą organicznych półprzewodników
- 12:30 – 14:00 Obiad
- 14:15 – 19:00 Wycieczka
- 20.00 – 24:00 Uroczysta Kolacja

Piątek 7 września 2018

07.00 – 09.15 Śniadanie

Sesja 11, Przewodniczący: Waldemar Stampor

Wykład zaproszony 14

09:15 – 09:40 Danuta Wróbel, Bolesław Barszcz, Bartosz Bursa
Spektroskopia i termodynamika układu kropka kwantowa i fuleren z barwnikiem organicznym

Wykłady sesji 11

09:40 – 09:55 Ireneusz Głowacki, Ewelina Witkowska, Gabriela Wiosna-Sałyga, Beata Łuszczzyńska, Karolina Zielonka, Jacek Ulański, Bartosz Orwat, Myong Joon Oh, Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak, Przemysław Ledwoń, Mieczysław Łapkowski
Nowe kompleksy irydu jako emitery w polimerowych diodach elektroluminescencyjnych

09:55 – 10:10 Małgorzata Makowska-Janusik
Fotoaktywne nanomateriały półprzewodnikowe – podejście klasterowe w modelu oddziaływania multipolowego

10:10 – 10:25 Beata Łuszczzyńska, Marek Zdzisław Szymański
Wpływ prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym i niezrównoważonego transportu nośników ładunku na działanie ogniw fotowoltaicznych i fotodiod

Wykład zaproszony 15

10:25 – 10:50 Karolina Sulowska, Ewa Roźniecka, Justyna Grzelak, Kamil Wiwatowski, Aneta Prymaczek, Dawid Piątkowski, Joanna Niedziółka-Jonsson, Sebastian Maćkowski
Propagacja energii w rozciągniętych nanostrukturach plazmonowych

10:50 – 11:10 Przerwa kawowa

Sesja 12, Przewodniczący: Jarosław Jung

Wykład zaproszony 16

11:10 – 11:35 Roman Świetlik
Elektronowa ferroelektryczność w kryształach przewodzących organicznych soli z przeniesieniem ładunku

Wykłady sesji 12

11:35 – 11:50 Olaf Morawski, Andrzej Sobolewski, Elke Schropp, Bruno Ehrmaier, Wolfgang Domcke
Fotochemiczne rozszczepianie wody na grafitowym azotku węgla: Spektroskopowa detekcja wodoru i rodników OH

11:50 – 12:05	<u>Gabriela Wiosna-Sałyga</u> , Marian Chapran, Jacek Ulański <i>Ekscypleksy jako wydajne emitery do zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych</i>
12:05 – 12:20	Beata Łuszczynska, Krzysztof Matyjaszewski, <u>Jacek Ulański</u> <i>Drukowana elektronika organiczna - problemy i perspektywy</i>
12:20 – 12:40	Podsumowanie i zamknięcie konferencji
12:40 – ...	Obiad i wyjazd uczestników

PONIEDZIAŁEK 03.09.2018

**Stany lokalne a transport nośników w materiałach
molekularnych – obraz wylaniający się z prezentacji
na konferencjach „Kryształy Molekularne”.
Raport z czasów przed-Internetowych**

Juliusz Sworakowski¹

email: juliusz.sworakowski@pwr.edu.pl

¹Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

W wystąpieniu przedstawiona zostanie geneza serii konferencji „Kryształy Molekularne”, oraz ich tematyka. W szczególności omówione zostaną wybrane prace dotyczące transportu nośników ładunku w materiałach molekularnych i stanów lokalnych („pułapek”) ograniczających transport. Prezentacja obejmie konferencje „przed-Internetowe”: arbitralny wybór autora dotyczy pierwszych jedenastu konferencji, zorganizowanych w latach 1977 – 1998.

WTOREK 04.09.2018

Molecular Architecture Controlled by ATRP

Krzysztof Matyjaszewski^{1,2}
e-mail: matyjaszewski@cmu.edu

¹*Carnegie Mellon University, Center for Macromolecular Engineering,
Pittsburgh, PA, 15213, USA,*

²*Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics, Żeromskiego, 116, 90-924, Łódź*

Many advanced nanostructured functional materials were recently designed and prepared by controlled/ living radical polymerization. More than 100 million tons of polymers are produced annually world-wide by conventional radical polymerization. However, macromolecular engineering is impossible in this process. Copper-based ATRP (atom transfer radical polymerization) catalytic systems with polydentate nitrogen ligands are among most efficient controlled/living radical polymerization systems. Recently, by applying new initiating/catalytic systems, Cu level in ATRP was reduced to a few ppm. ATRP of acrylates, methacrylates, styrenes, acrylamides, acrylonitrile and other vinyl monomers was employed for synthesis of polymers with precisely controlled molecular architecture with designed shape, composition and functionality. Examples of block, graft, star, hyperbranched, gradient and periodic copolymers, molecular brushes and various hybrid materials and bioconjugates prepared with high precision will be presented. These polymers can be used as components of various advanced materials such as health and beauty products, biomedical and electronic materials, coatings, elastomers, adhesives, surfactants, dispersants, lubricants, additives, or sealants. Special emphasis will be on nanostructured multifunctional hybrid materials for application related to environment, energy and catalysis.

Palenie wody światłem: sugestie z chemii obliczeniowej

Andrzej L. Sobolewski¹
email: sobola@ifpan.edu.pl

¹Institut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska

Polimerowe, lub częściowo krystaliczne materiały organiczne zawierające s-triazynę lub heptazynę (tris-s-triazynę) jako jednostki molekularne połączone poprzez grupy imidowe lub atomy azotu, określane mianem grafitowych azotków węgla (g-C₃N₄), skupiają ogromną uwagę badaczy od czasu odkrycia ich aktywności w fotokatalitycznej produkcji wodoru z wody przy pomocy światła z zakresu widzialnego [1]. Mechanizm fotokatalitycznego rozszczepiania wody katalizowanego przez g-C₃N₄ jest ogólnie dyskutowany w terminach struktury pasmowej materiałów amorficznych lub krystalicznych oraz mobilności fotoindukowanych elektronów i dziur, które przypuszczalnie powodują odpowiednio redukcję protonów i utlenianie wody. Tym niemniej, pomimo lat intensywnych badań, fundamentalne mechanistyczne zasady fotoindukowanej reakcji i całego cyklu fotokatalitycznego nie są dobrze poznane.

W tej prezentacji wykażę na podstawie obliczeń *ab initio*, że rozszczepianie wody przy pomocy materiałów opartych na heptazynie [2], jak również innych azynach [3,4] i TiO-porfirynach [5,6] jest procesem fotochemicznym zachodzącym w związanych wodorowo kompleksach chromoforu z cząsteczką wody. Proces rozszczepiania wody zachodzi homolitycznie na drodze foto-indukowanej reakcji przeniesienia protonu z cząsteczki wody (H₂O) na chromofor (A), prowadząc w wyniku do utworzenia pary rodników w stanie podstawowym: uwodorowanego chromoforu (AH[•]) i rodnika hydroksylogowego (OH[•]). Nadmiarowy atom wodoru hiperwalencyjnego rodnika AH[•] może być foto-odłączony poprzez absorpcję drugiego fotonu, który regeneruje katalizator, bądź też długożyjące rodniki mogą rekombinować tworząc w wyniku cząsteczki wodoru w ciemnej reakcji w obecności odpowiedniego katalizatora (np. koloidalna platyna). Natomiast wyprodukowane rodniki hydroksylogowe mogą rekombinować do H₂O₂ jeśli jest obecny odpowiedni katalizator (np. nano-kropki węgla lub tlenków metali).

[1] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen and M. Antonietti, *Nature Mater.*, 2009, **8**, 76.

[2] Ehrmaier J., Karsili T.N.V., Sobolewski A.L., Domcke W., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 4754

[3] Liu, X., Sobolewski, A. L., Borrelli, R., Domcke W., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 5957.

[4] Liu, X; Karsili T.N.V., Sobolewski A.L., Domcke W., *Chem. Phys.*, **2016**, 464, 78.

[5] Morawski O., Izdebska K., Karpiuk E., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Sobolewski A. L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 15256

[6] Morawski O., Izdebska K., Karpiuk E., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Sobolewski A. L., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 1408.

Molekuła mostkowana grupą cyjankową $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Mo}^{\text{IV}}$: modelowanie magnetycznego fotoefektu

Robert Pełka¹, Olaf Stefańczyk², Corine Mathonière³, Anna Maria Majcher⁴, Barbara Sieklucka⁵
email: robert.pełka@ifj.edu.pl

¹ Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk,
Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

³ ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex, France

⁴ Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

⁵ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Klaster molekularny $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{enpnen})]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (enpnen = N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine) został poddany serii naświetlań falą elektromagnetyczną o długości 405 nm. Po każdym naświetleniu zmierzono izotermiczne namagnesowanie w 1.8 i 5 K w polu 0 - 70 kOe a następnie podatność magnetyczną w zakresie temperatur 2 - 300 K. Oba rodzaje sygnałów magnetycznych zostały przeanalizowane zakładając, że naświetlanie uruchamia dwa niezależne procesy: przeniesienie ładunku metal-metal (MMCT) prowadzący do stanu z relaksacją typu Arrheniusa oraz przejście spinowe (SC) kończące się stanem, którego relaksacja wykazuje zachowanie progowe. Pierwszy mechanizm skutkuje przeniesieniem elektronu z bezspinowego jonu Mn(IV) do jednego z dwóch jonów Cu(II) wzbudzając trymer do stanu Cu(II)-N-C-Mo(V)-C-N-Cu(I), ze spinem 1/2 na jonie Mo(V) oraz bezspinowym jonem Cu(I). Drugi mechanizm prowadzi do powstania wzbudzonego paramagnetycznego jonu Mo(IV)* sprzężonego z dwoma paramagnetycznymi centrami Cu(II) poprzez oddziaływania nadwymienne. Spin wzbudzonego jonu Mo(IV)*, równy 1, jest związany z rozerwaniem pary elektronowej 5s. Rozsądny wynik jednoczesnego dopasowania wszystkich serii pomiarowych podatności magnetycznej do modelu uwzględniającego oba mechanizmy stanowi potwierdzenie ich obecności. Ponadto, otrzymane parametry najlepszego dopasowania wykazują zgodność z danymi namagnesowania. Zaprezentowane podejście, mające na celu zrozumienie zachowania materiału przełączanego światłem, zostało zastosowane po raz pierwszy.

Struktura faz karbamazepiny w badaniach metodami analizy termicznej (DSC, TGA, POM).

Agnieszka Dołęga¹, Natalia Osiecka-Drewniak¹, Piotr M. Zieliński¹
email: pm.zielinski@ifj.edu.pl

¹*Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków*

Karbamazepina jest substancją czynną leków o działaniu psychotropowym i przeciwdrgawkowym, szeroko stosowanych w leczeniu epilepsji oraz choroby afektywnej dwubiegunowej. Występuje w formie krystalicznej dla której dobrze znane są cztery bezwodne odmiany polimorficzne, wykazujące topnienie odpowiednio w temperaturze od 140 do 194 °C [1]. Podobnie jak wiele innych obecnych na rynku polikrystalicznych farmaceutyków charakteryzuje się ona słabą rozpuszczalnością w wodzie, a co za tym idzie niską biodostępnością. Jednym ze sposobów poprawy tego kluczowego parametru jest amorfizacja substancji czynnej.

Zaprezentowane zostaną wyniki badań karbamazepiny, prowadzonych z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, MDSC), analizy termogravimetrycznej (TGA), oraz mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym (POM). Zarejestrowane dane wskazują na łatwość uzyskiwania fazy szklistej badanej substancji, bardziej skomplikowaną od dotychczas opisywanej sekwencji faz obserwowanej podczas jej ogrzewania oraz występowanie silnej kinetyki, szczególnie ważnych z punktu widzenia poszukiwania możliwie trwałej amorficznej postaci leku.

[1] A. Grzesiak, M. Lang, K. Kim, A. Matzger, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, **92**, 2260-2271.

Nowe, bezwodne elektrolity stałe z cyklicznymi cząsteczkami

Andrzej Łapiński¹, Sylwia Zięba¹, Małgorzata Widelicka¹,
Alina T. Dubis², Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹
email: andrzej.lapinski@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

²Institut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

Renesans zainteresowania ogniwami paliwowymi zbiega się z wynalezieniem elektrolitów stałych, w tym elektrolitów stałych przewodzących protonowo. Umożliwiają one konstrukcję ogniw paliwowych bez uciążliwych technologicznie elektrolitów ciekłych. Udział wody w przewodnictwie protonowym ogranicza możliwość zastosowania takich materiałów jako membran w wodorowych ogniwach paliwowych działających w temperaturach wyższych niż temperatura wrzenia wody, a ponadto fakt ten komplikuje konstrukcję ogniw z powodu konieczności utrzymywania stałego poziomu wilgotności. Elektrolity stałe charakteryzują się mniejszą lotnością oraz znacznie wyższą temperaturą topnienia niż elektrolity ciekłe oparte na wodzie.

Wymogi technologiczne stały się bodźcem do podjęcia badań nad zjawiskami przewodnictwa jonowego w ciałach stałych. Transport protonów jako nośnika ładunków jonowych przez ciało stałe jest zawsze uwarunkowany dynamiką jego najbliższego otoczenia. W przewodnikach protonowych możemy wyróżnić dwa główne mechanizmy transportu protonu: mechanizm Grotthussa (zwany również mechanizmem dyfuzji strukturalnej) oraz mechanizm wehikułowy. W mechanizmie Grotthussa proton w wiązaniu wodorowym przeskakuje od donora do akceptora, następnie cząsteczki akceptora obracają się i następuje przeniesienie protonu do następnego akceptora. W mechanizmie wehikułowym proton dyfunduje przez sieć razem z całą molekułą, z którą jest związany.

Dobrych przewodników protonowych należy poszukiwać, w takiej klasie materiałów, które w swojej budowie posiadają cząsteczki o własnościach amfoterycznych tworzących sieć wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe powinny wykazywać odpowiednią moc, tzn. taką aby łatwo mogły one powstawać oraz ulegać zerwaniu. Innym warunkiem koniecznym występowania zjawiska przewodnictwa protonowego jest istnienie niezajętych miejsc w strukturze materiału, do których może nastąpić przeskoczenie protonów.

Poszukując nowych elektrolitów stałych podjęliśmy badania trzech grup związków wykazujących potencjalne możliwości przewodnictwa protonowego: soli alifatycznych kwasów dikarboksylowych, soli cyklicznych kwasów karboksylowych oraz soli kwasu selenowego utworzonych z cząsteczkami heterocyklicznymi posiadającymi w swoich pierścieniach atomy azotu [1-4]. Podczas wystąpienia zostaną omówione własności termiczne, przewodzące oraz optyczne badanych materiałów. W badaniach wykorzystujemy różnorodne techniki eksperymentalne oraz teoretyczne dające pełny opis zjawisk fizycznych zachodzących w przewodnikach protonowych.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2017-2020,
jako projekt badawczy w ramach programu "Diamantowy Grant".

[1] K. Pogorzelec-Glaser, A. Rachocki, P. Ławniczak, A. Łapiński, J. Tritt-Goc, *Solid State Ionic* 2012, **227**, 96-101.

[2] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, B. Hilczer, M. Matczak, A. Pietraszko, *Crystal Growth & Design* 2014, **14**, 1211-1220.

[3] S. Zięba, A. Mizera, K. Pogorzelec-Glaser, A. Łapiński, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, **180**, 224-233.

[4] M. Widelicka, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, P. Ławniczak, R. Pankiewicz, A. Łapiński, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, **19**, 25653-25661.

Wpływ długości łańcucha alkilowego oraz jego rozgałęzienia na mezomorfizm alkanianów 4-propoksy-4'-hydroksyazobenzenu

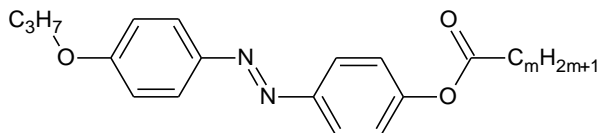
Marcin Piwowarczyk^{1,2}, Zbigniew Galewski², Maria Massalska-Arodź¹, Natalia Osiecka-Drewniak¹, Mirosław Gałązka¹
 email: marcin.piwowarczyk@iff.edu.pl

¹Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Polska

²Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 6, 52-007 Wrocław, Polska

Ciekłe kryształy są niezwykle ważną klasą związków ze względu na ich nieocenione zastosowanie w technologii LCD. Nie jest to kres możliwości ich dalszych zastosowań [1]. Szczególnie w obecnych czasach obserwuje się szybki rozwój badań nad nowymi mezogenami dla zastosowań w dziedzinie optoelektroniki. Materiałami do takich zastosowań powinny być molekuly mezogenne zawierające fragmenty fotochromowe; często posiadające dodatkowe właściwości, np. chiralność [2]. Do takich substancji należą między innymi pochodne azobenzenu, w których stosunkowo łatwo można rozbudowywać ich strukturę. Okazało się również, że nawet stosunkowo proste molekuly charakteryzują się bogatym polimorfizmem mezofaz [3-8].

Przedstawione zostaną właściwości fizykochemiczne całego szeregu homologicznego alkanianów 4-propoksy-4'-hydroksyazobenzenu, o strukturze podanej na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura badanego szeregu homologicznego.

Pokazany zostanie wpływ długości łańcucha alkilowego na sytuację fazową badanego szeregu (polimorfizm) oraz na temperatury przemian fazowych; aż do pochodnej kwasu arachidowego ($m = 19$). Również przedstawiony zostanie wpływ rozgałęzienia łańcucha alkilowego oraz wprowadzenie wiązań podwójnych w tym łańcuchu. Otrzymane właściwości zostały porównane z odpowiednimi właściwościami szeregów o dłuższym łańcuchu alkoksylowym.

Właściwości termiczne i fazowe zostały zbadane w oparciu o metody mikroskopii polaryzacyjnej (POM) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

Przedstawione badania były sponsorowane przez Krajowy Naukowy Ośrodek Wiodący KNOW.

MP dziękuje za wsparcie finansowe w ramach projektu POWR.03.02.00-00-I004/16.

[1] Q.Li, *Liquid Crystals Beyond Displays*, Wiley, 2012.

[2] H.K.Bisoyi, Q.Li, *Chem.Rev.* 2016, **116**, 15089-15166.

[3] I. Niezgoda, Z. Galewski, *Acta Physica Polonica A* 2013, **124**, 926-932.

[4] I. Niezgoda, J. Jaworska, M. Kownacka, D. Pocięcha, Z. Galewski, *Phase Transitions* 2014, **87**, 1038-1049.

[5] I. Niezgoda, J. Jaworska, Z. Galewski, *J. Mol. Liq.* 2016, **222**, 571-575.

[6] I. Niezgoda, E. Szypszak, D. Dardas, Z. Galewski, *Phase Transitions* 2016, **89(4)**, 393-402.

[7] I. Korbecka, J. Jaworska, Z. Galewski, *Dyes and Pigments* 2017, **140**, 166-168.

[8] I. Korbecka, D. Pocięcha, Z. Galewski, *Liquid Crystals* 2017, **44**, 1600-1606.

Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ) - od równoległości obliczeń do wielkoskalowych symulacji złożonych układów molekularnych

Andrzej Sikorski¹, Piotr Polanowski²
email: sikorski@chem.uw.edu.edu.pl

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-93 Warszawa

²Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Złożone układy biologiczne są najczęściej zatłoczone białkami, lipidami itp. [1]. Teoretyczne badanie dynamiki obiektów znajdujących się w takim środowisku wymaga zastosowania specjalnych algorytmów symulujących. W tym celu wykorzystano dwa diametralnie różne modele transportu molekularnego: błądzenie przypadkowe oraz model Dynamicznej Cieczi Sieciowej, gdzie wszystkie ruchy odbywają się w sposób kooperatywny [2]. Modelowy układ był zbudowany w dyskretnej przestrzeni dwu-wymiarowej (sieć trójkątna), co można traktować jako gruboziarniste przybliżenie błony komórkowej. Symulacje zostały przeprowadzone z wykorzystaniem dedykowanego symulatora ARUZ (Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych), maszynie zaprojektowanej do rozwiązywania tego typu zagadnień, znajdującej się w BioNanoParku w Łodzi. Zbadano wpływ stężenia, ruchliwości cząstek (przeszkód) oraz ich wielkości i kształtu na dynamikę układu oraz na wartość statycznego i dynamicznego progu perkolacji [3]. Określono warunki, dla których w badanych układach pojawia się anomalna dyfuzja (subdyfuzja). Zbadano problem uniwersalności opisu zjawisk dynamicznych w badanych modelowych układach.

[1] F. Höfling, T. Franosch, *Rep. Prog. Phys.* 2012, **76**, 046602.

[2] P. Polanowski, A. Sikorski, *J. Phys. Chem. B* 2016, **120**, 7229-7237.

[3] P. Polanowski, A. Sikorski, *J. Chem. Phys.* 2017, **147**, 014902.

Zjawisko perkolacji w cienkich warstwach polimerowych

Piotr Polanowski¹, Andrzej Sikorski²
email: piotr.polanowski@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź

²Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, 02-093 Warszawa

W ostatnich latach eksploracja cienkich warstw (filmów) polimerowych była jednym z najbardziej popularnych i interesujących kierunków badań. Jest to związane z postępowaniem w wytwarzaniu urządzeń elektroniki organicznej takich jak: organiczne tranzystory z efektem polowym (OFET), organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) oraz organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPVD), które w wielu zastosowaniach ze względu na ich specyficzne właściwości przewyższają urządzenia produkowane z zastosowaniem tradycyjnych technologii krzemowych. Urządzenia elektroniki organicznej mogą być wytwarzane w technologii wielkopowierzchniowej, charakteryzują się małym zapotrzebowaniem na energię, lekkością i elastycznością. Co więcej, rozwój tej technologii istotnie wpływa na badania podstawowe zarówno teoretyczne jak i postępowanie w technikach eksperymentalnych. Zjawisko perkolacji jest jednym z najbardziej interesujących zagadnień związanych z wytwarzaniem cienkich filmów polimerowych. Perkolacja ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne wykonanych warstw jak i zdolność do przewodzenia prądu przez układ. Obecnie w technikach doświadczanych stosowanych w badaniu cienkich warstw polimerowych nastąpił duży postęp niemniej wyznaczenie wielu parametrów tego typu układów pozostaje poza możliwościami eksperymentalnymi. Jednym ze sposobów otrzymania dokładniejszych informacji o własnościach filmów polimerowych jest zastosowanie symulacji komputerowych. W prezentowanych badaniach symulacyjnych jako metodę symulacji wybrano algorytm ruchów kooperatywnych (w j. ang. cooperative motion algorithm - CMA). Jest to bardzo efektywny algorytm, który był stosowany z sukcesami w wielu zagadnieniach związanych z układami polimerowymi [1]. Przeprowadzone przez nas badania obejmowały badanie progów perkolacji i ściśle związanych z nim parametrów (głównie dotyczących morfologii łańcucha polimerowego) w dwuwymiarowych roztworach polimerowych oraz gęstych układach kopolimerów blokowych [2-5].

[1] T. Pakula, Simulations on the Completely Occupied Lattice, in: Simulation Methods for Polymers, M. Kotelyanskii, D. N. Theodorou, Eds., Marcel Dekker, New York, Basel 2004, p. 147.

[2] P. Adamczyk, P. Polanowski, A. Sikorski; Percolation in polymer-solvent systems: A Monte Carlo study; *The Journal of Chemical Physics*; 2009, 131, 234901

[3] A. Sikorski, P. Polanowski, P. Adamczyk, S. Zerko, "The structure of percolated polymer systems: A computer simulation study", *Journal of Molecular Modeling*, 19, 2209, (2011).

[4] S. Zerko, P. Polanowski A. Sikorski, "Percolation in two-dimensional systems containing cyclic chains" *Soft Matter*, 8, 973, (2012).

[5] P. Polanowski, Wawrzynska, A. Sikorski, "Percolation in two-dimensional copolymer systems", *Macromolecules Theory and Simulation*, 22, 238, (2013).

Nanomateriały ceramiczne jako przykład układów funkcjonalnych do zastosowań we współczesnej elektronice

Izabela Bobowska¹, Angelika Wrzeńska¹, Aleksandra Wypych-Puszkarcz¹
email: izabela.bobowska@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Nanomateriały ceramiczne można zaliczyć do nowoczesnych układów funkcjonalnych używanych do wytwarzania urządzeń różnego typu. Rodzaj materiału oraz jego morfologia tj. kształt, rozmiar czy dyspersja wielkości są kluczowymi parametrami determinującymi jego właściwości, a co za tym idzie funkcjonalność i sposób wykorzystania. Zarówno nanocząstki o sferycznym kształcie jak również ustrukturyzowane cienkie warstwy o kontrolowanym rozwinięciu powierzchni i morfologii znajdują zastosowanie jako materiały funkcjonalne używane w katalizatorach, sensorach, organicznych tranzystorach z efektem polowym, fotodiodach czy w medycynie [1-3].

Aktualne trendy badań obejmują optymalizację metod wytwarzania cząstek ceramicznych: 1) o rozmiarach nanometrycznych i kontrolowanej morfologii i dyspersji rozmiarów cząstek, 2) ich stabilizacji w celu przeciwdziałaniu aglomeracji oraz 3) charakterystyce właściwości chemicznych i fizycznych w odniesieniu do otrzymanej morfologii cząstek.

Otrzymywanie nanomateriałów ceramicznych o pożądanym właściwościach realizowane jest zwykle według strategii działania z dołu do góry (*ang.* bottom-up), która obejmuje techniki roztworowe takie jak metody: zol-żel, strącania i współstrącania nanoproduktów z roztworów z natępującym później rozkładem prekursorów organicznych, syntezę w warunkach solwo/hydrotermalnych oraz metody próżniowe obejmujące fizyczne lub chemiczne osadzanie z fazy gazowej.

Wśród nanomateriałów ceramicznych o potencjalnym zastosowaniu we współczesnej elektronice znaczące miejsce zajmują nanocząstki ceramiczne o podwyższonej wartości przenikalności elektrycznej (ϵ) i niskich wartościach tangensa kąta strat. Materiały te posiadają właściwości ekranujące, a ponadto służyć mogą do wytwarzania wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych. Po modyfikacji powierzchniowej zastosowane być mogą do wytwarzania układów hybrydowych, tj. organiczno-nieorganicznych, które działają jako warstwa dielektryka w organicznych tranzystorach z efektem polowym lub być użyte w technice druku strumieniowego (z *ang.* ink-jet printing) jako atrament dielektryczny.

Badania były sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu UMO-2011/03/D/ST5/06074.

[1] S.E. Lohse, C.J. Murphy, *Journal of the American Chemical Society* 2012, **134**, 15607.

[2] R.P. Ortiz, A. Facchetti, T.J. Marks, *Chemical Reviews* 2010, **110** (1), 205-239.

[3] B.Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T.J. Marks, A. Facchetti, *Chemical Reviews* 2018, **118** (11), 5690-5754.

O obrotach sfer niewielkich

Stanisław Bartkiewicz¹, Hanna Orlikowska^{1,2}, Anna Sobolewska¹, Andrzej Miniewicz¹
email: stanislaw.bartkiewicz@pwr.edu.pl

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska,
wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Strefami niewielkimi nazywamy przestrzenie o wymiarach mikrometrowych, których kształt jest zbliżony do powierzchni kuli, elipsoidy lub koła. Obroty takich obiektów są utrudnione ze względu na dominujący wpływ sił spójności nad innymi oddziaływaniami (także nad grawitacją). Kropla cieczy o tak małych rozmiarach przyjmuje kształt zależny głównie od wartości napięcia powierzchniowego. Jak można łatwo wykazać (Rysunek 1), lokalna zmiana tego parametru prowadzi do odkształcenia powierzchni i wywołania uporządkowanego ruchu materii w pobliżu granicy faz [1-3].



Rysunek 1. Dynamika obrotu cząstek w wirze fotonicznym
(kolor odpowiada poszczególnym etapom ruchu).

W prezentacji zostanie pokazane w jaki sposób można sterować siłami spójności by zrealizować wybrane mikronarzędzia - szczypce optyczne, kroplowe reaktory chemiczne czy generatory prądu.

Praca była w części finansowana ze środków Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.
Badania zrealizowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki 014/15/B/ST8/00115.

[1] S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 1077-1083

[2] A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, H. Orlikowska, K. Dradrach, *Scientific Reports* 2016, **6**, 34787/1-8

[3] A. Miniewicz, C. Quintard, H. Orlikowska, S. Bartkiewicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, **19**, 18695-18703

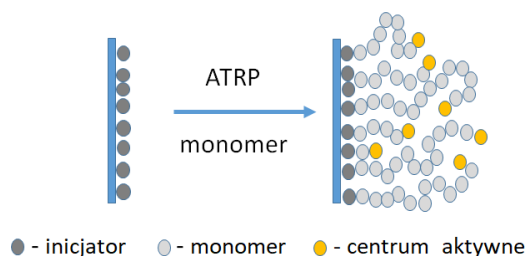
Właściwości szczotek polimerowych wytwarzanych metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Symulacje Monte-Carlo.

Jeremiasz K. Jeszka^{1,2}, Piotr Polanowski²
 email: jeremiasz.jeszka@p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych, 90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

²Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, 90-924 Łódź ul. Żeromskiego 116

Od wielu lat rośnie zainteresowanie polimerami o złożonej architekturze, znajdującymi liczne zastosowania w technologii. Szczególne miejsce zajmują tu tzw. szczotki polimerowe czyli zbiory łańcuchów związanych chemicznie lub przez silną adsorpcję końców, z powierzchniami o różnych kształtach (płaszczyznami, ale także sferami, powierzchniami cylindrycznymi lub pojedynczymi łańcuchami). Materiały takie znajdują liczne zastosowania w technice i medycynie. Spośród kilku metod syntezy takich układów najlepsze wyniki przy względnej prostocie dają metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, w szczególności metoda ATRP (atom transfer radical polymerization). Pierwszym etapem jest odpowiednia funkcjonalizacja danej powierzchni przez chemiczne związanie inicjatora polimeryzacji z powierzchnią (powierzchnią płaską lub np. powierzchnią nanocząstek lub porów), a następnie polimeryzacja od tej powierzchni wybranego polimeru metodą ATRP (Rys. 1). Metoda ATRP pozwala na kontrolowanie średniej masy cząsteczkowej, jak również jej rozrzutu, w tym otrzymania szczotek niemal monodispersyjnych.



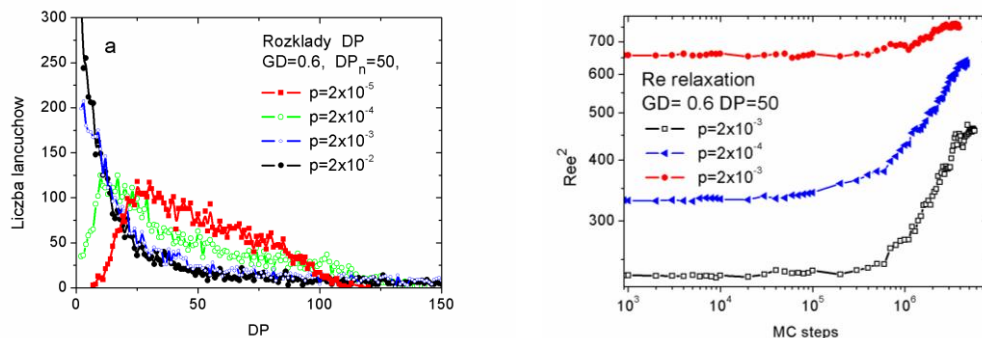
Rys. 1. Schemat syntezy szczotek polimerowych metodą ATRP

Symulacje wzrostu i dynamiki łańcuchów polimerów w takich układach prowadzono metodą Monte Carlo, ściślej metodą dynamicznej cieczy sieciowej DLL (dynamic lattice liquid). Istota tej metody polega na przyjęciu, że w gęstym układzie ruchy translacyjne możliwe są wtedy, gdy ruchy termiczne sąsiadujących molekuł tworzą zamknięte pętle (cząsteczki zajmują kolejno miejsca jednego ze swoich sąsiadów). Procedura polega na wygenerowaniu dla każdej cząsteczki na sieci wektora reprezentującego próbę poruszenia się w losowo wybranym kierunku, a następnie wykonaniu tylko tych ruchów, dla których wektory te tworzą zamknięte pętle (suma wektorów w pętli jest równa zeru). Respektowana jest przy tym zasada objętości wyłączonej.

W przypadku szczotek polimerowych dochodzą jeszcze ograniczenia związane z zachowaniem ciągłości łańcuchów i nieprzenikalności ściany. Przed wygenerowaniem kolejnego zestawu wektorów można wprowadzić zmiany struktury układu (np. powstanie wiązań w wyniku reakcji chemicznych). W naszym przypadku układ początkowy składa się z nieprzenikalnej ściany, na której znajdują się centra zdolne do reakcji (inicjator) i z monomeru. Monomer może reagować z pewnym prawdopodobieństwem z inicjatorem, a następnie z centrum aktywnym na końcu łańcucha powstającego w wyniku przyłączania kolejnych merów. Nie uwzględnia się reakcji zakończenia łańcucha (polimeryzacja żyjąca). W ustalonych odstępach czasu obliczane są parametry układu, takie jak średnie stopnie polimeryzacji i polidispersja, odległości koniec-koniec

łańcucha, odległości końców od płaszczyzny, ilość monomerów w najbliższym otoczeniu aktywnego końca, rozkłady stężenia polimeru i inne.

Symulacje wykazały, że bardzo istotnym parametrem jest szybkość polimeryzacji, reprezentowana w symulacjach przez prawdopodobieństwo reakcji przyłączenia monomeru do aktywnego końca. Na Rys. 2a pokazano rozkłady mas cząsteczkowych przy różnych prawdopodobieństwach dla gęstości szczeplenia $GD=0.6$. Widać, że rozkład jest bardzo szeroki przy wysokim prawdopodobieństwie reakcji p natomiast przy zmniejszaniu obserwuje się zwężanie rozkładu. Na uwagę zasługuje podwójne maximum dla $p>10^{-3}$. Można wyróżnić grupę dłuższych łańcuchów, mających większy dostęp do monomeru i rosnących szybciej oraz łańcuchów krótszych, które rosną wolniej ponieważ w otoczeniu ich końców, w głębi rosnącej warstwy polimeru stężenie monomeru jest niższe. Efekt ten nie występuje dla małych gęstości szczeplenia.



Rys.1 Rozkłady mas cząsteczkowych polimeru (a) oraz średnie odległości koniec-koniec w funkcji czasu (b) dla szczotek o gęstości szczeplenia 0.6 i średnich stopniach polimeryzacji $DP_n=50$ otrzymanych przy różnych prawdopodobieństwach polimeryzacji.

W przypadku szybkiej polimeryzacji powstające łańcuchy nie mają konformacji równowagowej, a średnia odległość końców od płaszczyzny i dwu końców tego samego łańcucha rośnie z czasem po zatrzymaniu polimeryzacji (Rys. 1b). Wzrost ten jest znaczny gdy reakcja była szybka natomiast w przypadku wolnej polimeryzacji ($p=2 \times 10^{-5}$) jest stosunkowo niewielki. Widać, że dopiero wtedy polimeryzacja przebiega dostatecznie wolno, w warunkach bliskich równowagowych, zmiany lokalnego stężenia i ruchy relaksacyjne łańcuchów „nadażają” za ich wzrostem.

Szybkość polimeryzacji zbliżonej do warunków równowagowych zależy silnie od gęstości szczeplenia. Dla $GD=0.3$ odpowiada ona $p=2 \times 10^{-5}$ a dla $GD=0.1$ $p=2 \times 10^{-3}$. Przy podobnych wartościach otrzymuje się stosunkowo wąskie rozkłady mas cząsteczkowych, jednak im gęstość szczeplenia jest mniejsza tym są one węższe.

Symulacje prowadzone metoda DLL pozwalają na uzyskanie w rozsądnym czasie wyników dla bardzo małych szybkości polimeryzacji (w układzie składającym się z miliona cząstek przyłączenie jednej cząsteczki monomeru zachodzi średnio co 10 kroków MC).

Podsumowując, przeprowadzone symulacje pozwalają oszacować wpływ różnych parametrów syntezy na własności otrzymywanych szczotek polimerowych. Również takie jak relaksacja łańcuchów i związane z tym zmiany stężenie polimeru w funkcji odległości od powierzchni. Bardziej szczegółowe informacje odnośnie metody symulacji oraz własności szczotek otrzymywanych eksperymentalnie można znaleźć w publikacji [1] i cytowanej tam literaturze.

Podziękowanie: prace były finansowane w ramach projektu NCN UMO- 2014/14/A/ST5/00204.

[1] P. Polanowski, K. Hałagan, J. Pietrasik, J. K. Jeszka and K. Matyjaszewski, *Polymer* 2017, **130**, 267-279.

Tunelowanie - wyjątek czy reguła?

Jacek Waluk^{1,2}
email: jwaluk@ichf.edu.pl

¹Institut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

²Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, UKSW, Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa

Udział tunelowania w reakcjach chemicznych jest zazwyczaj brany pod uwagę w analizie doświadczeń prowadzonych w niskich temperaturach, natomiast jego rola w typowych warunkach (roztwory o temperaturze pokojowej) jest rzadko dyskutowana. Nasze badania reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia dwóch atomów wodoru w izomerach porfiryny pokazują dominującą rolę tunelowania niezależnie od warunków prowadzenia eksperymentu [1-3]. Badania porficenu i hemiporficenu wykonywane były dla molekuł izolowanych w naddźwiękowych wiązkach molekularnych, dla ciekłych i stałych roztworów, a wreszcie na poziomie pojedynczych cząsteczek, przy użyciu trzech komplementarnych technik: konfokalnej mikroskopii fluorescencyjnej i ramanowskiej oraz mikroskopii skaningowej. Tunelowanie zachodzi zarówno z najniższego, jak i ze wzbudzonych poziomów oscylacyjnych. Selektywne wzbudzenie oscylacyjne może skutkować przyspieszeniem, jak i zahamowaniem reakcji. Warto zauważyć, że zmiany stałej szybkości reakcji z temperaturą w przypadku aktywowania tunelowania poprzez wzbudzenie oscylacyjne objawiają się w postaci zależności arrheniusowskiej [4], często uważanej za dowód termicznego pokonywania bariery.

Dominująca rola tunelowania w procesach przenoszenia protonu i atomu wodoru ma ciekawe konsekwencje, np. zwolnienie reakcji przy dostarczaniu do układu większej energii [5], olbrzymia zależność stałej szybkości od odległości między donorem i akceptorem protonu [6], zablokowanie tautomeryzacji przez umieszczenie cząsteczki w wolno relaksującym otoczeniu [7-8], czy wreszcie aktywacja reakcji przez sąsiadujący z cząsteczką pojedynczy atom metalu [9].

[1] J. Waluk, *Chem. Rev.* 2017, **117**, 2447-2480.

[2] P. Ciąćka, P. Fita, A. Listkowski, C. Radzewicz, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, **7**, 283-288.

[3] M. Koch, M. Pagan, M. Persson, S. Gawinkowski, J. Waluk, T. Kumagai, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 12681-12687.

[4] M. Gil, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 1335-1341.

[5] M. Kijak, E. Nosenko, A. Singh, R.P. Thummel, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 2738-2739.

[6] P. Ciąćka, P. Fita, A. Listkowski, M. Kijak, S. Nonell, D. Kuzuhara, H. Yamada, C. Radzewicz, J. Waluk, *J. Phys. Chem. B* 2015, **119**, 2292-2301.

[7] H. Piwoński, A. Sokołowski, M. Kijak, S. Nonell, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, **4**, 3967-3971

[8] L. Piatkowski, C. Schanbacher, F. Wackenhut, A. Jamrozik, A. J. Meixner, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, **9**, 1211-1215.

[9] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson, L. Grill, *Nature Chem.* 2014, **6**, 41-46.

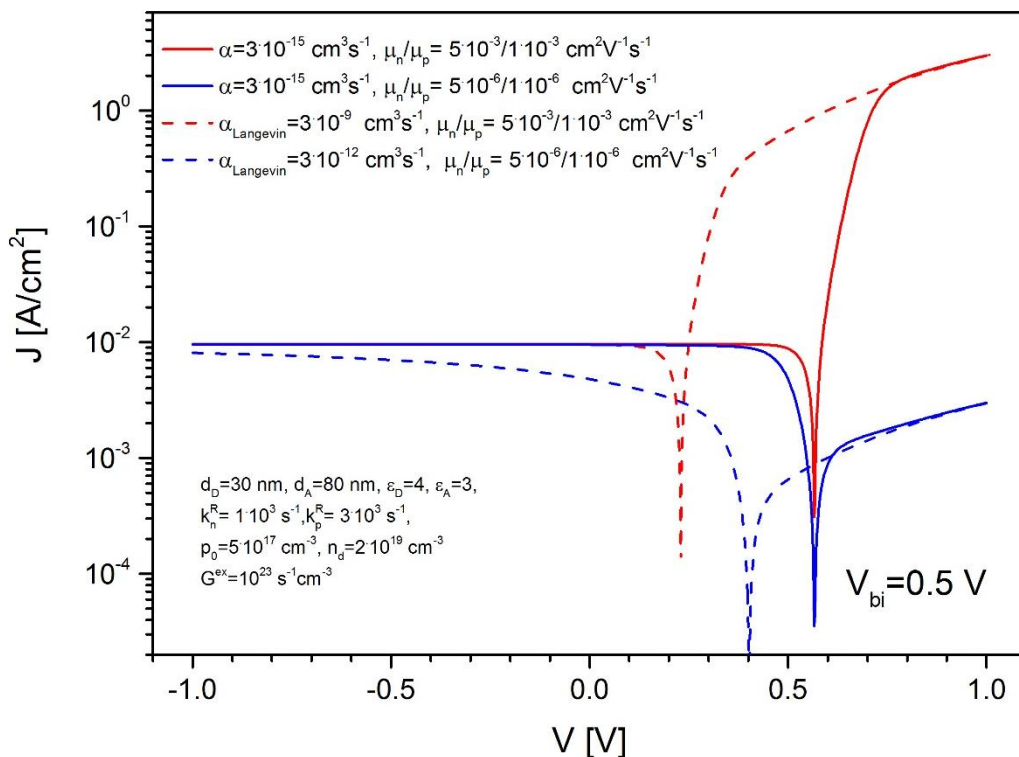
Modelowy opis dwuwarstwowych organicznych ogniw fotowoltaicznych

Justyna Szostak¹, Karol Falkowski¹
email: justyna.szostak@pg.edu.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Procesy transferu energii oraz przeniesienia ładunku pomiędzy cząsteczkami tworzącymi dany układ zależą od siły i rodzaju ich oddziaływań. Wzajemne przyciąganie pomiędzy cząsteczkami organicznymi jest najczęściej rezultatem słabych oddziaływań dyspersyjnych. Brak silnych oddziaływań międzycząsteczkowych sprawia, że własności optyczne oraz elektryczne zarówno roztworów jak i warstw związków organicznych są zwykle bardzo zbliżone do własności pojedynczych molekuł, a struktura energetyczna warstw związków organicznych znacząco odbiega od modelu pasmowego stosowanego w przypadku półprzewodników nieorganicznych. Dlatego też mechanizmy generacji i rekombinacji swobodnych nośników ładunku i w konsekwencji przebieg zjawiska fotowoltaicznego w układach organicznych różnią się od tych obserwowanych w tradycyjnych ogniwach słonecznych zbudowanych na bazie nieorganicznych złączy p-n. Niemniej jednak równania i układy zastępcze zgodne z równaniem Shockley'a, słusznym dla nieorganicznych diod p-n, są nadal szeroko stosowane do opisu i analizy charakterystyk prądowo-napięciowych organicznych ogniw fotowoltaicznych [1-4]. Na podstawie tych relacji określany jest m.in. współczynnik idealności diody świadczący o dominującym typie rekombinacji swobodnych nośników ładunku [5]. Jednakże, z szeregu dotychczasowych prac wynika, że w przypadku układów organicznych parametry występujące w modelu Shockley'a, takie jak wspomniany już współczynnik idealności diody, prąd nasycenia czy opory pasożytnicze, mogą nie mieć stałych wartości ani jasno określonego sensu fizycznego [3,6-8]. Opracowanie modelu teoretycznego pozwalającego na zrozumienie wpływu własności materiałów wchodzących w skład organicznych ogniw fotowoltaicznych na pracę tych urządzeń jest zagadnieniem niezwykle ważnym.

Celem prezentowanych badań było stworzenie takiego modelowego opisu dla dwuwarstwowych organicznych ogniw fotowoltaicznych. Rozważaniom poddany został układ jednowymiarowy oparty na złączu planarnym donor/akceptor, dla którego zastosowano przybliżenie stałego pola. Ponadto, dla uproszczenia przyjęto, że w każdej z warstw organicznych występuje tylko jeden rodzaj nośników ładunku, tj. dziury w warstwie donora i elektrony w warstwie akceptora, a wszystkie procesy generacji i rekombinacji nośników ładunku zachodzą w cienkiej warstwie generacyjnej zlokalizowanej na złączu materiałów aktywnych. Otrzymany w ten sposób analityczny opis charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa pozwala na określenie wpływu grubości warstw materiałów aktywnych, ich stałych dielektrycznych, ruchliwości nośników ładunku w tych warstwach, prac wyjścia elektrod, stałych szybkości rekombinacji oraz natężenia oświetlenia na podstawowe parametry charakteryzujące pracę urządzenia, takie jak prąd zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik wypełnienia charakterystyki i wydajność ogniwa. Zrozumienie tych relacji jest niezbędne dla optymalizacji organicznych ogniw słonecznych poprzez odpowiedni dobór materiałów i stosunku ich grubości. Porównanie opracowanego przez nas modelu do modelu Shockley'a umożliwiło powiązanie parametrów w nim występujących z własnościami zastosowanych do budowy ogniwa materiałów i procesami zachodzącymi w urządzeniu, dając pogląd na możliwy sens fizyczny tych parametrów. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe otrzymane na bazie omawianego modelu pokazane zostały na rys.1.



Rys.1 Przykładowe modelowe charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa oświetlonego otrzymane w przypadku średniej ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, linie czerwone) i małej ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, linie niebieskie) ruchliwości nośników ładunku przy założeniu niezależnej od ruchliwości stałej szybkości rekombinacji bimolekularnej (linie ciągłe) oraz dla modelu rekombinacji bimolekularnej Langevina (linie przerywane). Wartości wszystkich parametrów użytych podczas symulacji podane zostały na wykresie, przy czym \square -stała szybkości rekombinacji bimolekularnej, k_n^R i k_p^R - stałe szybkości rekombinacji monomolekularnej, μ_n i μ_p -ruchliwości elektronów i dziur w odpowiednich warstwach, d_A , d_D i ϵ_A , ϵ_D - grubości warstwy akceptora oraz donora i ich stałe dielektryczne, V_{bi} - napięcie wbudowane, a p_0 i n_d - koncentracje swobodnych nośników ładunku przy elektrodach.

- [1] J.M. Foster, J. Kirkpatrick, G. Richardson. Asymptotic and numerical prediction of current-voltage curves for an organic bilayer solar cell under varying illumination and comparison to the Shockley equivalent circuit. *J. App. Phys.* 2013, **114**.
- [2] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B.P. Rand, J. Genoe. Analytical model for the open-circuit voltage and its associated resistance in organic planar heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* 2008, **77**.
- [3] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Ingans, and J.V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* 2010, **81**.
- [4] W. Tress. Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation, Springer International Publishing (2014)
- [5] D. Abbaszadeh, A. Kunz, G. A. H. Wetzelaer, J. J. Michels, N. I. Craciun, K. Koynov, I. Lieberwirth, P.W.M. Blom, Elimination of charge carrier trapping in diluted semiconductors, *Nat. Mater.* 2016, **15**.
- [6] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells, *Nat. Commun.* 2015, **6**.
- [7] B.P. Rand, D.P. Burk, and S.R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Phys. Rev. B* 2007, **75**.
- [8] M. Turek. Current and illumination dependent series resistance of solar cells. *J. Appl. Phys.* 2007, **115**.

Dysocjacja ekscytonów w pochodnej fulerenu C₆₀ w obecności pola elektrycznego

Anna Stefaniuk-Grams¹, Jarosław Jung¹, Jacek Ulański¹
email:jaroslaw.jung@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

W organicznych ogniwach fotowoltaicznych wytworzonych z kompozytów akceptorowo-donorowych typu BHJ (w j. ang. *bulk heterojunction*) występują dwie wymieszane fazy materiałów. W układach tych ekscytony powstałe na skutek absorpcji kwantów światła w fazach donora lub akceptora dyfundują w kierunku złącza i na granicy faz ulegają dysocjacji. Badania pokazały, że w układzie półprzewodnik polimerowy/fuleren C₆₀ modyfikowany estrem kwasu masłowego (w j. ang. *phenyl-C61-butyric acid methyl ester* - PCBM) można wyróżnić trzy charakterystyczne obszary, w których ekscytony zachowują się w różny sposób [1]. Pierwszy z nich znajduje się tuż przy granicy polimer/PCBM. Jeśli materiał oświetlimy światłem absorbowanym przez polimer, to wytworzone w tym obszarze ekscytony natychmiast dysocjują na złączu w czasie krótszym od 100 fs. Drugi obszar obejmuje fazę czystego polimeru, w którym wygenerowane ekscytony muszą dyfundować do złącza przeskakując z jednej krystalicznej domeny na drugą i czas potrzebny na dotarcie do złącza i dysocjację może wynosić nawet kilka pikosekund. Ekscytony generowane w fazie PCBM poruszają się wolniej przeskakując z cząsteczki na cząsteczkę; czas potrzebny na osiągnięcie granicy faz może wynieść kilkadziesiąt ps i część ekscytonów może ulec dysocjacji lub relaksacji zanim dotrze do złącza. Zjawisko fotogeneracji w fazie PCBM są stosunkowo słabo poznane.

W pracy przedstawiono wyniki badań dysocjacji nośników ładunku w PCBM przeprowadzonych z użyciem techniki rozładowania kserograficznego [2]. Stwierdzono, że po wzbudzeniu cząsteczki PCBM kwantem światła srodek masy stermalizowanego elektronu jest usytuowany w odległości będącej całkowitą wielokrotnością odległości pomiędzy środkami sąsiadujących ze sobą cząsteczek PCBM. W przypadku niskiego pola elektrycznego (od 10⁴ V/m do 10⁷ V/m) dysocjacji mogą ulec tylko nieliczne stermalizowane elektrony, które okupują drugiego (lub dalszego) sąsiada cząsteczki wzbudzonej. Powyżej progowej wartości pola elektrycznego (około 2x10⁸ V/m) bariera potencjału obniża się na tyle, że istotnie wzrasta prawdopodobieństwo dysocjacji stermalizowanych elektronów znajdujących się na najbliższych sąsiadach cząsteczek wzbudzonych, a ponieważ populacja tych elektronów jest największa, to zaczynają one dominować w procesie fotogeneracji swobodnych elektronów [3]. Wykazano, że energia wiązania kulombowskiego dla progowego pola elektrycznego jest skorelowana z energią kwantów światła, 2,25 eV, która stanowi wartość graniczną pomiędzy występowaniem tzw. zewnętrznej i wewnętrznej fotogeneracji nośników ładunku w fulerenach [4] i zaproponowano model wyjaśniający tę korelację [3].

Projekt został sfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu „Diamentowy Grant” nr DI2012 02234 oraz z budżetu Działalności Statutowej Katedry Fizyki Molekularnej PŁ.

[1] A. A. Paraecatti and N. Banerji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(4), 1472–1482.

[2] J. Jung, R. Gisko, A. Rybak, *Przegląd Elektrotechniczny* 2009, **85**(2), 177–181

[3] J. Jung, A. Stefaniuk-Grams, and J. Ulański, *J. Phys. Chem. C* 2017, **121**, 20650–20661.

[4] Hahn, T. et al., *A. J. Phys. Chem. C* 2016, **120**, 25083–25091.

Zastosowanie związków poliaromatycznych skondensowanych w diodach elektroluminescencyjnych

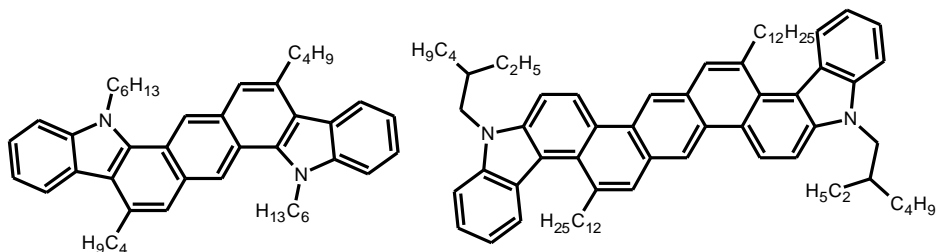
Paweł Gawryś¹

email: pgawrys@ifpan.edu.pl

¹Instituto Fizyki Polskiej Akademii Nauk Aleja Lotników 32/46; 02-668 Warszawa

Półprzewodniki poliaromatyczne o pierścieniach skondensowanych są rzadko stosowane w diodach elektroluminescencyjnych typu OLED. Właściwości luminescencyjne tych półprzewodników są znacznie ograniczone przez zjawisko wygaszania emisji w skutek agregowania cząsteczek. Ponadto materiały te mają silną tendencję do krystalizacji w warstwie co powoduje brak czystości emitowanej barwy w cieple stałym.

Celem prezentacji będzie przedstawienie ogólnych strategii projektowania związków poliaromatycznych skondensowanych tak, aby ich właściwości luminescencyjne były atrakcyjne z punktu widzenia zastosowań w elektronice organicznej. Pokazane zostaną typowe problemy napotymane w trakcie porównywania właściwości luminescencyjnych w roztworze i cieple stałym oraz metody ich rozwiązywania na przykładzie wyników własnych i literaturowych.



P.G. dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za przyznanie finansowania - grant 2017/01/X/ST5/00592 (P470/MIN).

- [1] K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, E. Stomylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga and B. Luszczynska, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6206.
- [2] G. V. Baryshnikov, P. Gawrys, K. Ivaniuk, B. Witulski, R. J. Whitby, A. Al-Muhammad, B. Minaev, V. Cherpak, P. Stakhira, D. Volyniuk, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, A. Lazauskas, S. Tamulevicius and J. V. Grazulevicius, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 5795.
- [3] H. Srour, T.-H. Doan, E. Silva, R. J. Whitby, B. Witulski, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 6270.

Koherencje wibronowe w procesie rozszczepienia ekscytonu singletowego

Marcin Andrzejak¹, Tomasz Skóra¹, Piotr Petelenz¹
email: petelenz@chemia.uj.edu.pl

¹*Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Zjawisko rozszczepienia ekscytonu singletowego na skorelowaną parę ekscytonów trypletowych znane jest od półwiecza [1,2], w ciągu ostatnich kilkunastu lat jednak zainteresowanie nim znacznie wzrosło dzięki możliwości potencjalnego wykorzystania go do zwiększenia wydajności ogniw fotowoltaicznych. Układami modelowymi dla jego badań są wyższe oligoaceny i ich pochodne. W przypadku pentacenu proces ten jest egzo-, dla tetracenu zaś (nominalnie) endoergiczny. Wydaje się jednak, że w obu przypadkach przebiega on bardzo szybko i jest bardzo wydajny, co wskazuje na podobny jego mechanizm, najwyraźniej w tetracenie nie warunkowany aktywacją termiczną. Współczesny stan wiedzy wskazuje, że dzieje się tak w wyniku sprzężeń wibronowych, które łamią tożsamość stanów elektronowych (singletu i pary trypletów), dynamicznie je mieszając [3].

Ta sytuacja powoduje w ostatnich kilku latach duże zainteresowanie dynamiką wibronową w procesie rozszczepienia singletu. Typowe eksperymenty dotyczące tego zagadnienia prowadzone są techniką pompowania-próbkowania. Impuls pompujący wzbudza układ do najniższego frenklowskiego stanu singletowego, z którego zachodzi następnie przejście bezradiacyjne do stanu skorelowanej pary trypletów. Ich właśnie widma absorpcyjne, obserwowane za pośrednictwem impulsu próbkującego, są wykorzystywane jako sonda wewnętrzna informująca o stanie spinowym absorbującej cząsteczki.

Z uwagi na dużą szybkość badanych procesów, pomiar odbywa się w skali femtosekundowej. Impuls pompujący (rzędu 10 fs) jest wyraźnie krótszy w czasie od okresu drgań wewnątrzcząsteczkowych, zamiast oscylacyjnych stanów stacjonarnych generuje on więc na powierzchni energii potencjalnej pierwotnie wzbudzanego stanu singletowego niestacjonarne (koherentne) pakiety falowe. Wykryte na etapie próbkowania oscylujące w czasie widma absorpcji tryplet-tryplet stanowią dowód, że pakiety te prześlizgują się na powierzchnię potencjalną pary trypletów bez widocznej utraty swej koherencji, co stwierdzono dla 6,13-bis(triisopropylsilyloetynyl)-pentacenu (TIPS-pentacenu) [4]. Bardzo intrygujący jest w tym kontekście niedawny wynik [5] uzyskany dla tetracenu analogu tego związku: wydaje się mianowicie, że w układzie owym w trakcie rozszczepienia ekscytonu singletowego koherentne pakiety oscylacyjne nie tylko swobodnie przenikają na powierzchnię energetyczną pary trypletów, ale są ponadto (dla niektórych modów normalnych) spontanicznie generowane w przejściu bezradiacyjnym pomiędzy zaangażowanymi w nie stanami elektronowymi.

Powyższa zaskakująca obserwacja wydaje się nie mieć precedensu i prowokuje pytanie, czy zjawisko to jest cechą ogólną immanentnie związaną z rozszczepieniem ekscytonu singletowego jako takim, bez względu na chemiczną naturę badanego układu, czy też jest osobliwością charakterystyczną dla jakiejś grupy związków lub nawet samego tylko TIPS-tetracenu.

Jednym z oczywistych testów może być próba reprodukcji teoretycznej znanego z literatury eksperymentalnego widma koherencji oscylacyjnych w przejściach pomiędzy stanami trypletowymi TIPS-pentacenu. Zaproponowaliśmy w tym celu prosty opis fenomenologiczny mechanizmu spektroskopowego generacji i detekcji koherentnych oscylacyjnych pakietów falowych. Został on skonstruowany specjalnie w celu śledzenia obserwowanych eksperymentalnie widm absorpcji tryplet-tryplet. W przeciwieństwie do zaawansowanych modeli opartych na pojęciu

macierzy gęstości i kładących nacisk m. in. na mechanizmy relaksacji wzbudzeń, bazuje on na elementarnym pojęciu funkcji falowej i nawiązuje do prostych wzorców interpretacyjnych liniowej spektroskopii elektronowo-oscyłacyjnej. Wyprowadzone zeń reguły wyboru wskazują, że intensywność oscyłacyjnej modulacji absorpcji tryplet-tryplet jest warunkowana wartościami parametrów Francka-Condon'a zarówno dla etapu generacji, jak i detekcji pakietów falowych (odpowiednio pompowania $S_1 \leftarrow S_0$ i próbkowania $T_n \leftarrow T_1$). Podważa to zasadność dotychczasowej praktyki bezpośredniego wnioskowania o wydajności pierwszego z tych etapów, oraz (w szczególności) etapu przejścia bezradiacyjnego, na podstawie samych tylko widm absorpcji tryplet-tryplet.

Omówiony powyżej model jest w naszych badaniach parametryzowany przez współczynniki Francka-Condon'a obliczone metodą DFT dla wszystkich zaangażowanych w proces stanów elektronowych. Są to: najniższy wzbudzony stan singletowy S_1 i jego trypletowy odpowiednik T_1 , oraz wyższe stany trypletowe T_2 i T_3 , do których zachodzą obserwowane przejścia absorpcyjne.

Koncepcja naszych badań opiera się hipotezie roboczej, iż kluczowe dla procesu rozszczepienia elektronowe przejście bezradiacyjne z singletowego stanu frenklowskiego w skorelowaną parę stanów trypletowych zachowuje się w sposób całkowicie neutralny w stosunku do propagacji oscyłacyjnego pakietu falowego z powierzchni S_1 na T_1 . Zakładamy, że konfrontacja naszych wyników z eksperymentalnymi widmami koherencji oscyłacyjnych winna sfalsyfikować (lub nie) powyższą hipotezę: zgodność obliczonych widm z eksperymentem ma powody być traktowana jako silna przesłanka na rzecz trafności hipotezy roboczej. Z drugiej strony, ewentualne wyraźne deficyty w obliczonym widmie koherencji w stosunku do widma obserwowanego doświadczalnie mogłyby świadczyć (przynajmniej w przypadku TIPS-pentacenu, który wówczas byłby drugim układem posiadającym tę właściwość) na rzecz ostatnio lansowanej tezy [5] o spontanicznej generacji koherencji wibronowych w procesie rozszczepienia ekscytanu singletowego.

Dodatkową komplikacją rzutującą na wiarygodność wnioskowania jest tekstura próbek badanych eksperymentalnie (cienkie filmy). Opublikowane widma eksperymentalne świadczą o znacznym poszerzeniu niejednorodnym pompującego przejścia $S_1 \leftarrow S_0$, które utrudnia wnioskowanie co do energetyki kluczowych stanów wzbudzonych. Okoliczność ta zostanie uwzględniona w dyskusji wyników.

[1] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* 1965, **42**, 330-342.

[2] N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel, *Phys. Rev. Lett.* 1969, **22**, 593-596.

[3] R. Tempelaar, D. R. Reichman, *J. Chem. Phys.* 2017, **146**, 174703-1 – 12.

[4] A. J. Musser, M. Liebel, C. Schnedermann, T. Wende, T. B. Kehoe, A. Rao, P. Kukura, *Nat. Phys.* 2015, **11**, 352-357.

[5] H. L. Stern, A. Cheminal, S. R. Yost, K. Broch, S. L. Bayliss, K. Chen, M. Tabachnyk, K. Thorley, N. Greenham, J. M. Hodgkiss, J. Anthony, M. Head-Gordon, A. J. Musser, A. Rao, R. H. Friend, *Nat. Chem.* 2017, **9**, 1205-1212.

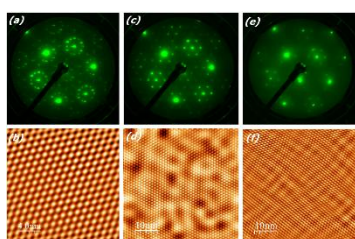
Grafenowe układy hybrydowe: fizyka, wytwarzanie, zastosowania

Zbigniew Klusek¹, Jaroslav Lutsyk¹, Dorota Kowalczyk¹, Katarzyna Pabianek¹, Paweł Dąbrowski¹, Maciej Rogala¹, Adam Busiakiewicz¹, Paweł Krukowski¹, Paweł Kowalczyk¹, Witold Kozłowski¹, Jacek Ulański², Jarosław Jung², Gabriela Wiosna-Satyga²
 email: zklusek@uni.lodz.pl

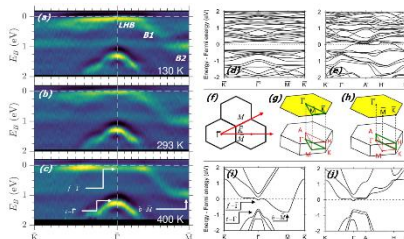
¹Katedra Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Łódzki, 90-236 Łódź, Pomorska 149/153

²Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116

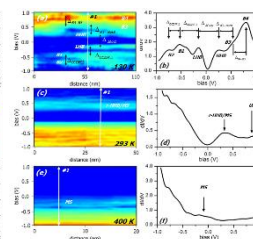
W pierwszej części prezentacji zastaną omówione podstawowe własności fizyczne materiałów takich jak grafen, dichalkogeneki metali przejściowych (TMDC) oraz izolatory topologiczne (TI). W szczególności zwrócona zostanie uwaga na ich własności elektronowe badane za pomocą techniki skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej (STM/STS), kątowno-rozdzielczej fotoemisji elektronów (ARPES) oraz metody funkcjonału gęstości (DFT). Reprezentatywne wyniki wybranego TMDC jakim jest 1T-TaS₂ pokazano na Rys.1 (LEED i STM różnych faz gęstości ładunku), Rys.2 (ARPES oraz symulacje DFT), Rys.3 (spektroskopia tunelowa).



Rys. 1

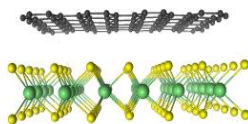


Rys. 2

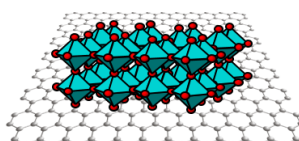


Rys. 3

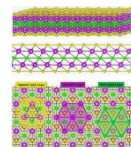
Następnie zostanie przedstawiona ogólna idea układów hybrydowych, metody ich syntezy oraz charakteryzacji. Na kilku wybranych przykładach przedstawione zostaną zastosowania układów hybrydowych. Rys.4 grafen/1T-TaS₂ w zastosowaniach do spintroniki i dolinotroniki. Rys.5 grafen/Mo_{3-x}, grafen/TiO_{2-x} w zastosowaniach do układów OLED, Rys.6 grafen/Bi₂Se₃ w zastosowaniach do spintroniki i dolinotroniki.



Rys. 4



Rys. 5



Rys. 6

Prezentacja będzie ilustrowana wynikami raportowanymi w literaturze światowej oraz badaniami własnymi. Prace własne zostały w wykonane w ramach projektów: 2015/19/B/ST3/03142, 2016/21/B/ST5/00984, POIR.04.01.02-00-0046/16.

Wybrane struktury modyfikowanego tlenku grafenu dla układów elektrycznie i optycznie aktywnych

Kornelia Lewandowska¹, Natalia Rosiak^{1,2}, Waldemar Bednarski¹, Andrzej Bogucki¹,
Konrad Szaciłowski³
email: kornelia.lewandowska@ifmpan.poznan.pl

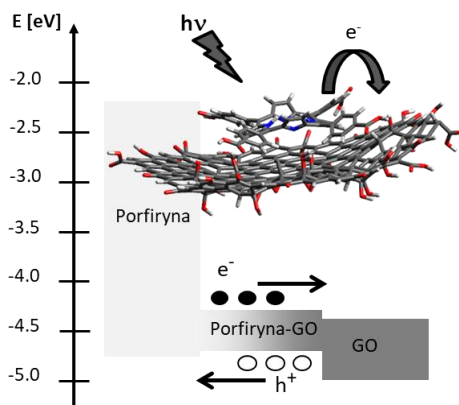
¹ Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

² Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

³ Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, ul. Kawiorów 30, 30-055 Kraków,

W ostatnich latach niezwykle prężnie rozwija się nurt badań dotyczący wykorzystania nanostruktur węglowych oraz modyfikatorów organicznych w materiałach hybrydowych, które zdolne byłyby do oddziaływania nie tylko poprzez bodźce elektryczne, ale także na drodze wymiany sygnałów chemicznych oraz świetlnych. W tym kontekście, kontrolowana modyfikacja właściwości fotoelektrochemicznych takich układów umożliwia tworzenie podstawowych elementów konstrukcyjnych – bramek logicznych, tranzystorów, diod, etc. – ale również urządzeń, których działanie wykracza poza ramy klasycznej elektroniki – m.in. sztucznych synaps, czy fotomemrystorów.

Niedawne doniesienia dotyczące solubilizacji nanostruktur węglowych oraz szeregu związków aromatycznych przy użyciu funkcjonalizowanych płatków grafenowych pozwalają przypuszczać, że tlenek grafenu otrzymywany na drodze zmodyfikowanej metody Hummersona pozwoli stworzyć szereg układów supramolekularnych o złożonych, interesujących z punktu widzenia optoelektroniki właściwościach emergentnych [1,2].



Rys. 1. Diagram energetyczny orbitali HOMO i LUMO dla układu GO-porfiryna.

W naszych badaniach skupiliśmy się na strukturach tlenku grafenu (GO) modyfikowanego dwiema grupami związków: pochodnymi benzochinonów i porfirynami. Pierwsze z nich charakteryzują się właściwościami akceptorowymi, natomiast drugie odznaczają się cechami donorów molekularnych. Tym samym stworzono dwa różne układy hybrydowe typu akceptor-akceptor i akceptor-donor. Stworzone struktury były badane w postaci roztworów, proszków jak i cienkich warstw molekularnych.

Aby w pełni scharakteryzować ww. układy hybrydowe przeprowadzone zostały pomiary spektroskopowe w zakresie UV-Vis, w tym pomiary widm absorpcji i fluorescencji, jak również pomiary widm absorpcyjnych i rozpraszania ramanowskiego w zakresie podczerwieni.

Dla wybranych układów zostały również wykonane pomiary EPR. Najbardziej obiecujące związki poddano badaniom fotoelektrochemicznym, między innymi woltamperometrii cyklicznej czy impulsowej woltamperometrii różnicowej. Właściwości fotoelektrochemiczne, w tym zdolność generowania fotoprądów, scharakteryzowane zostały w oparciu o szereg badań, wykorzystujących między innymi metodę Beranka-Pleskowa, relację Motta-Schottkiego, teorię Butlera-Wilsona. Badania eksperymentalne były wspierane obliczeniami kwantowo-chemicznymi, głównie metodą DFT.

Badania spektroskopowe dla układów GO-chinon wykazały tworzenie się wiązań wodorowych między GO a modyfikatorami, w szczególności pomiędzy pochodną chinonu z grupą hydroksylową a GO. Fakt ten związany jest między innymi ze zmianami względnych intensywności pasm w rejonie 1667 i 3300 cm^{-1} , gdzie występują pasma odpowiadające drganiom wiązań C=O i O-H. O interakcji między tymi dwoma strukturami świadczą również przesunięcia pasm występujące w obszarze 1200-1400 cm^{-1} gdzie zlokalizowane są pasma związane z drganiami wiązań w grupie hydroksylowej.

Dla struktur hybrydowych zaobserwowany został również efekt przełączania fotoprądu, a zebrane podczas badań fotoelektrochemicznych dane pozwoliły na sformułowanie modelu oddziaływań poszczególnych składników hybrydy oraz stworzenie schematu mechanizmu transferu ładunku w nanokompozycie. Decydującym dla właściwości fotoelektrochemicznych materiału okazał się być dodatek modyfikatora węglowego, który dostarcza do układu wydajnych poziomów pułapkowych, zmieniających w znaczący sposób kinetykę procesów elektronowych [3].

Dla układów GO-porfiryna zaobserwowane zmiany w widmach absorpcji i fluorescencji świadczą o silnym oddziaływaniu między molekułą porfiryny i tlenkiem grafenu. Widma oscylacyjne natomiast potwierdzają utworzenie struktury hybrydowej przy udziale grup karbonyl i hydroksylowej, o czym świadczą zmiany w położeniach i kształtach pasm w zakresie podczerwieni, jak i zmiana stosunku natężenia pasma D i G w widmach rozpraszania ramanowskiego.

Z przeprowadzonych badań można wnioskować, iż próba stworzenia kompleksu molekularnego polegającego na modyfikacji powierzchni tlenku grafenu molekułami porfiryn zaowocowała stworzeniem układu, w którym występują oddziaływania „ π - π stacking”, o czym świadczy: proces wygaszania fluorescencji, a także zmiany w widmach absorpcji w zakresie IR, tj. pojawienie się pasma 1731 cm^{-1} związanego z drganiem wiązań C=O. Otrzymany układ ma właściwości donorowo-akceptorowe i charakteryzuje się transferem ładunku lub/i energii między porfiryną a tlenkiem grafenu.

Podziękowania: Praca naukowa finansowana w ramach programu NCN pod nazwą „OPUS 9” realizowanego w latach 2016-2019 nr projektu UMO-2015/17/B/ST8/01783

[1] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chemical. Reviews.* 2012, **112**, 6027–6053.

[2] F.V. Ferreira, F.S. Brito, W. Franceschi, E.A.N. Simonetti, L.S. Cividanes, M. Chipara, K. Lozano, *Surfaces and Interfaces* 2018, **10**, 100–109.

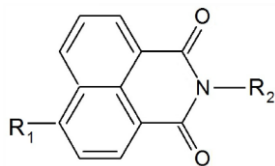
[3] K. Pilarczyk, K. Lewandowska, K. Mech, M. Kawa, M. Gajewska, B. Barszcz, A. Bogucki, A. Podborska and K. Szaciłowski, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**, 2415-2424.

Porządek orientacyjny niemezogennych molekuł barwników fluorescencyjnych w matrycy nematycznej

Arleta Pietrzyk¹, Dominika Uryzaj¹, Eryk Wolarz¹
 email: eryk.wolarz@put.poznan.pl

¹Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Nematyczne ciekłe kryształy charakteryzują się w określonym zakresie temperatury dalekozasięgowym porządkiem orientacyjnym molekuł, którego wynikiem jest makroskopowa anizotropia właściwości fizycznych tych substancji. Ze względu na występowanie dalekozasięgowego porządku orientacyjnego molekuł oraz osiową symetrię mezofazy, nematyki mogą być wykorzystywane jako matryce orientujące molekuły niemezogennych domieszek, w szczególności niemezogennych barwników fluorescencyjnych. Układy typu barwnik–matryca nematyczna mogą być wykorzystywane do budowy pasywnych (absorpcyjnych) lub aktywnych (fluorescencyjnych) wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Molekuły barwnika o wydłużonym kształcie, występujące w roli gościa w matrycy tworzonej przez uporządkowane orientacyjnie molekuły nematyka, pełniące funkcję gospodarza, przyjmują orientację zgodną z orientacją otaczających je molekuł ciekłego kryształu. Orientacja molekuł barwnika, w przeciwieństwie do molekuł gospodarza, jest wynikiem anizotropowych oddziaływań bliskozasięgowych z molekułami matrycy ciekłokrystalicznej. Uporządkowane układy barwnik fluorescencyjny–matryca nematyczna, przygotowywane najczęściej w postaci cienkich warstw o jednorodnym planarnym uporządkowaniu molekuł, charakteryzują się anizotropią absorpcji i anizotropią fluorescencji. Parametry te charakteryzują makroskopowe właściwości takich układów i można je wyznaczyć eksperymentalnie. Przyjmując odpowiedni model dla procesów relaksacji molekularnej, na podstawie wartości anizotropii absorpcji i fluorescencji, można wyznaczyć parametry porządku orientacyjnego oraz czasy relaksacji rotacyjnej molekuł. Parametry porządku orientacyjnego pozwalają ilościowo określić charakter statystycznego uporządkowania molekuł barwnika w matrycy ciekłokrystalicznej.



Pochodne 1,8-naftalenodikarboksyimidu stanowią przykład barwników fluorescencyjnych, które ogólnie dobrze rozpuszczają się w typowych nematycznych ciekłych kryształach. Kierunki dipolowych momentów przejść absorpcyjnego i fluorescencyjnego molekuł tych barwników są ściśle określone względem ich struktury. Ta własność ma kluczowe znaczenie w przypadku wyznaczania statystycznie preferowanej orientacji molekuł domieszki w matrycy, z wykorzystaniem metod opierających się na rejestracji anizotropowej absorpcji i fluorescencji w układach barwnik fluorescencyjny–matryca nematyczna. Podstawniki piperydynowe, piroolidynowe, butyloaminowe, benzyloaminowe, alkiloaminowe i inne występujące w pochodnych 1,8-naftalenodikarboksyimidu mają wpływ na właściwości absorpcyjne i fluorescencyjne molekuł, w szczególności na kierunki dipolowych momentów przejść elektronowych. Informację na temat kąta między dipolowymi momentami przejścia absorpcyjnego i fluorescencyjnego można uzyskać badając spolaryzowaną emisję światła molekuł „zamrożonych” w izotropowym ośrodku. Znajomość tych kątów ma istotne znaczenie przy określaniu statystycznie preferowanej orientacji molekuł barwnika w anizotropowej matrycy nematycznej na podstawie anizotropii absorpcji i emisji światła. W tym przypadku wykorzystywane są matryce w postaci cienkich warstw o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.

Wsparcie finansowe: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego przez Politechnikę Poznańską (06/65/DSPB/5181).

Badania elektrooptyczne mieszanin ciekłokrystalicznych na bazie chiralnych benzoesanów

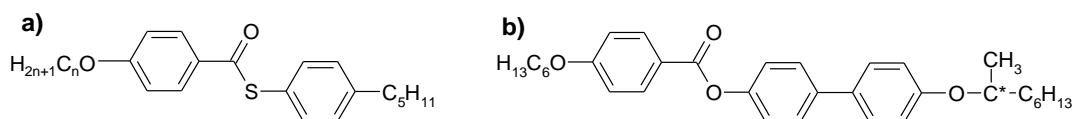
Arkadiusz Rudzki¹

email: arkadiusz.rudzki@gmail.com

¹Institut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Przedmiotem badań były binarne mieszaniny ciekłokrystaliczne na bazie poniższych związków:

1. (S)-4-(1-metyloksyheptyloksy)bifenilo-4'-(heksyloksyfenilo) karboksylan: o akronimie MHOBCO6,
2. 4-heptyloksybenzotian S(4'-pentylofenylu): o akronimie 7OS5 [1],
3. 4-oktyloksybenzotian S(4'-pentylofenylu): o akronimie 8OS5 [2].



Rysunek 1. Struktura chemiczna: a) 7OS5 (dla $n=7$) oraz 8OS5 (dla $n=8$), b) MHOBCO6

Sporządzono 3 mieszaniny o składzie: 7OS5/MHOBCO6 – 0,3 ułamka molowego MHOBCO6; 7OS5/MHOBCO6 – 0,8 ułamka molowego MHOBCO6 oraz 8OS5/MHOBCO6 – 0,3 ułamka molowego MHOBCO6. Wykonano badania polimorfizmu fazowego oraz badania elektrooptyczne (polaryzacja spontaniczna P_S , czasy przełączania τ oraz kat pochylenia molekuł θ). We wszystkich mieszaninach obserwowane jest znaczące poszerzenie istnienia ferroelektrycznej fazy smektycznej C (SmC^*) występującej nawet w temperaturze $0^\circ C$. Znaczący jest także fakt, że wszystkie mieszaniny posiadają fazę cholesteryczną co wpływa na dobre porządkowanie fazy SmC^* .

[1] M. D. Ossowska-Chruściel, S. Zalewski, A. Rudzki, A. Filiks, J. Chruściel, *The phase behaviour of 4- n -pentyloxyphenyl-4'- n -heptyloxythiobenzoate*, Phase Transitions 2006, **79**, 679-690.

[2] A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, J. Fitas, K. Nagao, J. Chruściel, M. D. Ossowska-Chruściel, *Physical properties of 8OS5 thioester studied by complementary methods*, Phase Transitions 2017, **90**, 765-772.

Wytworzenie i charakterystyka układów nanokrystaliczna celuloza/ciekły kryształ

Natalia Bielejewska¹, Robert Hertmanowski²
email: natalia.bielejewska@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

²Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

W ostatnim czasie szczególną uwagę zwracają materiały funkcjonalne, zwane również "inteligentnymi". W tym aspekcie ogromne znaczenie ma tworzenie i badanie cienkich warstw wykonanych z materiałów o szczególnych właściwościach. Celem pracy jest wytworzenie i charakterystyka cienkich warstw utworzonych z nanokrystalicznej celulozy i ciekłych kryształów. Zrozumienie zjawisk zachodzących na poziomie molekularnym w tych układach pozwoli na kontrolowanie czynników, które mają znaczący wpływ na ich właściwości makroskopowe. Wybierając, jako jeden z głównych składników, celulozę, naturalny biodegradowalny polimer ma również aspekt ekologiczny. W pracy wykorzystano termotropowe ciekłe kryształy 5CB, 5OCB, 5CBF, 5PCH oraz ich mieszaniny z nanokrystaliczną celulozą, różniące się składem i stężeniem. W pierwszej kolejności otrzymano układy monowarstw na granicy faz gaz – ciecz z wykorzystaniem techniki *Langmuira*, a następnie wytworzone mieszaniny przeniesiono na podłoże stałe z wykorzystaniem metody *drop casting*. Uzyskane układy scharakteryzowano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego, spektroskopii optycznej, różnicowej kalorymetrii skaningowej i innych metod pomocniczych.

Badania finansowane ze środków przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki,
jako projekt DEC-2017/01/X/ST3/00473.

ŚRODA 05.09.2018

Trój- i czterokładnikowe nanokryształy półprzewodników nieorganicznych: synteza, funkcjonalizacja powierzchni i przykłady zastosowań

Piotr Bujak¹, Grzegorz Gąbka¹, Adam Pron¹
email: apron@ch.pw.edu.pl; piotr.bujak@chem.poczta.onet.pl

¹Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Nanokryształy półprzewodników nieorganicznych składają się z nieorganicznego rdzenia, z którego powierzchnią są połączone organiczne ligandy zapewniające ich stabilność koloidalną. Z tego właśnie powodu mogą być one rozpatrywane jako nieorganiczno-organiczne nanomateriały hybrydowe. Właściwości fizyczne tych nanoobjektów zależą od ich wielkości (oraz jej rozkładu), kształtu, a także od składu chemicznego i struktury krystalicznej nieorganicznego rdzenia, wreszcie od rodzaju i liczby ligandów powierzchniowych [1].

W ostatnich dwóch dekadach większość badań w tej dziedzinie dotyczyło nanokryształów półprzewodników dwuskładnikowych, zawierających toksyczne metale ciężkie (CdSe, CdS, PbSe, PbS), gdyż te właśnie nanokryształy charakteryzowały się najbardziej pożądanymi właściwościami spektroskopowymi. W ostatnich latach opracowano nowe metody preparatyki stechiometrycznych (Cu(Ag)InS(Se)₂) oraz stopowych (Cu(Ag)-In-S(Se)) nanokryształów trój- i czterokładnikowych, niezawierających toksycznych metali i wykazujących odpowiednie właściwości spektroskopowe dla zastosowań biomedycznych i optoelektronicznych. Co więcej, opracowano również metody wytwarzania nanokryształów trój- i czterokładnikowych, niezawierających indu - jednego z najdroższych pierwiastków stosowanych w elektronice [2,3].

Prezentowany wykład poświęcony będzie następującym zagadnieniom: i) porównawczej analizie metod wytwarzania nanokryształów; ii) omówieniu metod identyfikacji ligandów pierwotnych i ich wymiany na ligandy funkcjonalne [4]; iii) przykładom zastosowań nanokryształów w elektronice i naukach biomedycznych.

W tym ostatnim przypadku szczegółowo omówione zostanie zastosowanie nanokryształów półprzewodników jako składników nowych materiałów termoelektrycznych [5] oraz jako nośników leków zdolnych do rozpoznawania komórek nowotworowych [6].

[1] P. Bujak *Synth. Met.* **222**, 93-114 (2016)

[2] G. Gabka, P. Bujak, K. Kotwica, A. Ostrowski, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A. Pron, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2017, **19**, 1217-1228

[3] G. Gabka, P. Bujak, J. Ostrowski, W. Tomaszewski W. Lisowski, J.W. Sobczak A.Pron, *Inorg.Chem.* 2016, **55**, 6660-6669

[4] G. Gabka, P. Bujak, M. Gryszel, K. Kotwica, A. Pron, *J.Phys.Chem.C* 2015, **119**, 9656-9664

[5] G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A.Pron, *Eur.J.Inorg.Chem.* 2017, **25**, 3150-3153

[6] E. Matysiak, P. Bujak, E. Augustin, A. Kowalczyk, Z. Mazerska, A. Pron, A. M. Nowicka, *Nanoscale* 2018, **10**, 1286-1296 (2018)

Triazyny, tetrazyny i heptazyny: azaaromatyczne związki heterocykliczne o bardzo dobrych właściwościach fluorescencyjnych, elektrochemicznych i fotoaktywacyjnych

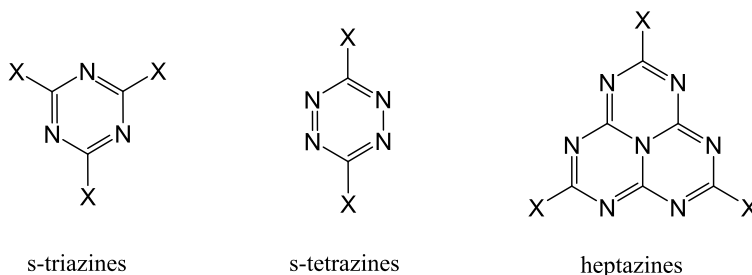
Pierre Audebert¹

email: audebert@ppsm.ens-cachan.fr

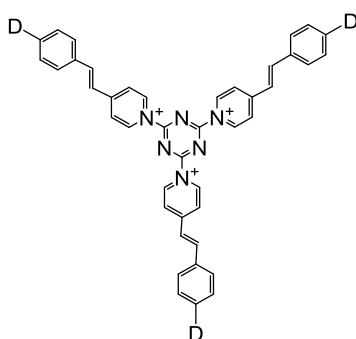
¹PPSM, ENS Paris-Saclay, 61 Av du Pt Wilson, 94230 CACHAN



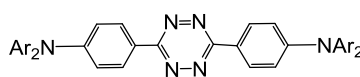
Triazyny [1], tetrazyny [2] i mniej znane heptazyny są to stabilne układy azaaromatyczne o dużym deficycie π -elektronów. Ta ich szczególna cecha powoduje, że mają bardzo oryginalne właściwości fizyko-chemiczne. Do najważniejszych można zaliczyć: występowanie opóźnionej fluorescencji, wysoki potencjał elektrochemiczny redukcji oraz nieliniowe właściwości optyczne (NLO), dzięki którym mogą znaleźć zastosowanie jako tzw. NLO-fory. Specyficzne efekty elektrofluorochromowe oraz aktywność fotokatalityczna tych związków wynikają z połączenia wyżej wymienionych właściwości tych materiałów.



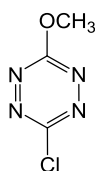
Na wykładzie zostaną omówione przykłady i wyniki uzyskane dla wielu wspomnianych cząsteczek i ich pochodnych. Przedstawimy zarówno znane jak i nowe NLO-fory zawierające triazyny i tetrazyny, w tym kilka rodzin tetrazyn, które wykazują fluorescencję i elektrofluorochromizm [3, 4]. Pokażemy też metody syntezy i fluorescencję nowych oryginalnych heptazyn [5]. Budowę chemiczną tych cząsteczek przedstawiono na rysunku poniżej.



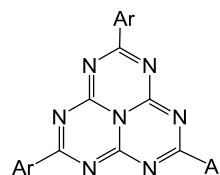
s-triazines with high γ



s-tetrazines for
2PA



s-tetrazines for
electrofluorochromism



heptazines featuring
fluorescence

- [1] New octupolar star-shaped structures for quadratic nonlinear optics. S. Brasselet, F. Chérioux, P. Audebert and J. Zyss, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 1915.
- [2] Novel s-tetrazine-based dyes with enhanced two-photon absorption cross-section, C. Quinton S. H. Chi C. Dumas-Verdes P. Audebert G. Clavier J. W. Perry and V. Alain-Rizzo. In press in *J. Mat. Chem. C*, 3 (2015) 8351.
- [3] New tetrazine-based fluoro-electrochromic window; modulation of the fluorescence through applied potential Y. Kim, E. Kim, G. Clavier and P. Audebert, *Chem. Commun.*, (2006) 3612.
- [4] G. Clavier and P. Audebert “s-Tetrazines as building blocks for new functional molecules and molecular materials”, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3299.
- [5] Unlocking heptazine chemistry; a new highly soluble heptazine derivative with exchangeable groups, and some examples of its reactivity. Laurent G, Tuan Le, Clémence Allain and Pierre Audebert, patent submitted.

Kwas lichołowy jako niskomolekularny żelator, kryształ molekularny i glass-former

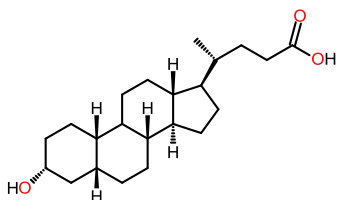
Ewa Juszyńska-Gałązka¹, Yulia Gorshkova², Mirosława. D. Ossowska-Chruściel³,
Arkadiusz Rudzki³, Wojciech Zajac¹
email: wojciech.zajac@ifj.edu.pl

¹ Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

² Laboratorium Fizyki Neutronowej Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych, Dubna

³ Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach

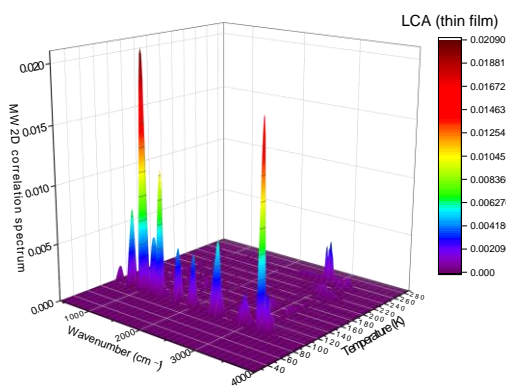
Kwas lichołowy (3-hydroksycholanowy), LCA, jest związkiem steroidowym z dwiema końcowymi grupami funkcjonalnymi: karboksylową i hydroksylową (Rys. 1). Ta budowa sprawia, że łatwo tworzy sieci cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi (faza krystaliczna), a także podlega zjawiskom agregacji w roztworach. Dla niektórych rozpuszczalników organicznych (DMSO, etanol) jest tzw. niskomolekularnym żelatorem. Zjawisko żelowania rozpuszczalnika obserwuje się już przy bardzo niskich stężeniach.



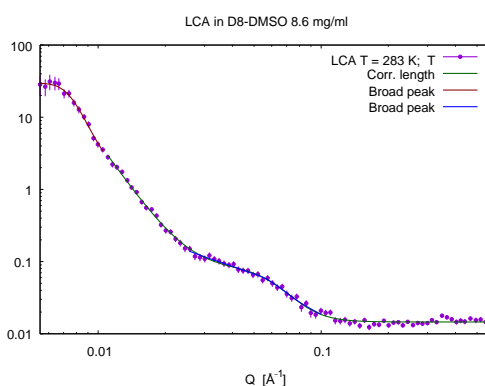
Rys. 1. Struktura chemiczna kwasu lichołowego

Właściwości fazy stałej LCA badano metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopowymi (od temperatur helowych) i kalorymetrią MDSC (od LNT). Metoda analizy korelacyjnej *moving window* zastosowana do danych FTIR umożliwiła wykrycie interesujących przejść termodynamicznych w okolicy $T=105\text{K}$, potwierdzonych następnymi wynikami MDSC.

Własności żelu LCA w DMSO badano metodą małokątowego rozpraszania neutronów, a także za pomocą analizy termicznej MDSC. W zakresie mezoskopowym strukturę LCA w żelu zobrazowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyniki doświadczeń wsparto obliczeniami kwantowochemicznymi DFT.



Rys. 3. Analiza "moving window" wyników spektroskopowych LCA



Rys. 3. Przykładowa krzywa SANS dla żelu LCA w DMSO.

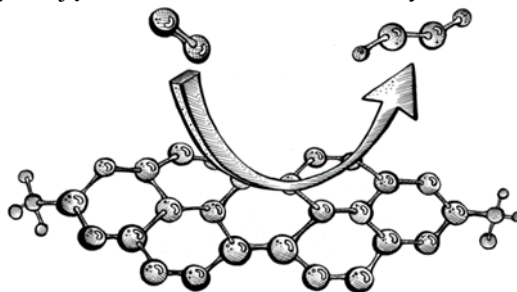
Pigmenty organiczne jako materiały półprzewodnikowe do zastosowań w elektro- i w fotokatalizie

Magdalena Warczak¹, Maciej Gryszel¹, Marie Jakešová¹, Vedran Đerek^{1,2}, Eric Daniel Głowacki¹
email: magdalena.warczak@liu.se

¹Laboratory of Organic Electronics, ITN Campus Norrköping, Linköping University, Bredgatan 34, 60221, Norrköping, Sweden,

²Center of Excellence for Advanced Materials and Sensing Devices, Ruđer Bošković Institute, 10000 Zagreb, Croatia

Pigmenty organiczne są szeroko wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu, medycyny i życia codziennego. Niektóre również wykazują właściwości półprzewodnikowe, które w połączeniu z niską ceną pigmentów, wysoką stabilnością i niską toksycznością, sprawiają, że są one atrakcyjnymi i alternatywnymi materiałami coraz szerzej wkraczającymi do świata fotochemii i fotoelektrochemii. O ile ich wykorzystanie w technologii materiałów organicznych do konwersji energii jako ogniwa słoneczne czy diod jest powszechnie znane, o tyle ich zastosowanie jako foto- i elektrokatalizatorów jak dotąd nie budziło zbyt dużego zainteresowania, głównie ze względu na to, że wiele półprzewodników organicznych jest niezwykle wrażliwych na degradację w obecności wody i tlenu. Uzyskane przez nas wyniki pokazały, że niektóre rodzaje organicznych pigmentów mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako foto- i elektrokatalizatory do selektywnej dwuelektronowej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Materiały te są bardzo stabilne i cechują się aktywnością katalityczną w roztworach wodnych w szerokim zakresie pH 1-13 [1-4]. Z naszych badań wynikają zależności stabilności od struktury i właściwości pigmentów. Najistotniejsze parametry są że molekuły z niskoenergetycznie położonym poziomem HOMO i z ambipolarnym transportem nośników wykazują stabilność w warunkach wodnych/dotlenionych [3-4].



Rys.1 Struktura molekularna PTCDI pełniącego rolę elektrokatalizatora w reakcji redukcji tlenu do nadtlenu wodoru.

Finansowanie: Wallenberg Center for Molecular Medicine, Linköping University

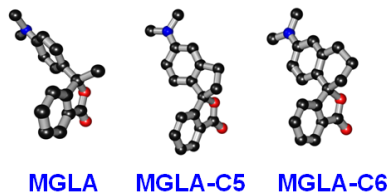
- [1] M. Jakešová, D. H. Apaydin, M. Sytnyk, K. Oppelt, W. Heiss, N. S. Sariciftci, E. D. Głowacki, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 5248.
[2] M. K. Węclawski, M. Jakešová, M. Charyton, N. Demitri, B. Koszarna, K. Oppelt, S. Sariciftci, D. T. Gryko, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 20780.
[3] M. Warczak, M. Gryszel, M. Jakešová, Vedran Đerek and E.D. Głowacki, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 1960.
[4] M. Gryszel, M. Sytnyk, M. Jakešová, G. Romanazzi, R. Gabrielsson, W. Heiss and E.D. Głowacki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 16, 13253-13257.

Dynamika spinowa w wielochromoforowych cząsteczkach donorowo-akceptorowych. Zagadka potrójnej fosforescencji.

Jerzy Karpiuk¹, Paweł Gawryś¹, Elena Karpiuk¹, Michał Rode¹
 email: jkarpiuk@ifpan.edu.pl

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

W procesie rekombinacji przeciwnie naładowanych jonów lub jonorodników organicznych, wzbudzone cząsteczki w stanie singletowym (S) i trypletowym (T) tworzą się w stosunku ilościowym 1:3, co oznacza, że co najmniej 75% produktów rekombinacji nie jest zdolnych do fluorescencji. Wykorzystanie powrotnego przejścia międzysystemowego T→S (RISC) w układach o małej przerwie energetycznej S–T ($\Delta E(S_1, T_1)$) umożliwia efektywne przekształcanie stanu trypletowego w singletowy i generację termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) [1]. W tym kontekście, szczególnie zainteresowanie wzbudzają wielochromoforowe cząsteczki donorowo-akceptorowymi (D–A), w których, obok lokalnych stanów wzbudzonych (LE), występują stany z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (CT), a $\Delta E(^1CT, ^3CT)$, jest rzędu meV. Pomimo istotnego postępu w podwyższaniu wydajności organicznych urządzeń luminescencyjnych (OLED) opartych na TADF, sam mechanizm RISC nie jest jeszcze w pełni poznany, podobnie jak inne mechanizmy dezaktywacji bezpromienistej i promienistej stanów 3CT . Ten stan wiedzy wynika głównie z braku badań optycznych, gdyż fosforescencję ze stanów 3CT obserwowano niezwykle rzadko, co z kolei może być efektem niedostatecznego rozpoznania czynników strukturalnych umożliwiających powstawanie stanów 3CT i ich emisję.



Rys.1. Laktony diarylometanowe.

Nasze badania fotofizyki laktonów diarylometanowych (LDAM), prostych dwuchromoforowych układów D–A o niepłaskich, trójwymiarowych układach π -elektronowych (Rys. 1), pokazują, że struktura molekularna, a zwłaszcza wzajemna orientacja podjednostek D i A ma istotny wpływ nie tylko na kinetykę wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (ET) [3], ale także na dynamikę spinową oraz rodzaj i szybkość przejść międzysystemowych (ISC) [4]. W szklach niskotemperaturowych, w wyniku ultraszybkiego (~ 100 fs) procesu ET, wzbudzone cząsteczki LDAM przechodzą ze stanu FC zlokalizowanego na podjednostce D do wzbudzonego oscylacyjnie stanu $^1[D^+-A^-]^*$ o strukturze związanej kowalencyjnie pary jonorodnikowej, który (i) relaksuje oscylacyjnie do stanu $^1[D^+-A^-]$ lub (ii) poprzez ultraszybką dysocjację laktonowego wiązania C–O przekształca się we wzbudzony birodnik $^1[D-A^{**}]^*$. Zwornik sp^3 , ortogonalne położenie D i A oraz ewentualne niekonwalencyjne spirosprężenia w cząsteczkach LDAM umożliwiają ISC ze stanu $^1[D^+-A^-]$ w oparciu o mechanizm sprężenia nadsubtelnego (HFC) i sprężenia spinowo-orbitalnego w powiązaniu z powrotnym przeniesieniem ładunku (SOCT), co prowadzi do podwójnej fosforescencji ze stanów $^3[D^+-A^-]$ i $^3[D^*-A]$ [4]. Zależny od orientacji D–A szybki proces ISC w birodniku prowadzi do intensywnie (w układach spirocyklicznych MGLA-C5 i MGLA-C6) fosforyzującego stanu $^3[D-A^{**}]^*$, i sumarycznie – do potrójnej fosforescencji z trzech stanów trypletowych prostej molekuly organicznej.

Badania zrealizowano w ramach projektu BIFLUORG finansowanego przez NCBR (PBS3/A1/17/2015).

- [1] Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. *Nature Photonics* 2012, **6**, 253-258.
 [2] Q. Zhang, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* 2014, **8**, 326.
 [3] T. Bizjak, J. Karpiuk, S. Lochbrunner, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 2004, **108**, 10763-10769.
 [4] J. Karpiuk, A. Majka, E. Karolak, J. Nowacki, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 4659-4667.

Własności substancji fenylowych pochodzenia roślinnego o różnym stopniu porządkowania molekuł

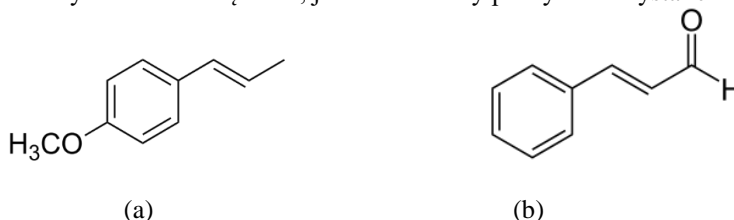
Ewa Juszyńska-Gałązka¹, Wojciech M. Zając¹
 email: ewa.juszyńska-gałazka@ifj.edu.pl, wojciech.zajac@ifj.edu.pl

¹Institut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Związki polarne o globularnym kształcie molekuł (alkohole, fenole) wykazują tendencję do tworzenia stanów szklistych, których własności zależą od tempa ochładzania przechłodzonych faz termodynamicznych. Budowa molekuł, między innymi poprzez obecność bądź brak grup atomowych, czy przyłączenie tych grup do różnych atomów w szkielecie molekuly [1], wpływa znacząco na rodzaj występujących faz termodynamicznych, tym samym decydując o możliwości otrzymania stanu szklistego fazy posiadającej nieporządek translacyjny i/lub rotacyjny.

Celem naszych badań jest ustalenie właściwości fizykochemicznych związków organicznych z pojedynczym pierścieniem fenyłowym (Rys. 1) obecnych w różnych roślinach. Komplementarne badania polimorfizmu jak i zmian dynamiki na skutek przejść fazowych tej klasy związków materii miękkiej, znajdujących zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym

czy kosmetycznym, mają więc znaczenie wielorakie. Rozważane przez nas związki pochodzenia roślinnego są tzw. *glass formers*, a to sprzyja ich przyswajalności przez organizm ludzki. Stan szklisty, obserwowany w takich związkach, jest szkłem fazy plastyczno-kryształicznej (rotacyjnej).



Ryc.1. Struktura molekularna *trans*-anetolu (a), aldehydu *trans*-cynamonowego (b).

Zaprezentowane zostaną wyniki badań kalorymetrycznych i spektroskopowych (spektroskopia: absorpcyjna w podczerwieni oraz neutronowa, tj. nieelastycznego niekoherentnego rozpraszania neutronów) [2,3] dla tego rodzaju związków. Wyniki naszych badań porównane zostaną z danymi literaturowymi dla podobnych systemów molekularnych.

- [1] E. Juszyńska, M. Massalska-Arodź, I. Natkaniec, J. Krawczyk, *Physica B* 403 (2008) 109-114.
 [2] E. Juszyńska-Gałązka, P.M. Zieliński, M. Massalska-Arodź, J. Krawczyk, *Acta Phys. Pol. A* 124 (2013) 917-925.
 [3] E. Juszyńska-Gałązka, W. Zając, Y. Yamamura, K. Saito, N. Juruś, *Phase Transit.*, 91 (2018) 170-185.

Nanoinżynieria maszyn molekularnych

Bogdan Kuchta^{1,2}, Lucyna Firlej³
email: bogdan.kuchta@pwr.edu.pl

¹ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, 50-370 Wrocław, Poland

² Aix Marseille University, CNRS, MADIREL (UMR 7246), 13397 Marseille, France

³ University of Montpellier, Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221, Montpellier, France

Maszyny molekularne [1], zwane także nano-maszynami, są obiektami w skali nanometrycznej, które mogą wykonywać ruchy translacyjne i/lub rotacyjne charakterystyczne dla urządzeń mechanicznych. Synteza tego typu nano-objektów, to jest nowa rozwijająca się dziedzina, której znaczenie zostało potwierdzone przez przyznanie nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2016 roku [2-4]. W niniejszej prezentacji dyskutujemy rozwój tej dziedziny od czasów Richard'a Feynmann'a [5] do czasów współczesnych, z akcentem na aktualny 'state of art' w tej działalności.

Przedstawimy koncepcję molekularnego motoru [6] i przedyskutujemy różne aspekty związane z jego funkcjonowaniem: źródła energii, wpływ masy i lepkości otoczenia, oraz rolę ruchów Browna, a tym samym zwrócimy uwagę na termodynamiczne nierównowagowe aspektu nano-systemów.

[1] <https://www.youtube.com/watch?v=vELfuiUpKM0&t=129s>

[2] <https://www.youtube.com/watch?v=4V6Vp2uVQxM>

[3] <https://www.youtube.com/watch?v=V7DqCz0nQzU>

[4] <https://www.youtube.com/watch?v=3mqqIHblw00>

[5] <https://www.youtube.com/watch?v=4eRCygdW--c>

[6] <https://www.youtube.com/watch?v=9RUHJhskW00>

Samoorganizacja układów sprzężonych typu peptyd-chromofor

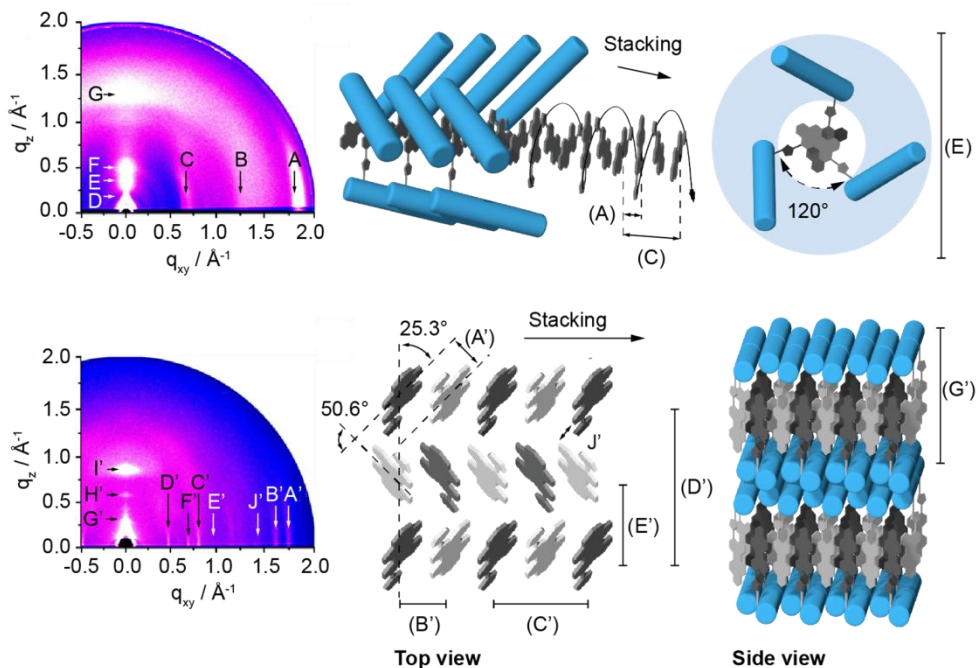
Wojciech Zajaczkowski,¹ Urszula Lewandowska,² Klaus Müllen,¹ Helma Wennemers,²
 Wojciech Pisula^{1,3}
 email: pisula@mpip-mainz.mpg.de

¹Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Niemcy

²Laboratory of Organic Chemistry, ETH Zurich, Vladimir-Prelog-Weg 3, 8093 Zurich, Szwajcaria

³Katedra Fizyki Molekularne, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

Samoorganizacja jest potężnym narzędziem pozwalającym na wytworzenie oddolnie uporządkowanych struktur układów sprzężonych o różnych skalach wielkości [1]. Właściwości otrzymanego w ten sposób materiału, determinujące możliwość jego zastosowania np. w elektronice organicznej, zależą głównie od supramolekularnej architektury układów z wiązaniami typu π [1]. Kontrola nad procesem samoorganizacji umożliwiającą otrzymywanie struktur o różnych morfologiach, a co za tym idzie o różnych właściwościach, jest zatem zadaniem niezwykle istotnym i stanowi duże wyzwanie. W przypadku cząsteczek zawierających układ wiązań sprzężonych uporządkowanie tego typu może być wprowadzone za pośrednictwem peptydów. Ich niezwykła popularność w tego rodzaju zastosowaniach wynika z unikatowych własności tych związków, takich jak prostota syntezy, modułowość, chiralność oraz możliwość tworzenia konformacyjnie dobrze zdefiniowanych struktur drugorzędowych. Układ przestrzenny grup aromatycznych kontrolowany jest przez zdolność do samoorganizacji peptydów wynikającą z oddziaływań słabych takich jak wiązania wodorowe, elektrostatyczne oraz oddziaływania π - π .



Rysunek 1. Widma dyfrakcyjne oraz model upakowania dla struktur helikalnych sprzężonych układów peptyd-chromofor w konfiguracji N- i C-. Kolor niebieski odpowiada łańcuchowi oligoproliny, a cząsteczki chromoforu (PMI) oznaczono różnymi odcieniami szarości.

Peptydem wykorzystywanym w procesie samoorganizacji układów sprzężonych z chromoforami zawierającymi wiązania typu π , takimi jak monoimidii perylenu (PMI), jest oligoprolina, która pełni rolę rusztowania decydującego o odległościach pomiędzy chromoforami oraz ich wzajemnej orientacji. Z doniesień literaturowych wynika, że zdolność do samoorganizacji w wysoce uporządkowane mikro- i makrostruktury supramolekularne mają jedynie kowalencyjnie związane koniugaty oligoprolin i monoimidów perylenu, a niewielkie różnice w długości łańcucha peptydowego oraz ilości podstawionych chromoforów prowadzą do powstania odmiennych morfologii - od włókien, poprzez warstwy lamelarne, aż do wysoce uporządkowanych struktur trójosiowego splotu [2]. Celem niniejszych prac jest zbadanie procesu samoorganizacji układów sprzężonych oligoprolina-PMI, które mogłyby znaleźć zastosowanie w elektronice organicznej.

- [1] a) M. Li, C. An, W. Pisula, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* 2018, 10.1021/acs.accounts.8b00025;
b) M. Li, C. B. An, T. Marszalek, M. Baumgarten, H. Yan, K. Müllen, W. Pisula, *Adv. Mater.* 2016, **28**, 9430-9438;
c) M. Li, D. K. Mangalore, J. B. Zhao, J. H. Carpenter, H. P. Yan, H. Ade, H. Yan, K. Müllen, P. W. M. Blom, W. Pisula, D. M. de Leeuw, K. Asadi, *Nat. Commun.* 2018, **9**, 451;
d) W. Pisula, *Curr. Org. Chem.* **20**, 1567, 2016;
e) T. Rödlmeier, T. Marszalek, M. Held, S. Beck, C. Müller, R. Eckstein, A. J. Morfa, R. Lovrincic, A. Pucci, U. Lemmer, J. Zaumseil, W. Pisula, G. Hernandez-Sosa, *Chem. Mater.* 2017, **29**, 10150-10158;
f) W. Zajaczkowski, S. K. Nanajunda, Y. Eichen, W. Pisula, *RSC Adv.* 2017, **7**, 1664-1670.
[2] a) U. Lewandowska, W. Zajaczkowski, L. Chen, F. Bouilliere, D. P. Wang, K. Koynov, W. Pisula, K. Müllen, H. Wennemers, *Angew. Chem. Int. Edit.* 2014, **53**, 12537-12541;
b) U. Lewandowska, W. Zajaczkowski, W. Pisula, Y. Ma, C. Li, K. Müllen, H. Wennemers, *Chem. Eur. J.* 2016, **22**, 3804-3809;
c) U. Lewandowska, W. Zajaczkowski, S. Corra, J. Tanabe, R. Borrmann, E. M. Benetti, S. Stappert, K. Watanabe, N. A. K. Ochs, R. Schaeublin, C. Li, E. Yashima, W. Pisula, K. Müllen, H. Wennemers, *Nat. Chem.* 2017, **9**, 1068-1072;
d) U. Lewandowska, S. Corra, W. Zajaczkowski, N. A. K. Ochs, M. S. Shoshan, J. Tanabe, S. Stappert, E. Yashima, W. Pisula, K. Müllen, H. Wennemers, *submitted*, 2018.

Określenie właściwości agregacyjnych barwników perylenowych w warstwach Langmuira i Langmuira-Blodgett

Robert Hertmanowski¹, Dawid Klupś¹, Jędrzej Pastuszek¹, Krzysztof Tobis¹
email: robert.hertmanowski@put.poznan.pl

¹Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań, ul. Piotrowo 3A

Obecnie kładzie się duży nacisk na miniaturyzację stosowanych układów optoelektronicznych. Dlatego intensywnie poszukiwane są nowe materiały i opracowywane metody, które pozwalają na wytwarzanie struktur w skali nanometrowej. Jedną z metod stosowanych

do wytwarzania nanostruktur jest technika Langmuira-Blodgett (LB). Technika ta daje możliwość tworzenia ultracienkich warstw o grubości od kilku do kilkunastu nanometrów z molekuł lub cząstek koloidalnych na granicy faz. Na organizację molekuł lub cząstek w warstwach wpływ ma zarówno sam proces ich wytwarzania jak również czynniki fizyczne po wytworzeniu tych warstw, np. naświetlanie w przypadku fotoizomeryzujących molekuł. Możliwość modyfikacji właściwości fizycznych warstw LB, wytworzonych na granicy faz stałej i gazowej pozwala rozważać tego typu układy pod kątem ich zastosowań w inżynierii molekularnej. Należy dodać, że aby otrzymać warstwę LB, należy najpierw wytworzyć sprężalną i stabilną monowarstwę Langmuira na granicy faz ciekłej i gazowej, a następnie przenieść ją z powierzchni cieczy na powierzchnię ciała stałego.

Celem badań, było scharakteryzowanie warstw Langmuira i LB utworzonych z nowo zsyntetyzowanych barwników perylenowych będących estrami kwasu 3,4-bis-pentylo 9,10-N-(n-pentyylimido)-peryleno-tetrakarboksyłowego oraz ich mieszanin z ciekłym kryształem (5 CT). Barwniki te, ze względu na wysoką wydajność kwantową fluorescencji, dobrą fotostabilność oraz zdolność do transportu ładunku, są obiecującym materiałem do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych, np. w warstwach aktywnych organicznych diod luminescencyjnych.

Organizację molekuł w warstwach Langmuira określono na podstawie analizy przebiegu zależności ciśnienia powierzchniowego od powierzchni przypadającej na jedną molekułę. Morfologię tych warstw zbadano za pomocą mikroskopu pozwalającego na obserwację pod kątem Brewstera (*Brewster Angle Microscope* – BAM). Dla warstw LB wykonano pomiary absorpcji i emisji w świetle naturalnym. Na podstawie widm absorpcji stwierdzono, że w stanie podstawowym molekuły barwnika występują w formie zagregowanej. Analiza widm fluorescencji pokazała silne przesunięcie pasma fluorescencji w stronę długofalową, co wskazuje na występowanie agregacji molekularnej po wzbudzeniu molekuł.

Wsparcie finansowe badań: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
przez Politechnikę Poznańską (06/65/DSPB/5181).

Mieszaniny ciekłokrystaliczne z domieszką chiralną

Sławomir Zalewski¹
email: slawekz@uph.edu.pl

¹Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
ul. Konarskiego 2, 08-110 Siedlce

Przedmiotem badań były dwu- i trójskładnikowe mieszaniny związków ciekłokrystalicznych z udziałem nowo zsyntezowanych chiralnych metyloheptyloksybifenylokarboksylanów. Związki te wykazują polimorfizm fazowy obejmujący fazy N* i SmC* oraz fazy zdefektowane BP i TGB. Celem prac było, poprzez sporządzenie mieszanin, zbadanie ich wpływu na polimorfizm achiralnej bazy, którą stanowiła mieszanina tiobenzoesanów o różnej długości terminalnego podstawnika alkoksylogowego oraz wygenerowanie w fazie SmC oddziaływania ferroelektrycznego pożądanego z punktu widzenia aplikacyjnego.

[1] Rudzki A., Zalewski S., Suchodolska B., Czerwiec J., Ossowska-Chrusciel M.D., Chrusciel J., „Phase Behavior and Dynamics of Binary and Multicomponent Thioester Liquid Crystal Mixtures”, *Journal of Physical Chemistry B*, 121, 273-286, 2017.

[2] Zalewski S., Ossowska-Chrusciel M.D., „Phase polymorphism and electro-optical properties of a ferroelectric liquid crystal containing the biphenyl system”, *Phase Transitions*, 89, 383-392, 2016

Pojedyncza cząsteczka barwnika w kryształach molekularnym

Bolesław Kozankiewicz¹
email: kozank@ifpan.edu.pl

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

Optyczne badania pojedynczych cząsteczek mają już prawie 30-letnią historię. Wymagają nie tylko użycia cząsteczek barwnika charakteryzujących się wysoką wydajnością fluorescencji ze stanu S_1 (przy znikomym niskiej wydajności dla przejścia międzysystemowego do stanu T_1) ale i umieszczenia tej cząsteczki w środowisku gdzie będzie ona dostatecznie fotostabilna.[1] Takim środowiskiem, zwykle świetnie zabezpieczającym cząsteczkę przed jej tzw. wybieleniem w szerokim zakresie temperatur jest kryształ molekularny.

Z korzystną sytuacją mamy do czynienia gdy cząsteczka gościa w strukturze kryształu zastępuje jedną cząsteczkę gospodarza. Tak jest w przypadku cząsteczek terylenu (Tr) w kryształach *p*-terfenylu (*p*-T) i ten układ był intensywnie badany.[2] Ostatnio, zwiększając stężenie domieszki udało się zaobserwować, że cząsteczki Tr mogą się również wbudowywać, choć w znacząco niższym stężeniu, pomiędzy dwuwymiarowe warstwy cząsteczek *p*-T.[3]

Najczęściej mamy jednak do czynienia z sytuacją gdy cząsteczka barwnika w sieci krystalicznej zastępuje więcej niż jedną cząsteczkę gospodarza. Tak jest np. gdy cząsteczka Tr wbudowuje się w strukturę krystaliczną naftalenu i 2,3-dichloro- i 2,3-dibromo- pochodnych naftalenu, zastępując trzy cząsteczki gospodarza. Pozapłaszczyznowe odkształcenie cząsteczki Tr w tych kryształach odbija się i może być interpretowane w oparciu o strukturę wibronową obserwowaną na jej widmie wzbudzenia fluorescencji.[4,5]

[1] B. Kozankiewicz, M. Orrit, *Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions*, Chem. Soc. Rev. 2014, **43**, 1029-1043.

[2] S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, T. Basché, C. Tietz, C. Glowatz, C. Kryschi, *Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terylene in p-terphenyl: Bulk measurements and single molecule studies*, J. Chem. Phys. 1997, **107**, 7673.

[3] M. Białkowska, I. Deperasińska, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, *Anomalous doping of a molecular crystal monitored with confocal fluorescence microscopy. Terylene in a p-terphenyl crystal*, J. Chem. Phys. 2017, **147**, 114302.

[4] M. Białkowska, W. Chaładaj, I. Deperasińska, A. Drzewiecka-Antonik, A. Kozioł, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, *Single molecules of terylene in di-substituted naphthalenes crystallizing in the herringbone pattern*, RSC Adv. 2017, **7**, 2780-2788.

[5] I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, *Non-planar distortion of terylene molecules in a naphthalene crystal*, Chem, Phys. Lett. 2017, **684**, 208-211.

Relaksacje molekularne w cieczach jonowych

Stefan Jurga¹

email: stjurga@amu.edu.pl

¹Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Ciecze jonowe są związkami zbudowanymi zazwyczaj z dużego i niesymetrycznego, heteroorganicznego kationu (np. kation 1,3-dialkiloimidazoliowy, N-alkilopirydyniowy, tetraalkiloamoniowy) i prostego lub złożonego, nieorganicznego lub organicznego anionu, posiadającymi temperaturę topnienia niższą niż temperatura wrzenia wody. Ciecze jonowe charakteryzuje niska prężność par, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, stabilność chemiczną, termiczną i elektrochemiczną oraz zdolność rozpuszczania związków organicznych, nieorganicznych, a nawet niektórych polimerów. Konkretnie zastosowanie cieczy jonowej jest ściśle związane z jej właściwościami, którymi można regulować poprzez odpowiednie dobranie kationu i anionu wchodzącego w jej skład. Dzięki temu zyskały one miano związków projektowalnych. Zakres zastosowań cieczy jonowych jest bardzo szeroki: synteza i kataliza organiczna, chemia polimerów, biotechnologia, ekstrakcja, elektrochemia, membrany i sensory elektrochemiczne, chemia analityczna.

Ciecze jonowe mają szerokie zastosowanie w reakcjach otrzymywania nanomateriałów, w tym powłok, metali i tlenków metali, materiałów węglowych, polimerów, materiałów typu MOF itp., jak również w modyfikacjach nanomateriałów, charakteryzujących się zróżnicowaną funkcjonalizacją i morfologią nanocząstek o ściśle kontrolowanych rozmiarach.

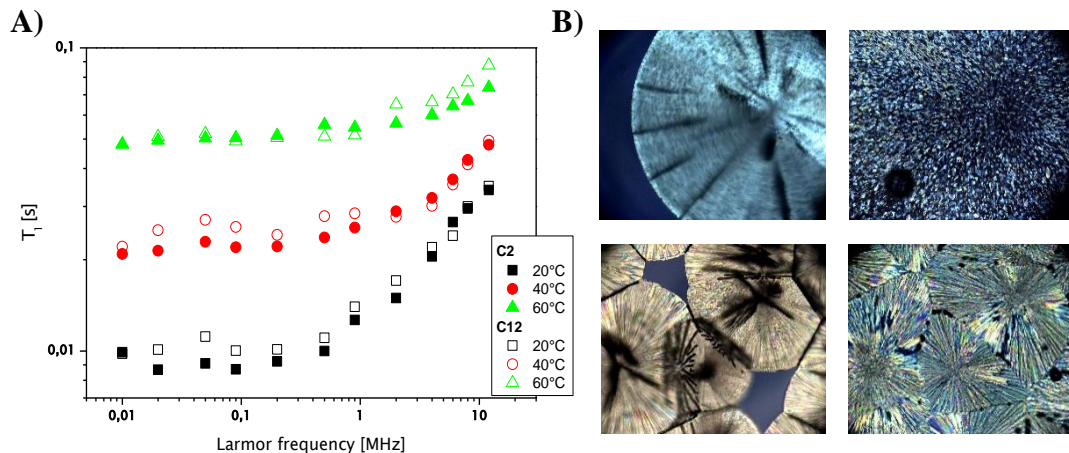
Mimo ogromnej wiedzy, jaką udało się zgromadzić na temat cieczy jonowych oraz wielu prac traktujących o ich naturze (struktura, dynamika czy ich jonowy charakter), poznanie procesów fizycznych zachodzących w nich na poziomie molekularnym nadal pozostaje wyzwaniem. Dokładne zrozumienie właściwości fizycznych cieczy jonowych, a w konsekwencji interakcji z innymi materiałami jest niezbędne podczas analizy mechanizmów rządzących cieczami jonowymi, jak również dalszego ich zastosowania [1].

Jednym z ważnych zagadnień w nanotechnologii jest proces eksfoliacji materiałów warstwowych za pomocą cieczy jonowych. **Rola oddziaływań powierzchniowych pomiędzy cieczą jonową a materiałem warstwowym jest kluczowa w zrozumieniu procesu eksfoliacji.** Analiza tych procesów może być przeprowadzona przy pomocy badań procesów relaksacji molekularnej. W wykładzie zostaną przedstawione badania tych oddziaływań na przykładzie grafitopodobnego azotku węgla (g-C₃N₄).

Azotek węgla jest polimerem zbudowanym z jednostek heptazyńowych, o odnotowanej aktywności katalitycznej i fotokatalitycznej, co jest skutkiem obecności w tym układzie przerwy energetycznej wynoszącej 2,7 eV. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku grafitu, prowadzone są badania nad eksfoliacją azotku węgla, w której wykorzystywano do tej pory m.in. ultradźwięki, temperaturę, oraz rozpuszczalniki organiczne bądź silne kwasy. Proponowane do tej pory metody mają jednak swoje wady i ograniczenia jak m.in. niska wydajność, czy wprowadzanie dodatkowych defektów.

Zbadano strukturę i dynamikę molekularną czystych cieczy jonowych (tetraalkiloamoniowe ciecze jonowe o różnej długości łańcucha alkilowego z anionem bis(trifluorometylosulfonyloimidkowym) oraz ich dwuskładnikowych mieszanin z azotkiem węgla.

Przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) określono sytuację fazową próbek w szerokim zakresie temperatur ($-110 \div 100$ °C). Procesy relaksacyjne zbadano przy pomocy technik spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) a także metod komplementarnych takich, jak: mikroskopia polaryzacyjna, skaningowa mikroskopia elektronowa, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Przykładowe wyniki dotyczące badań czystych cieczy jonowych przedstawiono na rys. 1.



Rysunek 1. Dla cieczy jonowych z łańcuchem alkilowym zawierającym dwa atomy węgla w podstawniku (C20) oraz dwanaście atomów węgla w podstawniku (C12): (A) Czasy relaksacji T_1 spin-sieć protonów w częstotliwościach od 3kHz do 12 MHz w temperaturach 20, 40 oraz 60 °C, (B) Obrazy cieczy jonowych uzyskane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego: C2 (rysunki górne) podczas krystalizacji – po lewej (temp -6 °C.) oraz podczas topnienia – po prawej (temp 23,4 °C), oraz C12 (rysunki dolne) podczas krystalizacji – po lewej (temp. -40 °C) oraz podczas topnienia – po prawej (temp. 7,2 °C)

Podziękowania

Badania przedstawione w ramach wykładu są współfinansowane z projektu pt. “EUSMI - European infrastructure for spectroscopy, scattering and imaging of soft matter”, numer kontraktu GA731019, finansowanego ze środków programu ramowego Horyzont 2020 Unii Europejskiej (H2020-EU.1.4.1.2.–RIA).

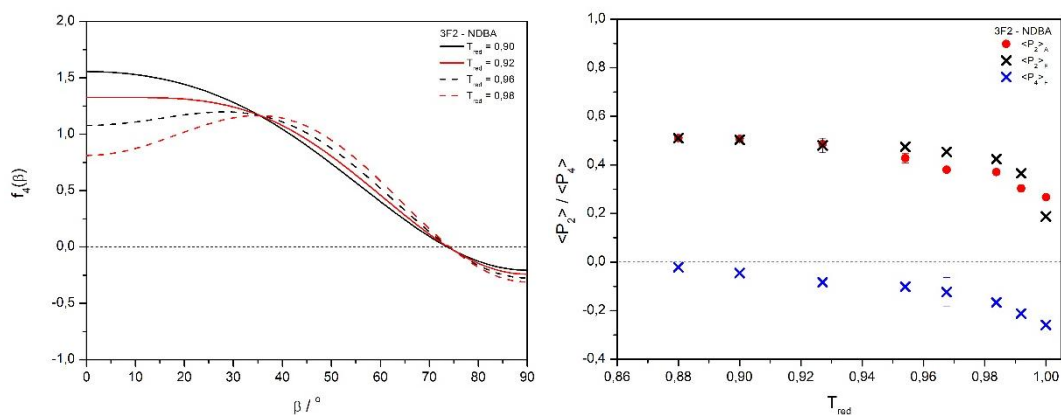
[1] M. Wencka, T. Apih, R. C. Korošec, J. Jencyk, M. Jarek, K. Szutkowski, S. Jurga i J. Dolinšek, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, **19**, 15368-15376.

Uporządkowanie orientacyjne oraz organizacja molekularna w cienkich warstwach ciekłych kryształów o ujemnej anizotropii dielektrycznej

Ewa Chrzumnicka¹, J. Stachera¹
 email: ewa.chrzumnicka@put.poznan.pl

¹InstituT Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Politechnika Poznańska

Różnorodność zastosowań ciekłych kryształów wymaga dobrania licznych parametrów materiałowych dla uzyskania optymalnych właściwości stosowanego urządzenia. Obserwowany postęp w dziedzinie wyświetlaczy ciekłokrystalicznych powoduje nieustająco duże zainteresowanie nowymi związkami mezogennymi. Stosunkowo niedawno wprowadzono nowy typ wyświetlacza pracującego w modzie VA (Vertical Alignment mode). Tego typu wyświetlacze wymagają obecności ciekłych kryształów o ujemnej anizotropii dielektrycznej, dużej stabilności chemicznej, posiadających szeroki zakres mezofazy. Przedmiotem badań były nowo zsyntezowane ciekłe kryształy charakteryzujące się podstawnikami fluorowymi w pozycji bocznej względem długiej osi molekuly: terfenyl alkilowy (3F2) oraz terfenyl cyjanowy (2F2). Właściwości optyczne i elektryczne wyświetlaczy ciekłokrystalicznych silnie zależą od orientacji molekularnej ciekłego kryształu, stąd dokładne określenie uporządkowania jest niezwykle ważne z punktu widzenia zastosowań. Informacje o dalekozasięgowym parametrze uporządkowania uzyskano na podstawie anizotropii absorpcji i emisji światła przez molekuly domieszki rozpuszczonej w ciekłym kryształcie (efekt „gościa-gospodarza”). Makroskopowa orientacja molekuly ciekłego kryształu zależy natomiast od właściwości fizycznych warstwy orientującej. Badane ciekłe kryształy scharakteryzowano także pod kątem tworzenia przez nich stabilnych i kompresowalnych warstw Langmuira.



Rys.1. a) Zmiana parametrów uporządkowania $\langle P_2 \rangle$ w zależności od temperatury i stężenia barwnika dla mieszaniny barwnik/3F2 wyznaczona na podstawie pomiarów anizotropii absorpcji i emisji światła, b) funkcja rozkładu molekularnego $f_4(\beta)$ dla mieszaniny barwnik/3F2.

Badania były finansowane z funduszy 06/65/DSPB/5181
 Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.

- [1] E. Chrzumnicka, A. Kobielski, M. Szybowicz and D. Bauman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, 54, 118-131
 [2] I. P. Kirsch, Fluorine in liquid crystal design for display applications, Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 29 – 36.

Skalowanie odpowiedzi dielektrycznej substancji ciekłokrystalicznych i szklotwórczych

Miroslaw Gałazka¹

email: miroslaw.galazka@ifj.edu.pl

¹Institut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Model Debye'a [1] opisuje relaksację dielektryczną dla nieoddziałujących dipoli lub dipoli znajdujących się w ośrodku rozrzedzonym (bądź niepolarnym), natomiast modele Cole-Cole [1], Cole-Davidson [1] czy Havriliak-Negami [1] opisują relaksację dla nieoddziałujących momentów dipolowych znajdujących się w ośrodku lepkiem. Bardzo istotne jest więc poszukiwanie modelu opisującego odpowiedź dielektryczną nienarzucającego jakichkolwiek warunków lub ograniczeń. Dlatego do opisu dynamiki molekularnej w funkcji częstości pola mierzącego dla różnych temperatur zostały zaproponowane równania skalujące odpowiedź dielektryczną [2-4]. Ograniczają się one jednak do skalowania tylko urojonej części przenikalności elektrycznej [2-4], natomiast model Nagela i współautorów [2,3] odnosi się przy tym jedynie do wybranych układów ze szczególnymi wartościami parametrów. W pracach [5-7] zaproponowane zostało równanie skalujące zarówno urojoną $\epsilon''(f)$ jak i rzeczywistą część przenikalności elektrycznej $\epsilon'(f) - \epsilon_\infty$. Straty przenikalności elektrycznej dla przechodzonych faz nieuporządkowanych najczęściej posiadają widma złożone z dwóch procesów relaksacyjnych, to jest procesu głównego (nazywanego procesem α) po którym następuje proces, bądź następują procesy, drugorzędowe (nazywane rozdzielonym (z ang. *resolved relaxation*) albo nierozdzielonym (z ang. *unresolved relaxation*) procesem β) [8]. Z zaproponowanego skalowania odpowiedzi dielektrycznej dla przechodzonych faz nieuporządkowanych różnych materiałów szklotwórczych [9,10] wynika, że zarówno zachowania rozdzielonego procesu β , jak i nierozdzielonego procesu β (nazywanego procesem ze skrzydłem nadmiarowym, z ang. *excess wing*) ściśle zależą od parametrów procesu głównego. Prowadzi to do konkluzji, że procesy główny i drugorzędowy (albo drugorzędowe) nie są procesami niezależnymi.

Podziękowania: Praca częściowo współfinansowana w ramach projektów:

Studies of phase polymorphism and dynamics in selected soft materials współpracy bilateralnej PAN-CNR 2014-2016 oraz *Multidisciplinary studies of structural and dynamic properties of glass-forming compounds* współpracy bilateralnej PAN-CNR 2017-2019.

- [1] F. Kremer, A. Söchnhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
- [2] N. Menon, S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* 1995, **74**, 1230-1233.
- [3] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, *Phys. Rev. Lett.* 1990, **65**, 1108-1111.
- [4] Z. Dendzik, M. Paluch, Z. Gburski, J. Ziolo, *J. Phys.: Condens. Matt.* 1997, **9**, L339-L346.
- [5] M. Gałazka, E. Juszyńska-Gałazka, N. Osiecka, M. Massalska-Arodz, A. Bąk, *J. Appl. Phys.* 2015, **118**, 064101:1-6.
- [6] M. Gałazka, E. Juszyńska-Gałazka, N. Osiecka, A. Bąk, *Phase Transitions* 2016, **89**, 341-348.
- [7] M. Gałazka, *Phase Transitions* 2018, **91**, 231-238.
- [8] T. Blochowicz, Ch. Tschirwitz, St. Benkhof, E. A. Rossler, *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 7544-7555.

Badania dielektryczne ciekłokrystalicznych sieci epoksydowych i ich kompozytów

Magdalena Włodarska¹, Grzegorz W. Bąk¹, Beata Mossety-Leszczak², Maciej Kisiel²
email: magdaw@p.lodz.pl

¹ Politechnika Łódzka Instytut Fizyki, ul Wólczańska 219, 90-924 Łódź

² Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Ciekłokrystaliczne monomery epoksydowe stosuje się do tworzenia sztywnych lub elastycznych sieci epoksydowych o uporządkowaniu molekularnym podobnym do materiałów ciekłokrystalicznych (LCEN). LCEN wykorzystuje się również jako matryce do tworzenia zaawansowanych kompozytów. Duża łatwość wprowadzania napełniaczy powoduje, że można w pewnym stopniu modyfikować wybrane właściwości nie wpływając na inne, np. bez zmiany uporządkowania struktury. Kluczowe dla uzyskania stabilnych materiałów są warunki sieciowania (temperatura, czas, wygrzewanie). Natomiast modyfikacje poszczególnych właściwości sieci epoksydowych uzyskuje się również na etapie sieciowania. I tak, zastosowanie dodatkowego pola magnetycznego w trakcie sieciowania wpływa na uporządkowanie molekuł w strukturze [1,2,3]. Natomiast wprowadzenie dodatkowych napełniaczy może zmodyfikować sztywność sieci, np. przesunąć temperaturę zeszklenia [4].

Przedstawione wyniki dotyczą dwóch monomerów, których segment centralny (mezogen) zawiera odpowiednio trzy lub cztery pierścienie aromatyczne. Jako środka sieciującego użyto 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM) oraz kwasu pimelinowego (KP). W charakterze napełniacza zastosowano nanopręty z difenylfosforanu glinu (NP) lub włókna grafitowe (SV2000) powstałe na bazie antracytu wygrzewanego w wysokich temperaturach [3,4]. Badania dielektryczne, oprócz wyznaczenia wartości i zmiany rzeczywistej wartości przenikalności elektrycznej umożliwiły także obserwację procesów relaksacyjnych α i β , które były widoczne we wszystkich badanych sieciach. Pozwoliło to na obserwację zarówno procesu sieciowania, jak i przejść fazowych (w tym wyznaczenia temperatury zeszklenia). Wykonane badania pokazały, że dla obu monomerów sieciowanie z wybranym kwasem prowadzi do powstania elastomerów o niskiej temperaturze zeszklenia, natomiast użycie aminy powoduje powstanie sztywnych produktów o T_g powyżej 100°C. Natomiast modyfikacja nanoprętami (NP) zarówno sztywnych, jak i elastycznych sieci epoksydowych na bazie drugiego monomeru spowodowała podwyższenie temperatury zeszklenia o kilkanaście stopni. Wyniki uzyskane z pomiarów dielektrycznych dotyczące temperatury zeszklenia są w dobrej zgodności z badaniami kalorymetrycznymi (DSC).

Dodatkowo w przypadku pierwszego monomeru z aminą DDM sieciowania dokonano w zewnętrznym polu magnetycznym, bez i z użyciem napełniacza SV2000 [2,3]. Sieciowanie tej mieszaniny w zewnętrznym polu magnetycznym powoduje powstanie materiałów uporządkowanych zależnie od kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Badania dielektryczne dla tych materiałów pokazały również niewielką anizotropię zarówno przenikalności elektrycznej, jak i przewodnictwa [2,3]. Natomiast wprowadzenie dodatkowego napełniacza w produktach bez wymuszonej orientacji nie zmieniło znacząco właściwości powstałej sieci.

[1] B. Mossety-Leszczak, M. Włodarska, *Polymer Composites* 2017, **38** (2), 277-286

[2] M. Włodarska, B. Mossety-Leszczak, G.W. Bąk, M. Kisiel, M. Dłużniewski, L. Okrasa, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2018, **194**, 102-110

[3] B. Mossety-Leszczak, M. Kisiel, P. Szałański, M. Włodarska, U. Szeluga, S. Pusz, *Polymer Composites* (online 2018)

[4] B. Mossety-Leszczak, H. Galina, M. Włodarska, M. Kowalik, K. Łokaj, Z. Florjańczyk, *Polimery* 2009, **54** (10), 719-726

Lokalna i kolektywna dynamika molekularna w hybrydowych układach ciekłokrystalicznych

Magdalena Knapkiewicz¹, Michał Bielejewski¹, Adam Rachocki¹
email: radam@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Unikatowe właściwości fizyczne ciekłych kryształów, wynikające głównie z możliwości ich modyfikowania, czy sterowania za pomocą zewnętrznych bodźców (np. polem elektrycznym, czy temperaturą), pozwoliły wykorzystać te fascynujące substancje w wielu dziedzinach techniki. Dziś powszechnie stosowane są nie tylko w płaskich wyświetlaczach we wszechobecnych smartfonach, tabletach, laptopach, ultrabookach, monitorach, czy telewizorach, ale znalazły również zastosowanie w specjalistycznych urządzeniach optoelektronicznych. Ponadto, podejmowane są próby ich wykorzystania przy konstruowaniu sztucznych mięśni, wszczepialnych soczewek, tworzenia hologramów, czy ogniw słonecznych. Pewna szczególna odmiana ciekłych kryształów wchodzi nawet w skład układów biologicznych (np. błon komórkowych). Co więcej, swoistą samoorganizację tego typu ciekłych kryształów wykorzystuje się do porządkowania innych układów, w tym nanocząstek metalicznych, w celu tworzenia hybryd organiczno-nieorganicznych o specjalistycznym przeznaczeniu. Ten ostatni z wymienionych przykładów modyfikacji ciekłych kryształów wpisuje się w silnie rozwijający się nurt badawczy obejmujący projektowanie, syntezę oraz określanie właściwości fizykochemicznych nowych materiałów hybrydowych, w których jeden z komponentów stanowi układ ciekłokrystaliczny.

W obszarze naszego zainteresowania znalazły się złożone układy typu polimer-ciekły kryształ, które otrzymujemy na drodze wprowadzania do otoczenia molekuł ciekłego kryształu (cząsteczek gospodarza) związków o małej masie cząsteczkowej (prekursora polimeru). Końcowym etapem jest zastosowanie metody fotopolimeryzacji *in situ* do wytworzenia w otoczeniu cząsteczek gospodarza struktur polimerowych (makrocząsteczek gościa). Dzięki takiemu podejściu jesteśmy w stanie w istotny sposób wpływać i modyfikować właściwości fizyczne pierwotnych układów ciekłokrystalicznych [1].

W prowadzonych badaniach niezwykle interesującym jest dla nas zagadanie, w jaki sposób obecność monomeru oraz wytworzona sieć polimerowa wpływają na dynamikę molekuł ciekłego kryształu i tym samym na zmianę ich samoorganizacji, a w efekcie na właściwości fizyczne otrzymanego materiału hybrydowego. Wykorzystując komplementarne podejścia doświadczalne możliwe jest uzyskanie wiele cennych informacji w tym zakresie. Do jednej z bardziej unikatowych technik eksperymentalnych, którą stosujemy do identyfikacji złożonej **dynamiki ruchów molekularnych w różnych fazach ciekłokrystalicznych jest relaksometria magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)**, ze szczególnym uwzględnieniem techniki **fast-field cycling (FFC) NMR**. Lokalny i jednocześnie selektywny charakter tej metody pozwala na uzyskanie kompleksowych informacji zarówno o rodzaju indywidualnych, jak i kolektywnych ruchów molekuł ciekłokrystalicznych. Analiza danych doświadczalnych otrzymanych w różnych fazach ciekłokrystalicznych pozwala m.in. na wyznaczenie **czynników strukturalnych, molekularnych czasów korelacji/relaksacji, stałych samodyfuzji, czy charakterystycznych częstotliwości odcięcia**. Dzięki znajomości wymienionych parametrów fizycznych możemy wnioskować o skali czasowej oraz charakterze złożonych procesów dynamicznych obserwowanych w różnych fazach ciekłokrystalicznych.

[1] M. Knapkiewicz, M. Sądej, W. Kuczyński, A. Rachocki, *Phys Rev E* **96**, 052702 (2017)

M. Knapkiewicz składa podziękowanie dla COST Action CA15209 za wsparcie finansowe w ramach grantu STSM

Dynamika fal spinowych w niskowymiarowych układach magnetycznych: od pojedynczych spinów do cząstek mikromagnetycznych

Piotr Zieliński^{1,2}, Dominika Kuźma¹, Paweł Sobieszczyk¹
email: piotr.zielinski@ifj.edu.pl

¹Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

²Instytut Fizyki Politechniki Krakowskiej, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków

Współczesna synteza chemiczna oraz nanotechnologia pozwala wytwarzać układy o coraz lepiej kontrolowanych własnościach magnetycznych. Z jednej strony odpowiednie połączenia jonów magnetycznych wiązaniami chemicznymi prowadzi do utworzenia magnetyków jednomolekularnych, czyli magnetyków zerowymiarowych (0D) lub do struktur jedno- i dwuwymiarowych [1]. W odpowiednio niskich temperaturach występują tam różne rodzaje uporządkowania magnetycznego: ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne, ferrimagnetyczne, oraz nachylone, wykazujące spontaniczne namagnesowanie w pewnych kierunkach i antyferromagnetyczne w innych. Z drugiej strony możliwe jest wytwarzanie nanocząstek materiałów ferromagnetycznych w taki sposób by naśladowały zachowanie pojedynczych spinów [2,3]. Takie układy nazywane są mikrospinowymi. Są one szczególnie interesujące dla przekazywania sygnałów w zakresie gigahercowym [4] oraz dla przyszłych zastosowań w pamięciach magnetycznych oraz w spintronice.

W obecnym wykładzie zostanie przedstawione bogactwo konfiguracji układów złożonych z możliwie niewielu spinów, będących modelem dla zespołów mikrospinów. Okazuje się, że nawet łańcuch par spinów oddziałujących za pośrednictwem sił wymiany tylko wewnątrz pary - a poza tym poprzez zwykłe oddziaływanie dipolowe - może występować w zadziwiającej liczbie konfiguracji w zależności od wzajemnej odległości, zewnętrznego pola magnetycznego, anizotropii magnetycznej i stosunku nateżenia oddziaływań dipolowych i wymiennych. Przejścia pomiędzy tymi konfiguracjami mogą mieć charakter nieciągły (I rodzaju) lub ciągły (II rodzaju, spontaniczne łamanie symetrii). W tym ostatnim przypadku występują „miękkie” wzbudzenia magnonowe po obydwu stronach przejścia, podczas gdy przejścia nieciągłe charakteryzują się histerezą, z „miękkimi” magnonami na krańcach.

Otrzymane wyniki ukazują podstawowe mechanizmy zmian konfiguracji dla rzeczywistych mikrospinów [5] oraz dla zachowania fal na granicach ośrodków [6].

[1] K. S. Pedersen, A. Vindigni, R. Sessoli, C. Coulon, and R. Clérac, Single-Chain Magnets, [in] Barbara Sieklucka, Dawid Pinkowicz (eds), *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, 2016, p. 131-160

[2] C. Abert, *Discrete Mathematical Concepts in Micromagnetic Computations*. PhD thesis, University of Hamburg, 2013

[3] H. Kronmüller, M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids* (Cambridge Studies in Magnetism), Cambridge University Press, 2009.

[4] S.-K. Kim, K.-S. Lee, and D.-S. Han, *Applied Physics Letters*, 2009, **95**, 082507.

[5] D. Kuźma i in. Stabilność ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych konfiguracji w poprzecznie namagnesowanych łańcuchach cząstek mikromagnetycznych, obecna konferencja

[6] P. Sobieszczyk i in. Całkowita transmisja fal sprężystych na granicy ośrodków sprężystych w pełnym zakresie ilorazu Poissona, obecna konferencja

Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy w układach hybrydowych zbudowanych z nanokryształów CuFeS₂ i organicznych ligandów półprzewodnikowych

Piotr Bujak¹, Grzegorz Gąbka¹, Kamil Kotwica¹, Zbigniew Wróbel²,
Małgorzata Zagórska¹, Adam Pron¹
email: [piotr**u**bujakchem@poczta.onet.pl](mailto:piotrubujakchem@poczta.onet.pl)

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

²Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (LSPR) typowy dla koloidalnych nanocząstek metali występuje również dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. W pierwszej fazie prowadzonych badań zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy stwierdzono dla nanokryształów chalcogenków miedzi, Cu_{2-x}S, Cu_{2-x}Se, Cu_{2-x}Te dla których na widmie absorpcyjnym pik plazmonowy występuje w zakresie bliskiej podczerwieni od 1200 do 1400 nm [1]. W 2016 i 2017 roku pojawiło się szereg prac dotyczących koloidalnych nanokryształów CuFeS₂ dla których zaobserwowano występowanie piku plazmonowego w zakresie widzialnym widma (~500 nm), obszaru charakterystycznego dla nanocząstek metali. Wpisując się w badania prowadzone w tym zakresie opracowaliśmy dwie metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów CuFeS₂ pozwalające na kontrole struktury, składu, kształtu i rozmiaru nanocząstek [2,3]. Dla otrzymanych próbek zaobserwowaliśmy wpływ składu nanokryształów Cu-Fe-S na położenie piku plazmonowego [3]. Obecnie prowadzimy badania dotyczące zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego w nanokryształach Cu-Fe-S dla których modyfikujemy powierzchnie poprzez wymianę ligandów pierwotnych na szereg organicznych ligandów ze szczególnym uwzględnieniem organicznych ligandów półprzewodnikowych.

Podziękowania

Badania finansowane w ramach projektu OPUS nr 2015/17/B/ST5/00179 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

[1] A. Comin, L. Manna, *Chemical Society Reviews* 2014, **43**, 3957-3975.

[2] G. Gabka, P. Bujak, J. Żukrowski, D. Zabost, K. Kotwica, K. Malinowska, A. Ostrowski, I. Wielgus, W. Lisowski, J. W. Sobczak, M. Przybylski, A. Pron, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, **18**, 15091-15101.

[3] G. Gabka, P. Bujak, A. Ostrowski, W. Tomaszewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, *Inorganic Chemistry* 2016, **55**, 6660-6669.

Wpływ różnorodnych czynników na objętościowe przejście fazowe w termoczulych żelach polimerowych

Marcin Kozanecki¹, Magdalena N. Olejniczak¹, Krzysztof Piechocki¹
email: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924

Czule na bodźce hydrożele polimerowe stanowią obecnie jedną z najszybciej rozwijających się klas materiałów wielkocząsteczkowych. Szczególne zainteresowanie budzą żele wykazujące tzw. objętościowe przejście fazowe (*ang. volume phase transition - VPT*). Ich unikalne własności polegające na gwałtownej zmianie objętości, i tym samym właściwości fizykochemicznych, w wąskim zakresie zmian określonego bodźca pozwalają na ich zastosowanie jako mikro-zaworów i mikro-siłowników, nośników substancji bioaktywnych (nawozów, leków), odwracalnych układów do usuwania związków organicznych i soli jonowych z wody, a nawet produktów o rekonfigurowalnym kształcie [1-2]. Wymienione aplikacje wskazują na możliwości aplikacyjne żeli czulych na bodźce w medycynie, farmacji, mikro-mechanice i mikro-fluidyce a także technologiach oczyszczania wody.

Bodźce zdolne wywołać VPT klasyfikuje się najczęściej jako fizyczne (temperatura, pole elektryczne lub magnetyczne), chemiczne (siła jonowa, pH, obecność określonych substancji np. morfiny, glukozy itp.) oraz biologiczne (przeciwciała, enzymy). Czulość na dany bodziec zależy przede wszystkim od struktury chemicznej sieci polimerowej, która definiuje jaki typ oddziaływań międzycząsteczkowych dominuje w układzie [3]. Objętościowe przejście fazowe w hydrożelach jest wynikiem zaburzenia metastabilnej równowagi pomiędzy oddziaływaniami woda-polimer, woda-woda i polimer-polimer. Z tego względu na VPT silnie wpływają czynniki modyfikujące te oddziaływania.

W niniejszej pracy omówiony zostanie wpływ architektury sieci, obecności substancji bioaktywnych (wybranych leków z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych) oraz gęstości sieci polimerowej na temperaturę i dynamikę VPT wybranych hydrożeli termoczulych [4-5].

[1] E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C. G. Palivan, W. Meier, *Biointerphases* **2012**, 7, 9.

[2] D. Han, Z. Lu, S. A. Chester, H. Lee, *Scientific Reports* 2018, **8**, 1963.

[3] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.* 1993, **109**, 1–62.

[4] M. N. Olejniczak, K. Piechocki, M. Kozanecki, K. Koynov, A. Adamus, R. A. Wach, *J. Mater. Chem. B* 2016, **4**, 1528–1534.

[5] M. N. Olejniczak, M. Kozanecki, J. Saramak, M. Matusiak, S. Kadlubowski, K. Matyjaszewski, *J. Raman Spectr.* (2017), **48**, 465–473.

Całkowita transmisja fal sprężystych na granicy ośrodków sprężystych w pełnym zakresie ilorazu Poissona

Paweł Sobieszczyk¹, Dominika Kuźma¹, Piotr Zieliński^{1,2}
email: pawel.sobieszczyk@ifj.edu.pl

¹Institut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN, ul. Radzikowskiego 152 Kraków

²Institut Fizyki Politechniki Krakowskiej, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków

Niedopasowanie impedancji charakterystycznej dla fal w ośrodkach sprężystych objawia się w ten sposób, że padająca fala o określonej polaryzacji wywołuje na ogół trzy fale odbite oraz trzy przechodzące o różnych polaryzacjach i prędkościach fazowych. Zjawisko to znane jest jako “konwersja modów”. Niekiedy wśród fal odbitych brakuje fali o polaryzacji fali padającej. Mówimy wtedy o “całkowitej konwersji modów” ponieważ wszystkie odchodzące fale propagują się z innymi prędkościami niż fala padająca [1, 2], efekt ten jest znany na granicy ośrodka sprężystego. Odwrotnie, jeśli odbija się wyłącznie fala tego samego typu co padająca, mówimy o “braku konwersji”. Oba powyższe zjawiska mogą występować razem dla danego kąta padania oraz dla określonych parametrów sprężystych ośrodków i wówczas nie ma żadnych fal odbitych, dlatego nazwaliśmy to zjawisko “całkowitą transmisją modów”. Odkrycie materiałów z ujemnym współczynnikiem Poisson’a, tj. auksetyków [3] zwiększa zakres parametrów materiałowych sprzyjających temu zjawisku. W referacie zostaną zaprezentowane warunki występowania całkowitej konwersji, braku konwersji i całkowitej transmisji na granicy dwóch ośrodków sprężystych izotropowych w pełnym zakresie ilorazu Poissona $-1 < \nu < \frac{1}{2}$. Przedstawione zostaną także zakresy występowania całkowitej transmisji w relacji do występowania fal Stoneleya [4], tj. fal zlokalizowanych w pobliżu granicy ośrodków.

[1] J. Miklowitz, The Theory of Elastic Waves and Waveguides, (North-Holland Series in Applied Mathematics and Mechanics) (North Holland, 2012) Chap. 3.

[2] P. Sobieszczyk, M. Gałązka, D. Trzupek, and P. Zieliński, Phys. Status Solidi B 252, 1605 (2015).

[3] R. Lakes, Science 235, 1038 (1987).

[4] R. Stoneley. Elastic waves at the surface of separation of two solids. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 106(738):416–428, 1924.

CZWARTEK 06.09.2018

Nieliniowe efekty optyczne: od kryształów jonowych poprzez kryształy molekularne do polimerów koordynacyjnych

Marek Samoć¹

email: marek.samoc@pwr.edu.pl

¹Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Pomimo iż elektrooptyczne efekty Pockelsa i Kerra znane były długo przed wynalezieniem laserów, za początek optyki nieliniowej uważa się zwykle obserwację generacji drugiej harmonicznej w kryształach kwarcu dokonaną przez Frankena^[1] w 1961. Szybko okazało się, że oprócz kryształów jonowych, interesującymi materiałami wykazującymi nieliniowe efekty optyczne są też kryształy molekularne. Moje pierwsze prace dotyczące drugorzędowych efektów nieliniowych (efekt Pockelsa)^[2] i efektów trzeciorzędowych (absorpcja dwufotonowa)^[3] dotyczyły właśnie takich kryształów. Pod koniec lat 80-tych można jednak było odnotować coraz większe zainteresowanie badaczy materiałami polimerowymi, szklami, np. otrzymywanymi techniką zol-żel, a także specjalnie konstruowanymi barwnikami o zoptymalizowanych hiperpolarizowalnościach drugiego i trzeciego rzędu. Moje badania, prowadzone początkowo na Uniwersytecie w Buffalo, a później na Australijskim Uniwersytecie Narodowym dotyczyły właśnie tych klas materiałów (np. ^[4]), jednak później skoncentrowały się przede wszystkim na połączeniach metaloorganicznych (np. ^[5]) wykazujących m.in. możliwość sterowania nieliniowością przy pomocy bodźców zewnętrznych.

Od 2009 roku, na Politechnice Wrocławskiej, kontynuujemy badania nowych materiałów dla zastosowań w optyce nieliniowej, najwięcej uwagi poświęcając rozmaite nanoukładowi, od prostych nanocząstek^[6] do skomplikowanych teranostycznych nanonośników leków^[7]. W ostatnich latach stwierdziliśmy jednak, że bardzo interesujące mogą być również efekty nieliniowe w układach wykazujących agregację, np. agregatach białkowych^[8], układach wykazujących efekt AIE (aggregation induced emission)^[9] oraz polimerach koordynacyjnych^[10].

[1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Physical Review Letters* 1961, **7**, 118.

[2] A. Samoć, M. Samoć, J. Fuenfschilling, I. Zschokke-Graenacher, *Chemical Physics Letters* 1985, **114**, 423.

[3] M. Samoć, A. Samoć, D. F. Williams, *Journal of Chemical Physics* 1982, **76**, 3768.

[4] a) Y. Pang, M. Samoć, P. N. Prasad, *Journal of Chemical Physics* 1991, **94**, 5282; b) M. Samoć, A. Samoć, B. Luther-Davies, J. Swiatkiewicz, C. Q. Jin, J. W. White, *Optics Letters* 1995, **20**, 2478.

[5] M. P. Cifuentes, C. E. Powell, M. G. Humphrey, G. A. Heath, M. Samoć, B. Luther-Davies, *Journal of Physical Chemistry A* 2001, **105**, 9625.

[6] J. Olesiak-Banska, M. Gordel, R. Kolkowski, K. Matczyszyn, M. Samoć, *Journal of Physical Chemistry C* 2012, **116**, 13731.

[7] U. Bazylińska, S. Drozdek, M. Nyk, J. Kulbacka, M. Samoć, K. A. Wilk, *Langmuir* 2014, **30**, 14931.

[8] P. Hanczyc, M. Samoć, B. Norden, *Nature Photonics* 2013, **7**, 969.

[9] A. Justyniarski, J. K. Zareba, P. Hanczyc, P. Fita, M. Choluj, R. Zalesny, M. Samoć, *Journal of Materials Chemistry C* 2018. doi: 10.1039/C7TC05509A

[10] a) R. Medishetty, J. K. Zareba, D. Mayer, M. Samoć, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* 2017, **46**, 4976; b) J. K. Zareba, J. Janczak, M. Samoć, M. Nyk, *Dalton Trans.* 2017, **46**, 9349.

Nieliniowe efekty optyczne samoorganizujących się nanostruktur wybranych kompleksów ftalocyjaniny

Anna Zawadzka¹, Przemysław Płóciennik¹, Asli Karakaş², Bouchta Sahraoui³
email: azawa@fizyka.umk.pl

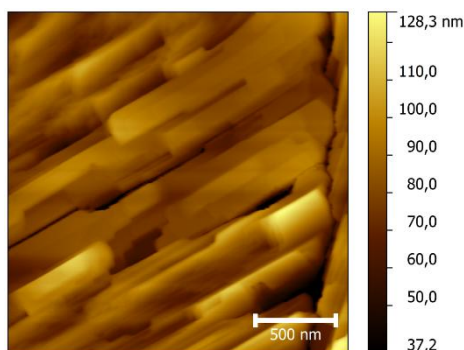
¹Katedra Automatyki i Systemów Pomiarowych WFAiIS, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

²Faculty of Sciences, Selçuk University, Kampüs-Konya, 42049 Konya, Turcja

³LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou,
2 Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, Francja

Zjawisko samoorganizacji znane jest od dawna w fizyce, chemii czy biologii [1-3]. Jest rodzajem procesu, w którym rozproszone wcześniej elementy złożonego układu ulegają spontanicznemu uporządkowaniu. Spontaniczne tworzenie się takich zorganizowanych struktur przestrzennych następuje tylko i wyłącznie pod wpływem oddziaływań zachodzących pomiędzy elementami układu lub między układem i jego otoczeniem. Aby nastąpiła samorzutna samoorganizacja muszą być spełnione pewne wstępne warunki: komponenty układu muszą zebrać się w odpowiednim miejscu i uzyskać pewną koncentrację, tak, aby spontaniczne kontakty między nimi były ułatwione i możliwe. Zorganizowane struktury wykazują zwykle nowe właściwości, które nie są właściwościami ich części, ani nie są prostą ich sumą. Nowe właściwości układu pojawiają się jako wynik interakcji części składowych i nie można ich przewidzieć, ponieważ powstają w miarę tworzenia się uporządkowanego układu.

W inżynierii materiałowej proces samoorganizacji jest jedną z niewielu praktycznych strategii pozwalających na tworzenie układów o nanostrukturalnym charakterze. Wśród materiałów, które takie struktury mogą tworzyć, znajdują się złożone kompleksy organiczne z metalami, takie jak kompleksy ftalocyjaniny z metalami lub chlorkami metali. Tworzą one interesujące cienkie warstwy i nanostruktury a proces samoorganizacji można wymusić poddając je odpowiednim procesom termicznym w wystarczająco długim czasie i odpowiedniej temperaturze.



Obraz AFM nanostrukturalnej warstwy ftalocyjaniny miedzi.

Do wykonania samoorganizujących się nanostruktur wykorzystana została technika fizycznego osadzania z fazy gazowej. Analiza powstających struktur wykonana została przy użyciu mikroskopii sił atomowych. Nieliniowe właściwości optyczne zbadane zostały przy wykorzystaniu technik generowania wyższych harmonicznych (SHG oraz THG). Na podstawie widm eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych opartych

o teorię funkcjonau gęstości oszacowano nieliniową podatność optyczną drugiego i trzeciego rzędu. Uzyskane wartości wykazały, że manipulowanie strukturą wewnętrzną prowadzi do tworzenia nanostruktur o znacząco większej nieliniowej podatności optycznej drugiego i trzeciego rzędu niż dla kryształów objętościowych. Wśród nieliniowych efektów optycznych w samoorganizujących się cienkich nanostrukturalnych warstwach tych materiałów zaobserwowano również niezwykle ciekawe efekty polaryzacyjne silnie związane z morfologią układu [4-7].

- [1] G.Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems: From dissipative structures to order through fluctuations*. Wiley, New York 1977.
- [2] J.-M. Lehn, *Towards complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization*, Proc. Natl. Acad. Sci. 2002, **99**, 4763-4768.
- [3] E. Karsenti, *Self-organization in cell biology: a brief history*, "Nature Review/Molecular Cell Biology 2008, **9**, 255-262.
- [4] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, M. Pranaitis, S. Dabos-Seignon, B. Sahraoui, *Thin Solid Films*, 2013, **545**, 429-437.
- [5] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, A. Korcala, A.K. Arof, B. Sahraoui, *Dyes Pigm.*, 2014, **101**, 212-220.
- [6] A. Zawadzka, A. Karakas, P. Płóciennik, J. Szatkowski, Z. Łukasiak, A. Kapceoglu, Y. Ceylan, B. Sahraoui, *Dyes Pigm.*, 2015, **112**, 116-126.
- [7] A. Zawadzka, K. Waszkowska, A. Karakas, P. Płóciennik, A. Korcala, K. Wiśniewski, M. Karakaya, B. Sahraoui, *Dyes Pigm.*, 2018, **157**, 151-162.

Koloidalne Kryształy Fononiczne

Bartłomiej Graczykowski^{1,2}, Yu Cang¹, George Fytas¹
email: haic@edu.pl

¹Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55218 Mainz, Niemcy

²Centrum NanoBioMedyczne UAM, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Polska

Kryształy fononiczne (ang. *Phononic Crystals*, PnCs) to nowy rodzaj syntetycznych materiałów, które dają kontrolę nad propagacją fal akustycznych – fononów. Jest to możliwe w szerokim zakresie częstotliwości: począwszy od infradźwięków poprzez zakres słyszalny aż do drgań będących transportem ciepła [1-4]. Budowa kryształów fononicznych jest wzorowa na atomowej strukturze krystalicznej. Periodyczna zmiana właściwości mechanicznych kryształów fononicznych w połączeniu z falową naturą dźwięku prowadzi m.in. do zmiany prędkości dźwięku oraz powstawania akustycznych pasm wzbronionych. Właściwości te są skalowalne, co w przypadku hiperdźwięków (GHz) wymaga periodu w zakresie setek nanometrów. Masowa i tania produkcja takich materiałów jest możliwa dzięki naturalnej zdolności materii skondensowanej do samoorganizacji. Doskonałym przykładem są tutaj kryształy koloidalne utworzone z zawieszin nanocząstek polimerowych [5].

Przedstawimy wyniki badań spektroskopii Brillouina dla dwu- oraz trójwymiarowych kryształów fononicznych/koloidalnych. Pokażemy w jaki sposób dyspersja hiperdźwięków, tj. propagacja GHz fal akustycznych w zależności od długości fali może być modyfikowana przez geometrię i właściwości elastyczne. W dalszej części, zaprezentujemy możliwości spektroskopii Brillouina w bezkontaktowym badaniu adhezji między cząsteczkami a także efektów powierzchniowych wpływających na przejście szkliste w polimerach o zredukowanych do nanoskali [5].

[1] M. Maldovan, *Nature* 503, 209 (2013)

[2] M.R. Wagner, B. Graczykowski, J.R. Reparaz et al., *Nanoletters* 16(9), 5661–5668 (2016)

[3] B. Graczykowski, M. Sledzinska, F. Alzina et al., *Physical Review B* 91, 075414 (2015).

[4] B. Graczykowski, A. El Sachat, J.R. Reparaz et al. *Nat. Commun.* 8, 415 (2017).

[5] H. Kim, Y. Cang, E. Kang et al. *Nat. Commun.* (Accepted, 2018).

Chiralna miękka fotonika: fotoindukowana inwersja helisy w sferycznych mikrorezonatorach optycznych chiralnego nematyka

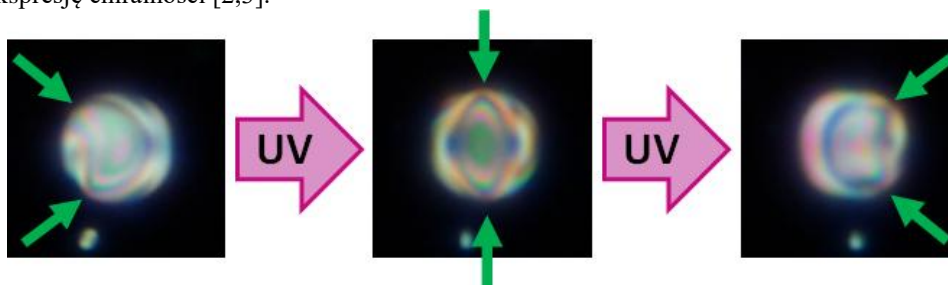
Piotr Ślęczkowski¹

email: piotr.sleczkowski@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Materiały ciekłokrystaliczne od kilku dekad pozostają obiektem niezwykle ciekawych badań, a ich fundamentalną cechą jest możliwość modulacji ich struktury przy pomocy bodźców zewnętrznych, takich jak np. temperatura czy pole elektryczne. Chiralne nematyki to podgrupa ciekłych kryształów charakteryzująca się helikalną strukturą oraz specyficznymi własnościami optycznymi, w tym jednowymiarową przerwą foniczną wzbronioną, która skutkuje selektywnym odbiciem światła spolaryzowanego kołowo o chiralności zgodnej z chiralnością helisy ciekłego kryształu. Możliwość kontrolowania skoku helisy oraz znaku jej skręcalności otwiera szerokie pole potencjalnych zastosowań chiralnych nematyków w obszarze fotoniki i optoelektroniki [1].

Badania ciekłych kryształów w nietrywialnych geometriach, jak np. krople czy bańki poszerzyły zakres wiedzy dotyczącej osobliwości strukturalnych (defektów topologicznych) w fazach ciekłokrystalicznych, ich przestrajalności czy wpływu czynników geometrycznych na ekspresję chiralności [2,3].



Rys. 1. Fotoindukowana inwersja helisy na przykładzie kropli o strukturze bipolarnej skręconej. Środkowy panel prezentuje stadium achiralne, w którym nadmiar enancjomeryczny jest równy zero. Zielone strzałki pokazują lokalizację defektów powierzchniowych w każdym ze stadiów.

W komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań mikrometrycznych dyspersji ciekłych kryształów domieszkowanych chirooptycznymi motorami molekularnymi, których chiralność przełączana może być za pomocą promieniowania UV [4]. W pierwszej części zaprezentowana zostanie możliwość optycznego sterowania skokiem helisy, co jest bardzo atrakcyjne z uwagi na fakt, że mikrodyspersje chiralnych nematyków są doskonałą platformą do wytwarzania laserów 3D z możliwością strojenia długości fali emisji [5]. W drugiej części zaprezentowana zostanie fotoindukowana inwersja helisy, która otwiera nową ścieżkę dla materiałów sensorycznych opartych na selektywności polaryzacji światła padającego [6].

[1] I. Musevic, *Liq. Cryst.* 2014, **41**, 418-429.

[2] T. Lopez-Leon, A. Fernandez-Nieves, *Colloid Polym. Sci.* 2011, **289**, 345-359.

[3] V. Tomar, S. I. Hernandez, N. L. Abbott, J. P. Hernandez-Ortiz, J. J. de Pablo, *Soft Matter* 2012, **8**, 8679-8689.

[4] A. Bosco, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 14615-14624.

[5] M. Humar, I. Musevic, *Opt. Express* 2010, **18**, 26995-27003.

[6] P. Ślęczkowski, Y. Zhou, S. Iamsaard, J. J. de Pablo, N. Katsonis, E. Lacaze, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2018, **115**, 4334-4339.

Organiczny tranzystor polowy jako czujnik promieniowania rentgenowskiego

Hanna Makowska¹, Wojciech Zajączkowski², Wojciech Pisula^{1,2},
Paul Blom², Tomasz Marszałek^{1,2}
email: marszalek@mpip-mainz.mpg.de

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Moguncja, Niemcy

Promieniowanie rentgenowskie jest szeroko wykorzystywane w naszym codziennym życiu w celu obrazowania wewnętrznej struktury obiektów, począwszy od jego zastosowań w medycynie (pozwalając m.in. na diagnostykę złamań kości i chorób płuc oraz do rentgenowskiej tomografii komputerowej) do podstawowej analizy komórek elementarnych (np: Rentgenowska dyfrakcja proszkowa). Promieniowanie X od lat wykorzystywane jest także w badaniach ułożenia cząsteczek i jego korelacji z transportem nośników ładunków w warstwach półprzewodnikowych. Zakłada się, że jest to metoda nieinwazyjna jednak wiele materiałów organicznych degraduje pod wpływem tego rodzaju promieniowania. Niektóre materiały są na tyle wrażliwe, że już niewielka dawka może je zniszczyć lub spowodować wszelkiego rodzaju zmiany w ich strukturze chemicznej oraz w ich właściwościach fizyko-chemicznych.[1] Najnowsze doniesienia literaturowe omawiają zastosowanie organicznych półprzewodników jako czujniki promieniowania rentgenowskiego, wykorzystując architekturę fotodiody lub tranzystora zbudowanego z monokryształów, nanodrutów lub z dodatkiem warstw związków nieorganicznych.[2, 3] Jednak czułość - zmiany prądowe, jakie obserwowane są podczas napromieniowania są na stosunkowo niskim poziomie (nanoampera) a ich budowa nie pozwala na ich aplikacyjne zastosowania.

Niniejsze badania przedstawiają wpływ promieniowania rentgenowskiego na użytkowe parametry pracy organicznych tranzystorów z efektem polowym (z ang. OFET). Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wykazano wpływ promieniowanie rentgenowskiego na najważniejsze elementy konstrukcyjne tranzystora: cienką warstwę półprzewodnika organicznego oraz nieorganiczną warstwę dielektryczną. Uzyskana odpowiedź prądowa wytworzonego czujnika jest trzy rzędy wyższa niż opisywana wartość w najnowszych doniesieniach literaturowych [4].

Badania realizowane były w ramach programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - projekt First TEAM/2017-3/26 "Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications".

[1] A. Neuhold, J. Novák, H. G. Flesch, A. Moser, T. Djuric, L. Grodd, S. Grigorian, U. Pietsch, R. Resel *Interactions with Materials and Atoms*, 2012, 284, 64-68.

[2] H. N. Raval, V. R. Rao, *IEEE Electron Device Letters*, 2010, 31, 1482-1484.

[3] S. Lai, P. Cosseddu, L. Basiricò, A. Ciavatti, B. Fraboni, A. Bonfiglio, *Adv. Electron. Mater.*, 2017, 4, 1600409

[4] L. Basiricò, A. Ciavatti, T. Cramer, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, B. Fraboni, *Nature Communications*, 2016, 7, 13063

O gęstości gazów w objętościach o wymiarach nanometrycznych

Lucyna Firlej¹, Bogdan Kuchta^{2,3},
email: lucyna.firlej@umontpellier.fr

¹Laboratoire Charles Coulomb, University of Montpellier, Montpellier, France

²Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, 50-370 Wrocław, Poland

³Aix Marseille University, CNRS, MADIREL (UMR 7246), 13397 Marseille, France

W odróżnieniu od obiektów makroskopowych, własności układów o rozmiarach nanometrycznych silnie zależą od ich wielkości i kształtu. Wynika to z faktu, iż większość atomów nanoobjektów znajduje się na ich powierzchni, i ich energia kohezji jest mniejsza niż atomów wewnątrz układu.

Pokażemy, że gęstość gazu zamkniętego w objętości (w porze) o rozmiarach nanometrycznych, ograniczonej nieoddziaływującymi ścianami jest niejednorodna, i mniejsza (średnio) niż gęstość gazu w skali makroskopowej. Niejednorodność rozkładu gęstości maleje gdy rozmiary układu rosną, i jest zanedbywalna dla obiektów o rozmiarach powyżej 5 nm. Z drugiej strony, gdy rozmiary poru maleją, gęstość gazu zbliża się do wartości gęstości gazu doskonałego. Efekt ten należy odróżnić od niejednorodności gęstości gazów zaadsorbowanych w nanoporach, spowodowanej różnicą siły oddziaływania gaz-gaz i gaz-adsorbent, która zmienia się wraz z odległością od adsorbenta.

Wynik ten ma fundamentalne znaczenie w opisie ilościowym zjawisk adsorpcji, i poprawnym oszacowaniu adsorpcji całkowitej i nadmiarowej w nanoporach. Obie wielkości są obliczane zakładając stałą i jednorodną gęstość gazu w danych warunkach termodynamicznych (p,T), wyznaczoną dla obiektów makroskopowych.

Ponadto objętość zajmowana przez gaz w nanoporach nie jest prosta i jednoznaczna do zdefiniowania. Tymczasem obie wielkości: objętość poru i gęstość gazu jaki można pomieścić (bez adsorpcji) w nanoporze są wielkościami niezbędnymi dla poprawnej ilościowej interpretacji eksperymentalnych izoterm adsorpcji. Przeanalizujemy ten aspekt na przykładzie sześciu gazów: badanych intensywnie nośników energii H₂ i CH₄, używanych do charakteryzacji materiałów porowatych N₂, Ar i Kr, oraz CO₂, podstawowego gazu cieplarnianego.

Praca wykonana w ramach grantu *French National Research Agency ANR*,
grant HYSTOR no. ANR-14-CE05-0009.

Donorowo-akceptorowe półprzewodniki organiczne: synteza, właściwości i zastosowanie

Piotr Bujak¹, Kamil Kotwica¹, Renata Rybakiewicz², Monika Góra³, Martyna Charyton¹,
Roman Gańczarczyk¹, Łukasz Skórka¹, Małgorzata Zagórska¹, Adam Pron¹
email: zagorska@ch.pw.edu.pl

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,

²Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet im. Stefana Wyszyńskiego,
Woycieckiego 1/3, 01-938 Warszawa

³Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Półprzewodniki organiczne cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość ich zastosowania w różnych dziedzinach elektroniki i optoelektroniki. Na szczególną uwagę zasługują półprzewodnikowe związki donorowo – akceptorowe (D-A), zarówno mało- jak i wielkocząsteczkowe, ze względu na możliwość kontrolowania ich właściwości elektrochemicznych, optycznych i transportowych poprzez odpowiednie zaprojektowanie wchodzących w ich skład ugrupowań typu D i A. [1].

Przedmiotem prezentacji będą następujące grupy związków:

1. bisimidy arylenowe podstawione w rdzeniu ugrupowaniami donorowymi [2]-[4];
2. pochodne diketopirolopirolo podstawione oligotiofenami [5];
3. pochodne karbazolu połączone z grupami akceptorowymi o różnej mocy;
4. nieliniowe pochodne azaacenów[6]-[9].

Omówione zostaną właściwości elektrochemiczne i spektroskopowe tych związków wraz z przykładami ich zastosowań jako materiałów aktywnych w organicznych tranzystorach polowych (OFET) i organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED).

*Przedstawione badania zrealizowano częściowo w ramach projektu nr 2015/17/B/ST5/00179,
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.*

[1] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8895-8999.

[2] A. Pron, R.R. Reghu, R. Rybakiewicz, H. Cybulski, D. Djurado, J.V. Grazulevicius, M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, and J.-M. Verilhac, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 15008-15017.

[3] S. Pluczyk, P. Zassowski, R. Rybakiewicz, R. Wielgosz, M. Zagorska, M. Lapkowski, A. Pron, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 7401-7412.

[4] R. Rybakiewicz, E.D. Glowacki, L. Skórka, S. Pluczyk, P. Zassowski, D.H. Apaydin, M. Lapkowski, M. Zagorska, A. Pron, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2839 -2851.

[5] G. Wiosna-Salyga, M. Gora, M. Zagorska, P. Toman, B. Luszczynska, J. Pflieger, I. Glowacki, J. Ulanski, J. Mieczkowski, A. Pron, *RSC Adv.* 2015, **5**, 59616-59629.

[6] K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, M. Materna, L. Skórka, P. A. Gunka, R. Nowakowski, B. Golec, B. Luszczynska, M. Zagorska, A. Pron, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11543-11546.

[7] K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10700-10708.

[8] K. Kotwica, P. Bujak, P. Data, W. Krzywiec, D. Wamil, P.A. Gunka, L. Skórka, T. Jaroch, R. Nowakowski, A. Pron, A. Monkman, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7978-7986.

[9] K. Kotwica, P. Bujak L. Skórka T. Jaroch R. Nowakowski, *Synth. Met.*, 2017, **232**, 117-122.

Oddziaływanie spinowe w dimerach aryloaminowych

Irena Kulszewicz-Bajer¹, Vincent Maurel², Łukasz Skórka¹, Jean-Marie Mouesca²
email: ikulsz@ch.pw.edu.pl

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska

²Komisariat ds. Energii Atomowej, SCIB, UMR-E 3 CEA, Grenoble, F-38054, Francja

Coraz powszechniejsze zastosowanie półprzewodników organicznych w elektronice skłania do poszukiwania materiałów organicznych wykazujących uporządkowanie spinowe, które mogłyby być wykorzystane w spintronice. Wśród różnych klas związków organicznych charakteryzujących się oddziaływaniem spinowym na szczególną uwagę zasługują aryloaminy, tworzące stabilne kationorodniki, będące źródłem spinów elektronowych. Spiny te mogą oddziaływać ferromagnetycznie poprzez jednostki sprzęgające takie jak 1,3-fenyl lub 3,4'-bifenyl. Modyfikacja struktury chemicznej aryloaminy poprzez intencjonalne wbudowanie jednostek sprzęgających wpływa na zmianę właściwości magnetycznych i spektroskopowych związku. Należy podkreślić, że zwiększenie długości koniugacji w jednostce zawierającej spiny zwiększa ich stabilność chemiczną i termiczną, co ma istotne znaczenie w potencjalnym wykorzystaniu badanych związków.

Przedstawione zostaną właściwości magnetyczne i spektroskopowe dimerów aryloaminowych zawierających 1,3-fenyl jako jednostkę sprzęgającą spiny w sposób ferromagnetyczny. W wyniku utleniania dimerów aryloaminowych powstają kationorodniki, zaś tak utworzone spiny oddziałują ferromagnetycznie tworząc stany trypletowe ($S=1$). Jednak, jak wynika z obliczeń DFT i wykonanych eksperymentów, udział oddziaływań ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych zależy od kąta dwuściennego między jednostką sprzęgającą a jednostką zawierającą spiny. Tak więc wartość stałej sprzężenia wymiennego między spinami istotnie zależy od struktury chemicznej związku. Liniowy dimer giętki zbudowany z 1,3-fenyli połączonego z dwiema jednostkami skoniugowanymi zawierającymi N-aminofenilo-1,4-fenylendiaminę charakteryzował się stałą sprzężenia ok. 35 K [1]. Zablockowanie rotacji pomiędzy jednostką sprzęgającą a jednostką skoniugowaną skutkowało wzrostem stałej sprzężenia do 50 K [2]. Dodatkowe usztywnienie struktury poprzez użycie 3,6-diaminokarbazolu jako jednostki zawierającej spiny powodowało kolejny wzrost wartości stałej sprzężenia ($J_{\text{DFT}}=204$ K, $J_{\text{exp.}}=145$ K) [3].

Zmniejszenie liczby stopni swobody można uzyskać także poprzez usztywnienie struktury w oligomerze cyklicznym, tj. cyklofanie. Dimer cykliczny zawierający także N-aminofenilo-1,4-fenylendiaminę (podobnie jak liniowy dimer giętki) charakteryzował się oddziaływaniem spinów o stałej $J=57$ K [1], co z jednej strony jest związane z usztywnieniem struktury, z drugiej zaś z możliwością podwójnej drogi sprzężenia (dwie jednostki 1,3-fenyli). Przedstawione badania wskazują na możliwość uzyskania gęstości spinowej nakładającej się przestrzennie i stanowią obiecujące modelowe układy wysokospinowe.

[1] V. Maurel, M. Jouni, P. Baran, N. Onofrio, S. Gambarelli, J.M. Mouesca, D. Djurado, L. Dubois, J.F. Jacquot, G. Desfonds, I. Kulszewicz-Bajer, *Phys. Chem., Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1399-1407.

[2] Ł. Skórka, J.M. Mouesca, J.B. Gosk, R. Puźniak, J. Pecaut, V. Maurel, I. Kulszewicz-Bajer, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 6563-6569.

[3]] Ł. Skórka, J.M. Mouesca, J.B. Gosk, R. Puźniak, V. Maurel, I. Kulszewicz-Bajer, *J. Mater. Chem. C*, 2018, to be published.

Wpływ czynników strukturalnych na oddziaływania ferromagnetyczne w oligo- i poliaryloaminach: dostrajanie wymiennej stałej sprzężenia J przy pomocy obliczeń DFT

Łukasz Skórka¹, Vincent Maruel^{2,3}, Jacek Gosk⁴, Roman Późniak⁵, Jean-Marie Mouesca^{2,3},
Irena Kulszewicz-Bajer¹
email: lskorka@ch.pw.edu.pl

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska

²INAC, SyMMES Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, Francja

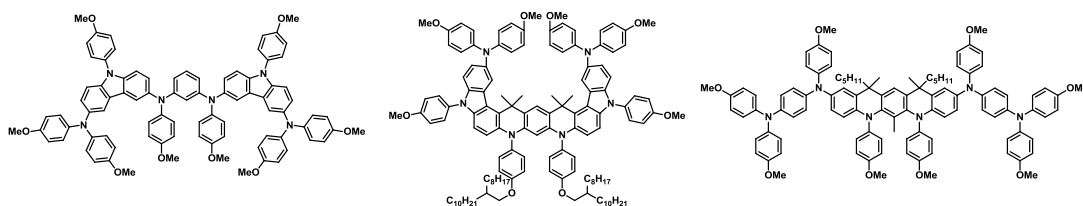
³INAC, SyMMES, CEA Grenoble, F-38054 Grenoble, Francja

⁴Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

⁵Institute of Physics, Polish Academy of Science, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

W ciągu ostatnich dziesięcioleci miał miejsce intensywny rozwój w dziedzinie organicznych materiałów elektroaktywnych, które znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach organicznej elektroniki (OFET, OLED, OPV). [1] Nie mniej jednak dotychczasowe badania, dotyczące półprzewodników organicznych nie obejmowały oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy niesparowanymi elektronami w stanie zdomieszkowanym. Tymczasem tworzenie się stanów wysokospinowych o wysokiej wartości S oraz wysokiej wartości stałej sprzężenia J , charakteryzującymi silne oddziaływanie ferromagnetyczne, jest warunkiem *sine qua non* dla nowych zastosowań materiałów organicznych w spintronice.

W tym celu konieczne jest jednak zbadanie istoty zjawiska sprzężenia ferromagnetycznego w półprzewodnikach organicznych oraz wyodrębnienia czynników strukturalnych, na nie wpływających. Wymaga to połączenia: modelowania *in silico* przy pomocy metod BS-DFT, metodologii syntezy organicznej oraz zastosowania zaawansowanych metod pomiarów właściwości magnetycznych (magnetyzacja SQUID oraz impulsowa spektroskopia EPR). Przedstawiona koncepcja pozwoliła na zaprojektowanie i otrzymanie szeregu nowych półprzewodników organicznych o zwiększonej sile i zasięgu oddziaływania ferromagnetycznego (Rysunek 1). [2]



Rysunek 1. Przykładowe struktury otrzymanych półprzewodników organicznych.

[1] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8895-8999.

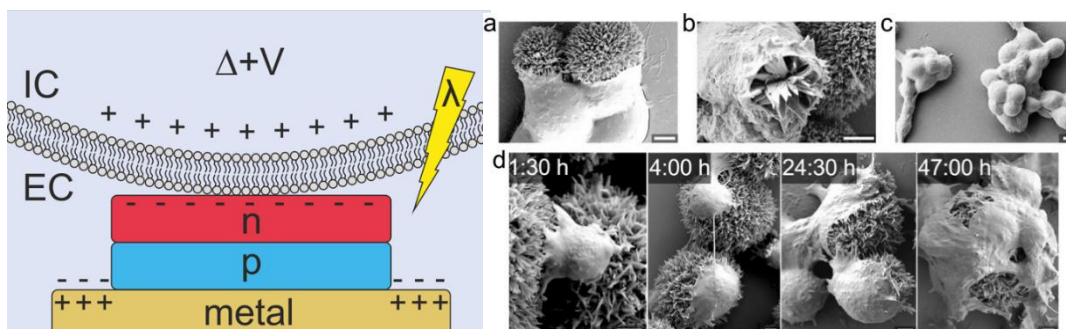
[2] Ł. Skórka, J.-M. Mouesca, J.B. Gosk, R. Późniak, J. Pecaut, V. Maurel, I. Kulszewicz-Bajer, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 6563-6569.

Optoelektroniczna neurostymulacja za pomocą organicznych półprzewodników

Marie Jakešová¹, Vedran Đerek¹, David Rand², Aleksandr Markov¹, Yael Hanein²,
Eric Daniel Głowacki¹
email: eric.glowacki@liu.se

¹Laboratory of Organic Electronics, ITN Campus Norrköping, Linköpings Universitet, Norrköping, Sweden,
²Tel Aviv University Center for Nanoscience and Nanotechnology; and School of Electrical Engineering,
Tel Aviv University, 699780 Israel

W naszej pracy się zajmujemy nano i mikrostrukturyzowanymi półprzewodnikami do tworzenia bliskich interfejsów z żywymi komórkami celem sterowania ich elektrofizjologią impulsami światła. Podstawowe urządzenie które rozwinęliśmy w tym celu to organiczny elektrolityczny fotokondensator, ang. skrót OEPC. Urządzenia OEPC się składają z heterozłącza samoistnych półprzewodników organicznych naniesionych na cienkiej warstwie metalicznej[1]. Materiały półprzewodnikowe są dobrane tak żeby absorbować światło podczerwony w tzw. oknie biologicznym gdzie tkanka ma wysoką transparentność. Nanostrukturyzacja powierzchni organicznej zapewnia wysoką pojemność elektryczną i dobrą adhezję żywych komórek. Część naszej pracy poświęcamy badaniu granicy biologiczno-półprzewodnikowej, gdzie się potwierdza hipoteza że komórki mają niezwykle wysokie powinowactwo z organicznymi kryształami[2]. Błona komórkowa tworzy znacznie bliższy kontakt z półprzewodnikiem organicznym niż z elektrodą nieorganiczną, np. metaliczną, zwiększając wydajność zjawiska sprzężenia pojemności elektrycznej elektrody z potencjałem błonowym. Prezentowane będą wyniki elektrofizjologii pojedynczych komórek jak i również fotogeneracja potencjałów czynnościowych w siatkówkach, kluczowy wynik prowadzący do rozwoju implantów do stymulacji ślepych siatkówek[1].



Rys.1 (lewy) Sprzężenie pojemności elektrycznej błony komórkowej z powierzchnią fotokondensatora podczas naświetlania impulsami światła podczerwonego. Polaryzacja złącza p-n prowadzi do depolaryzacji komórki[1]. (prawy) Kultura komórek HEK z mikrokrystalami chinakrydonu (ambipolarny półprzewodnik organiczny) typu "jeżyki". Pojedyncze komórki tworzą niezwykle bliskie kontakty z nanokrystalicznymi "igłami"[2].

[1] D. Rand, M. Jakešová, G. Lubin, I. Vebrante, M. David-Pur, V. Đerek, T. Cramer, N. S. Sariciftci, Y. Hanein, E. D. Głowacki, Adv. Mater. 2018, 10.1002/adma.201707292

[2] M. Sytnyk, M. Jakešová, M. Litviňuková, O. Mashkov, D. Kriegner, J. Stangl, J. Nebesářová, F. W. Fecher, W. Schöfberger, N. S. Sariciftci, R. Schindl, W. Heiss, E. D. Głowacki, Nature Commun. 2017, 8, 91.

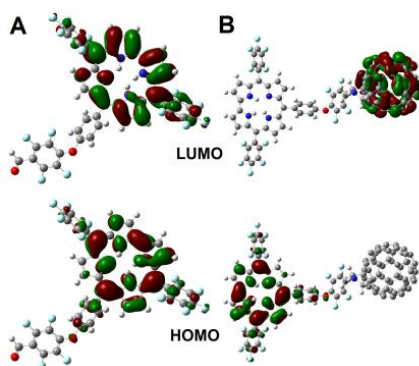
PIĄTEK 07.09.2018

Spektroskopia i termodynamika układu kropka kwantowa i fuleren z barwnikiem organicznym

Danuta Wróbel¹, Bolesław Barszcz^{1,2}, Bartosz Bursa¹
 email: danuta.wrobel@put.poznan.pl

¹Institut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
²Institut Fizyki Molekularnej Polska Akademia Nauk, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Przedmiotem badań były właściwości fotofizyczne i termodynamiczne metalicznych ftalocyjanin (Pc), koroli (Cor) oraz ich układów z trójwymiarową kropką kwantową (QD) CdSe/ZnS i diad korol-fuleren (C60). Badania spektroskopowe w zakresie UV-vis i podczerwieni były wykonywane w organicznych rozpuszczalnikach i w nanowarstwach Langmuira (L) i Langmuira-Blodgett (LB). Prace badawcze obejmowały również właściwości fluorescencyjne wsparte badaniami kinetyki fluorescencji. Wyznaczono podstawowe parametry spektralne (współczynnik absorpcji, wydajność kwantową fluorescencji i wygaszania, czasy życia) oraz parametry termodynamiczne (izoterma π -A, moduł ściśliwości warstwy). Wyniki badań wykazały znaczną modyfikację struktury elektronowej barwników i potwierdziły silne oddziaływanie pomiędzy chromoforem i QD oraz chromoforem i C60; pokazały znaczące właściwości donorowo-akceptorowe układu Pc-QD i diady Cor-C60. Spektroskopia w świetle spolaryzowanym (UV-vis, IR) pozwoliła określić orientację chromoforu względem stałego podłoża (warstwy LB). Obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT) potwierdziły wyniki eksperymentalne. Symulacje pozwoliły określić redystrybucję elektronów π w stanie wzbudzonym oraz położenie energetyczne poziomów HOMO i LUMO.



Model rozkładu π -electronów w korolu (A) i diadzie korol-fuleren (B) (na podstawie [2])

Uzyskane wyniki wykazały właściwości donorowo-akceptorowe układów molekularnych oraz możliwość potencjalnego zastosowania ich w optoelektronice oraz w procesie przekształcania energii światła w energię elektryczną w ogniwach słonecznych.

Praca była realizowana w ramach projektu DS 06/62/DSPB/2181; Politechnika Poznańska.

Autorzy dziękują Prof. Danielowi Gryko za próbki koroli i diad korol-fuleren.

[1] Bursa, A. Biadasz, K. Kędziński, D. Wróbel, *J. Lumin.*, 2014, **145**, 779-786.

[2] K. Lewandowska, B. Barszcz, A. Graja, B. Bursa, A. Biadasz, D. Wróbel, W. Bednarski, S. Wapłak, M. Grzybowski, D.T. Gryko, *Synth. Metals*, 2013, **166**, 70-76.

[3] D. Wróbel, A. Graja, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2555-2577.

[4] B. Bursa, D. Wróbel, B. Barszcz, M. Kotkowiak, O. Vakuliuk, D. T. Gryko, Ł. Kolanowski, M. Baraniak, G. Lota, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7216-7228.

Nowe kompleksy irydu jako emitery w polimerowych diodach elektroluminescencyjnych

Ireneusz Głowacki¹, Ewelina Witkowska¹, Gabriela Wiosna-Sałyga¹, Beata Łuszczynska¹, Karolina Zielonka¹, Jacek Ulański¹, Bartosz Orwat², Myong Joon Oh², Ireneusz Kownacki², Bogdan Marciniak², Przemysław Ledwoń³, Mieczysław Łapkowski³
email: ireneusz.glowacki@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90–924 Łódź, Żeromskiego 116, Polska,
²Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 61–614 Poznań, Umultowska 89b, Polska,
³Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, 44–100 Gliwice, Marcina Strzody 9, Polska

Zwiększenie wydajności organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLEDów) można uzyskać poprzez zastosowanie, jako emitatorów, materiałów fosforescencyjnych. Takie rozwiązanie wymaga jednak wytworzenia warstwy emisyjnej w oparciu o układ gospodarz–gość, aby zminimalizować tzw. efekt samowygaszania stanów wzbudzonych cząsteczek emitera. Zastosowanie matrycy polimerowej, jako gospodarza, daje możliwość wytworzenia elastycznych wyświetlaczy i źródeł oświetlenia metodami roztworowymi, w tym również znanymi technikami drukarskimi. Najpowszechniej stosowane emitery fosforescencyjne to kompleksy metali ciężkich, a wśród nich dużym zainteresowaniem cieszą się kompleksy irydu.

W pracy dokonano podsumowania wyników uzyskanych w ramach projektu „Opus 6” Narodowego Centrum Nauki, którego celem było opracowanie i synteza nowych kompleksów irydu do zastosowań w OLEDach. Zsyntezowano serię zarówno neutralnych jak również kationowych kompleksów irydu. Wyznaczono ich podstawowe właściwości fotofizyczne w roztworze oraz cienkich warstwach utworzonych poprzez zdyspersgowanie molekuł emitera w mieszaninie poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) z pochodną oksadiazolu (PBD). Na podstawie analizy wydajności kwantowej fotoluminescencji dla cienkich warstw matrycy PVK/PBD domieszkowanej 1 % wag. kompleksu irydu, wyselekcjonowano emitery do zastosowań w OLEDach. Testy zdolności emisyjnych badanych kompleksów w OLEDach przeprowadzono dla urządzeń o prostej konstrukcji (jedna warstwa aktywna) wytworzonych z roztworu metodą „spin coating”. Diody z kompleksami jonowymi emitowały światło w zakresie od barwy zielonej do czerwonej o luminancji maksymalnej w zakresie 8–10 tys. cd/m² z wydajnością od 1 do ponad 2 cd/A. OLEDy wytworzone w oparciu o neutralne kompleksy irydu emitowały światło o barwie zielono–żółtej ze znacznie większą wydajnością. Uzyskano urządzenia o następujących parametrach pracy: maksymalna luminancja w zakresie 13–15 tys. cd/m² oraz wydajność prądowa od 9,5 do 12,5 cd/A dla napięcia zasilania do 16 V. Są to dobre parametry pracy, dla urządzeń o tak prostej konstrukcji (bez dodatkowych warstw wspomagających), wytworzonych metodą roztworową.

Podziękowania: praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Opus 6, nr UMO–2013/11/B/ST5/01334.

Fotoaktywne nanomateriały półprzewodnikowe – podejście klasterowe w modelu oddziaływania multipolowego

Małgorzata Makowska-Janusik¹
email: m.makowska@ajd.czest.pl

¹*Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie,
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

Materiały w nanoskali są wykorzystywane do wielu zastosowań ze względu na ich wyjątkowe właściwości wynikające z ograniczenia rozmiarowego [1]. Nanostruktury półprzewodnikowe takie jak tlenek tytanu, cynku oraz ortowanadan bizmutu są popularne między innymi w aplikacjach fotowoltaicznych i fotokatalitycznych. Fizyczne właściwości tych materiałów można zmieniać, w dużym zakresie, domieszkując je jonami metali oraz rekonstruując ich powierzchnię. Powierzchnia nanostruktur aktywowana barwnikami organicznymi z występującymi wakansami i niedoskonałościami strukturalnymi ma znaczący wpływ na proces transferu ładunku w nanoukładach, który zwiększa efektywność materiałów fotoaktywnych. Charakter zjawiska transferu ładunku występującego w materiałach hybrydowych oraz jego wpływ na właściwości elektronowe hybryd nie jest do końca opisany. Można starać się wyjaśnić go posiłkując się symulacjami komputerowymi oraz obliczeniami kwantowo-chemicznymi.

W prezentowanej pracy zbadano wpływ wakansów oraz barwników organicznych zakotwiczonej na powierzchni wybranych nanostruktur półprzewodnikowych na ich właściwości elektronowe za pomocą symulacji komputerowych i obliczeń kwantowo-chemicznych. Poprawność wprowadzonych modeli obliczeniowych oraz słuszność stosowanych metodologii testowano porównując wyniki prac teoretycznych z rezultatami doświadczalnymi. W celu symulacji właściwości elektronowych półprzewodnikowych materiałów nanokrystalicznych funkcjonalizowanych domieszkami jonów metali oraz fotoaktywowanych barwnikami organicznymi opracowano oryginalną metodologię podejścia klastrowego [2]. Właściwości elektronowe systemów hybrydowych obliczono metodami DFT oraz półempirycznymi. Konstrukcję nanostruktur oparto na zamrożeniu jej wewnętrznej części krystalicznej oraz zmodyfikowaniu powierzchni zgodnie z multipolowym oddziaływaniem środowiska. Na podstawie badań teoretycznych udowodniono, że nanostruktury wykazują współistnienie części krystalicznej w ich wnętrzu oraz części amorficznej, bez uporządkowania strukturalnego, na powierzchni [3]. Udowodniono, że wakansy tworzące się w sąsiedztwie domieszek mają kluczowe znaczenie w projektowaniu materiałów fotoaktywnych. Przesuwają one fotoaktywność nanocząstek w stronę absorpcji widzialnego promieniowania słonecznego [4], co jest szczególnie pożądane w tego typu materiałach.

Praca została wsparta finansowo przez Narodowe Centrum Nauki, Grant nr 2017/25/B/ST8/01864.

[1] Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications, Ed. Sudheer Neralla, Publisher: InTech, ISBN 978-953-51-0714-9.

[2] M. Makowska-Janusik, O. Gładzi, A. Kassiba, J. Boucle, N. Herlin-Boime, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **118**, 6009-6018.

[3] M. A. Ruiz Preciado, A. Kassiba, A. Morales-Acevedo, M. Makowska-Janusik, *RSC Adv.* 2015, **5**, 17396-17404.

[4] H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, J. Bouclé, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, **177**, 624-631.

Wpływ prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym i nie zrównoważonego transportu nośników ładunku na działanie ogniw fotowoltaicznych i fotodiod

Beata Łuszczynska¹, Marek Zdzisław Szymański²
email: beata.luszczynska@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

²Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden

Fotodetektory organiczne wykazują szereg interesujących właściwości, takich jak wysoka czułość i zdolność detekcji, a także możliwość taniego wytwarzania tych urządzeń w oparciu o metody roztworowe, w tym metodę druku. W ramach niniejszych badań wykonaliśmy organiczne fotodetektory charakteryzujące się niebalansowanym transportem nośników ładunków w warstwie aktywnej. Prezentujemy eksperymentalny przykład fotodetektora organicznego o zewnętrznej wydajności kwantowej przekraczającej 75% (przy oświetleniu 638 nm) i szerokości pasma przenoszenia powyżej 1 MHz. Grubość warstwy aktywnej fotodetektora wynosiła 50 nm. Ruchliwość elektronów była na poziomie 10^{-4} - 10^{-3} cm² / (Vs) natomiast wyznaczona ruchliwość dziur była dużo niższa w odniesieniu do ruchliwości elektronów i wynosiła 5×10^{-7} cm² / (Vs).

Aby zbadać wpływ niebalansowanej ruchliwości w szerszym zakresie, dodatkowo wykonano symulacje fotodiod metodą dryftu-dyfuzji. Jako punkt wyjścia dla symulacji wykorzystano popularny model organicznego urządzenia fotowoltaicznego z rekombinacją Langevina [1, 2, 3].

Wyniki symulacji, po podstawieniu powyżej wyznaczonych wartości ruchliwości, wykazała dobrą zgodność z eksperymentem. Ponadto obliczenia wykonane dla szerszego zakresu ruchliwości donora (dziur) 10^{-8} – 10^{-4} cm²/(V s) pokazują, przy ustalonej wartości ruchliwości akceptora (elektronów) 10^{-4} cm²/(V s), że wolniejsza ruchliwość w blendzie prawie nie wpływa na odpowiedź czasową fotodetektora, zarówno dla dużego jak i dla krótszego sygnału. Bardzo niska ruchliwość, poniżej 10^{-7} cm²/(V s) obniża czułość fotodetektora przy zerowym napięciu, co jednak może być skutecznie kompensowane przez przyłożenie napięcia zaporowego

[1] H. Bäessler, A. Köhler. Charge Transport in Organic Semiconductors, 1–65. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2012). ISBN 978-3-642-27284-4.

[2] J. J. M. van der Holst, M. A. Uijtewaal, B. Ramachandhran, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, G. A. de Wijs, R. A. de Groot. "Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors". Phys. Rev. B 2009, **79**, 085203.

[3] W. Tress, K. Leo, M. Riede. "Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study". Phys. Rev. B 2012, **85**, 155201.

Propagacja energii w rozciągniętych nanostrukturach plazmonowych

Karolina Sulowska¹, Ewa Roźniecka², Justyna Grzelak¹, Kamil Wiwatowski¹,
Aneta Prymaczek¹, Dawid Piątkowski¹, Joanna Niedziółka-Jonsson², Sebastian Maćkowski^{1,3}
email: mackowski@fizyka.umk.pl

¹Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

²Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

³Baltyki Instytut Technologiczny, Gdynia

W nanostrukturach metalicznych obserwuje się powstawanie powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Jest on wynikiem kolektywnych oscylacji swobodnych elektronów w metalu, spowodowanych oddziaływaniem z falą elektromagnetyczną. Dzięki wzbudzeniu plazmonowemu można modyfikować pole elektromagnetyczne w nanoskali, a zatem wpływać lokalnie na własności aktywnych optycznie nanostruktur. O ile dla nanocząstek o rozmiarach kilkuset nanometrów rezonans plazmonowy ma charakter zlokalizowany, o tyle w przypadku rozciągniętych nanostruktur metalicznych możliwa jest propagacja energii na znaczne odległości [1,2].

Referat poświęcony będzie prezentacji wybranych wyników eksperymentalnych uzyskanych dla nanostruktur hybrydowych opartych o rozciągnięte struktury metaliczne, a zwłaszcza o nanodruły srebra. Dzięki średnicom rzędu 100 nanometrów nanodruły srebra wykazują silne własności plazmonowe, podczas gdy długości przekraczające 10 mikrometrów dają możliwość bezpośredniego obrazowania tych struktur technikami wysokorozdzielczej spektroskopii i mikroskopii optycznej.

Pierwszym spośród przedstawionych zagadnień będzie efekt wzmocnienia plazmonowego fluorescencji emiterów znajdujących się w sąsiedztwie nanodrutów metalicznych, zwłaszcza w układach, w których geometria układu jest kontrolowana poprzez specyficzne łączenie emiterów z nanodrutami. W strukturach takich obserwuje się między innymi aktywację absorpcji pigmentów w stanie natywnym pasywnych optycznie. Wskazuje to na możliwość zastosowania nanodrutów metalicznych jako podstawowej nanostruktury w nowoczesnych układach do konwersji energii słonecznej.

Koniugacja emiterów z nanodrutami srebra może zostać także wykorzystana jako sposób detekcji cząsteczek, białek czy wirusów. Czułe metody detekcji pozwalają na obserwację zdarzeń przyłączania się pojedynczych białek fluorescencyjnych do nanodrutu srebra. Wynik ten stanowi przykład osiągnięcia ultimatywnego poziomu detekcji i jest możliwy w znacznej mierze dzięki zastosowaniu właśnie nanodrutów metalicznych. Ustalona geometria nanodrutów srebra pozwala bowiem na jednoznaczne przypisanie obserwowanej fluorescencji białkom czy cząsteczkom, które w sposób specyficzny się do nich przyłączyły.

Ostatnim aspektem dotyczącym własności nanodrutów metalicznych będzie zagadnienie propagacji energii w tych strukturach. Wzbudzenie w nanodrucie polarytonu plazmonowego pozwala na zdalną kontrolę własności emiterów znajdujących się w innym miejscu na nanodrucie, możliwe jest ich włączanie, przełączanie, wygaszanie. Stanowi to jakościowo nowy sposób wykorzystania własności plazmonowych nanodrutów metalicznych do zdalnej aktywacji odpowiedzi optycznej.

Badania finansowane w ramach projektów 2013/10/E/ST3/00034, 2013/09/D/ST3/03746,
i 2016/21/B/ST3/02276 finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki,
oraz projektu 3/DOT/2016 finansowanego przez Miasto Gdynia.

- [1] S. Mackowski, S. Wörmke, A.J. Maier, T.H.P. Brotosudarmo, H. Harutyunyan, A. Hartschuh, A.O. Govorov, H. Scheer, C. Bräuchle, *Nano Letters* 8, 558-564 (2008)
- [2] S. Mackowski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 193102/1-17 (2010)
- [3] M. Szalkowski, J.D.J. Olmos, D. Buczyńska, S. Maćkowski, D. Kowalska, J. Kargul, *Nanoscale* 9, 10475–10486 (2017)
- [4] D. Kowalska, M. Szalkowski, K. Ashraf, J. Grzelak, H. Lokstein, J. Niedziolka-Jonsson, R. Cogdell, S. Mackowski, *Photosynthesis Research* 135, 329-336 (2018)
- [5] M. Szalkowski, K. Sulowska, J. Grzelak, J. Niedziółka-Jönsson, E. Roźniecka, D. Kowalska, S. Maćkowski, *Sensors* 18, 290 (2018)
- [6] J. Grzelak, K. Sulowska, A. Lesniewski, E. Roźniecka, M. Janczuk-Richter, L. Richter, M. Los, M. Jonsson-Niedziolka, S. Mackowski, J. Niedziolka-Jonsson, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 273, 689–695 (2018)
- [7] N. Hartmann, D. Piatkowski, R. Ciesielski, S. Mackowski, A. Hartschuh, *ASC Nano* 7, 10257-10262 (2013)
- [8] D. Piatkowski, N. Hartmann, T. Macabelli, M. Nyk, S. Mackowski, A. Hartschuh, *Nanoscale* 7, 1479–1484 (2015)
- [9] A. Prymaczek, M. Cwierzona, J. Grzelak, D. Kowalska, M. Nyk, S. Mackowski, D. Piatkowski, *Nanoscale*, w druku

Elektronowa ferroelektryczność w kryształach przewodzących organicznych soli z przeniesieniem ładunku

Roman Świetlik¹

email: swietlik@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Oprócz konwencjonalnych ferroelektryków istnieje nieliczna grupa materiałów, w których obserwuje się nowy mechanizm polaryzacji nazwany ferroelektrycznością elektronową. Za zjawisko to odpowiedzialne są elektronowe stopnie swobody oraz silne oddziaływania elektron-elektron – wiąże się ono bezpośrednio z uporządkowaniem ładunkowym (CO), czyli zmianą rozkładu ładunku na molekułach, która prowadzi do złamania symetrii kryształu. Ferroelektryczność elektronowa zaobserwowana została w niektórych związkach metali przejściowych oraz niskowymiarowych organicznych solach z przeniesieniem ładunku (CT).

Do najszerszej badanych ferroelektryków elektronowych należą jednowymiarowe sole CT (TMTTF)₂X, gdzie TMTTF (tetrametyl-tetrafiafulwalen) jest donorem elektronów, a X oznacza aniony oktaedryczne (AsF₆, SbF₆, ...) lub tetraedryczne (ReO₄, ClO₄, ...). W niskich temperaturach (T_{CO} = 64 - 230 K) sole te doznają przejścia do stanu CO, którego konsekwencją jest stan ferroelektryka elektronowego. Stan ten posiada cechy typowe dla ferroelektryka takie jak: zmiana rozkładu ładunku na molekułach, złamanie symetrii jednowymiarowych kolumn TMTTF, strukturę domenową oraz charakterystyczne właściwości dielektryczne [1].

Ferroelektryczność elektronową wykazują również niektóre kompleksy CT z mieszanymi stosami molekuł, w których występuje przejście od fazy neutralnej do fazy jonowej. Najbardziej znany jest układ TTF-CA (CA = chloranil) z jednowymiarowymi stosami molekuł, składającymi się z naprzemiennie ułożonych donorów TTF i akceptorów CA. W temperaturze pokojowej kompleks jest neutralny, natomiast w temperaturze T_{NI} = 81 K przechodzi do fazy jonowej, wykazującej właściwości ferroelektryczne związane z dynamiką elektronów [1].

Zjawisko ferroelektryczności elektronowej odkryto także w dwuwymiarowych przewodnikach z silnymi korelacjami elektronowymi (BEDT-TTF)₂Y (BEDT-TTF = bis(etylenoditio)tetrafiafulwalen; Y = I₃, RbZn(SCN)₄, Cu[N(CN)₂]Cl, Cu(CN)₂, Ag(CN)₂, ...). Szczególną uwagę przyciąga stan ferroelektryczny w kryształach, w których donory BEDT-TTF w przewodzących warstwach uporządkowane są w prostopadłych do siebie dimerach, czyli tworzą tzw. strukturę typu κ. Pomimo anomalii dielektrycznych typowych dla ferroelektryków, w solach κ nie odkryto zjawiska CO, dlatego sugerowano, że stan ferroelektryczny może być związany z fluktuacjami rozkładu ładunku lub nowym typem sprzężenia spin-ładunek. Wśród tych soli dużą uwagę przyciągają układy z anionami Cu(CN)₂, Ag(CN)₂, ponieważ wiele wskazuje na to, że w niskiej temperaturze pojawia się w nich stan kwantowej cieczy spinowej [2].

Ogólnie uważa się, że organiczne ferroelektryki mogą znaleźć wiele nowych zastosowań w urządzeniach elektronicznych, ponieważ są lekkie, elastyczne i nietoksyczne. W szczególności organiczne ferroelektryki elektronowe mogą pełnić istotną rolę w ultraszybkich przełącznikach optycznych, ze względu na możliwość ultraszybkiego przełączania polaryzacji elektrycznej. Przede wszystkim jednakże cieszą się one dużym zainteresowaniem z punktu widzenia badań podstawowych, ponieważ ich właściwości ferroelektryczne wynikają z dynamiki silnie skorelowanych elektronów.

[1] S. Tomić et al., *Rep. Prog. Phys.* **78**, 096501 (2015)

[2] M. Pinterić et al., *Crystals* **8**, 190 (2018)

Fotochemiczne rozszczepianie wody na grafitowym azotku węgla: Spektroskopowa detekcja wodoru i rodników OH

Olaf Morawski¹, Andrzej Sobolewski¹, Elke Schropp², Bruno Ehrmaier², Wolfgang Domcke³
email: olaf.morawski@ifpan.edu.pl

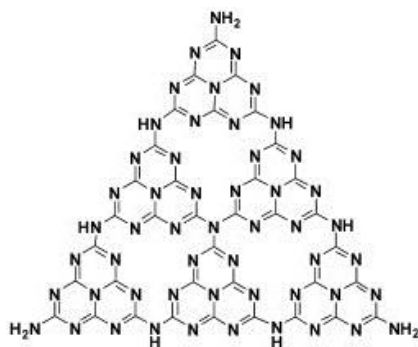
¹Institut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

²Weihenstephan-Triesdorf University of Applied Sciences, D-85354 Freising, Niemcy

³Technical University of Munich, D-85747 Garching, Niemcy

Uzyskany w 1830 roku przez Jönsa Jakoba Berzeliusa polimer, dla żółto-pomarańczowego koloru nazwany później przez Justusa von Liebiga melonem [1], a współcześnie określany jako grafitowy azotek węgla ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) należy do rodziny azotków węgla w których jednostką podstawową jest struktura heptazyny (tri-s-triazyna) powielana w strukturze dwuwymiarowej (Rys.1).

Po odkryciu w 2009 roku fotokatalitycznych cech tej substancji, jej zdolności do rozszczepiania wody i generowania molekularnego wodoru [2] zainteresowanie melonem bardzo wzrosło a liczba prac mu poświęconych sięga wielu tysięcy. W większości prac dla uzyskania rozszczepienia wody stosuje się dodatkowo aminy lub alkohole jako donory elektronów wymaganych do utlenienia wody [3,4] a proces rozszczepienia tłumaczony jest w ramach tradycyjnego opisu elektrochemicznego jako cykl reakcji z udziałem 4 elektronów. Teoretyczne badania kompleksu heptazyny połączonej wiązaniem wodorowym z wodą wykazały iż proces rozszczepienia wody może zachodzić na atomie azotu wzbudzonej elektronowo heptazyny [5].



Rysunek 1. Struktura melonu ($g\text{-C}_3\text{N}_4$).

W niniejszej pracy dokonano weryfikacji doświadczalnej tej koncepcji teoretycznej i przedstawione zostaną dowody wskazujące na fotochemiczny charakter procesu rozszczepienia H_2O . Spektroskopowa obserwacja generowania atomowego wodoru, rodników hydroksylowych, H_2O_2 oraz obserwacja metodą chromatografii gazowej molekularnego wodoru jednoznacznie potwierdzają proces fotochemiczny.

[1] J. Liebig, *Ann. Pharm.*, 1834, **10**, 10.

[2] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen and M. Antonietti, *Nature Mater.*, 2009, **8**, 76-80.

[3] F. K. Kessler, Y. Zheng, D. Schwarz, C. Merschjann, W. Schnick, X. Wang and M. J. Bojdys, *Nature Rev. Mater.*, 2017, **2**, 17030.

[4] J. Wen, J. Xie, X. Chen and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **391**, 72-123.

[5] J. Ehrmaier, T. N. V. Karsili, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 4754-4764.

Ekscypleksy jako wydajne emiterzy do zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych

Gabriela Wiosna-Sałyga¹, Marian Chapran¹, Jacek Ulański¹
email: gabriela.wiosna-salyga@p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

Pomimo olbrzymiego rozwoju zarówno naukowego jak i technologicznego w zakresie organicznej elektroniki wciąż bardzo aktualny pozostaje temat poszukiwania wydajnych materiałów emisyjnych spełniających jednocześnie szereg wymogów stawianych materiałom stosowanym w optoelektronice. Ewolucja organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLEDów) od tych opartych na materiałach fluorescencyjnych, poprzez fosforescencyjne, do tych wykazujących zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji jest dowodem wspomnianych poszukiwań.

Jednym z ostatnio proponowanych rozwiązań zwiększenia wydajności zewnętrznej OLEDów jest wykorzystanie mechanizmu termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). Zjawisko to obserwowane jest w układach typu donorowo-akceptorowych, w których przestrzenne odseparowanie orbitali HOMO i LUMO prowadzi do małej wartości całki wymiany i w konsekwencji nieznacznej różnicy energetycznej pomiędzy poziomami singletowym i trypletowym. To z kolei zwiększa prawdopodobieństwo powrotnego przejścia międzysystemowego i umożliwia konwersję nieemisyjnych ekscytonów trypletowych do emisyjnych stanów singletowych. Dzięki zastosowaniu tego typu materiału w OLEDach możliwe jest uzyskanie 100% wydajności wewnętrznej urządzenia. Aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja może być realizowana w odpowiednio zaprojektowanych cząsteczkach jak również w tzw. ekscypleksach czyli kompleksach w stanie wzbudzonym, gdzie elektrony z orbitalu LUMO donora oddziałują z dziurami z orbitalu HOMO akceptora. Odpowiedni dobór materiałów donorowych i akceptorowych pozwala za pomocą prostych technik roztworowych wytworzyć warstwy emisyjne, w których źródłem światła są ekscypleksy. Jeżeli uzyskane ekscypleksy wykazują zjawisko TADF, wówczas istnieje szansa wytworzenia z ich udziałem wydajnych organicznych diod emitujących światło.

Przedmiotem niniejszej pracy są rozważania na temat roli ekscypleksów w mechanizmach odpowiedzialnych za generowanie światła w diodach elektroluminescencyjnych. Zaprezentowane zostaną badania właściwości elektrycznych i optycznych nowych emiterów ekscypleksowych, emitujących światło od barwy niebieskiej (465 nm) do czerwonej (630nm). Badania fotofizyczne dowiodły, że wytworzone ekscypleksy wykazują termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję i pozwoliły zaproponować mechanizmy leżące u podstaw tego procesu. OLEDy, zbudowane w oparciu o badane ekscypleksy, charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami pracy, niskimi napięciami włączenia oraz wysoką luminancją przy niskich gęstościach prądowych.

Badania finansowane z grantu 674990 EXCILIGHT - H2020-MSCA-ITN-2015.

Drukowana elektronika organiczna - problemy i perspektywy

Beata Łuszczynska¹, Krzysztof Matyjaszewski^{1,2}, Jacek Ulański¹
email: jacek.ulanski@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

²Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213, USA

Perspektywa wytwarzania funkcjonalnych układów elektronicznych prostymi technikami drukarskimi jest jedną z głównych sił napędowych stymulujących od lat 90-ych ubiegłego wieku rozwój badań nad elektroniką organiczną. Na przestrzeni ostatnich lat nastąpił spektakularny postęp w syntezie nowych rozpuszczalnych półprzewodników organicznych i innych materiałów funkcjonalnych potrzebnych do wytwarzania elementów elektronicznych metodami roztworowymi. Dzięki powrotowi do badań o charakterze podstawowym w istotny sposób poszerzyła się wiedza o naturze zjawisk fizycznych decydujących o parametrach pracy organicznych tranzystorów, diod elektroluminescencyjnych, ogniw fotowoltaicznych czy fotodiod. Mimo to technologia druku elektroniki organicznej nie wyszła jeszcze poza laboratoria badawcze.

W prezentacji przedstawione będą wybrane, najważniejsze problemy, których rozwiązanie determinuje możliwość wprowadzenia technologii druku elektroniki organicznej na większą skalę:

- precyzja w projektowaniu i syntezie półprzewodników organicznych, zarówno polimerów jak i związków o małej masie cząsteczkowej i nanocząstek;
- wytworzenie funkcjonalnych materiałów pomocniczych, takich jak dielektryki o wysokiej przenikalności elektrycznej, elastyczne i przezroczyste elektrody, atramenty przewodzące, warstwy barierowe o bardzo wysokich parametrach (np. dla organicznych diod elektroluminescencyjnych przepuszczalność wody przez przezroczyste warstwy ochronne musi być poniżej 10^{-6} g/m²/dzień);
- opracowanie technologii wytwarzania metodami roztworowymi układów wielowarstwowych, w tym np. międzywarstw ułatwiających wstrzykiwanie nośników jednego znaku i blokujących wstrzykiwanie nośników przeciwnego znaku (podejście ‘maksymalistyczne’), oraz/lub opracowanie kilkuskładnikowych wielofunkcyjnych warstw aktywnych pozwalających na zredukowanie liczby drukowanych kolejno warstw (podejście ‘minimalistyczne’);
- kontrola morfologii warstw aktywnych, w szczególności poznanie mechanizmów i wykorzystanie zjawisk samoorganizacji i separacji faz (konieczne w podejściu ‘minimalistycznym’);
- pełne zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących w organicznych elementach optoelektronicznych, takich jak mechanizmy generacji, transportu, pułapkowania i rekombinacji nośników ładunku, tworzenia ekscytonów i ich dezaktywacji i in.;
- opracowanie technologii drukowania złożonych, funkcjonalnych urządzeń optoelektronicznych, w tym hybrydowych, organiczno-nieorganicznych.

Na wykładzie zaprezentowane będą także możliwości precyzyjnego druku elementów elektroniki organicznej z wykorzystaniem wysokorozdzielczej drukarki typu strumieniowego Super Inkjet Printer, SIJ Technology Inc.

Podziękowania: prace były częściowo finansowane w ramach projektów TANGO2/340019/NCBR/2017 oraz NCN Maestro UMO-2014/14/A/ST5/00204

[1] Amruth C, B. Łuszczynska, B. Dupont, Z. Sieradzki, Inkjet Printing Technique and Its Application in Organic Light Emitting Diodes, *Display and Imaging*, 2017, **2** (2017) 339–358.

[2] I. Glowacki, J. Jung, J. Ulański, and A. Rybak, Conductivity Measurements, in: K. Matyjaszewski and M. Möller (eds.) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 2, pp. 847–877, Amsterdam: Elsevier BV (2012).

[3] I. Glowacki, J. Jung, G. Wiosna-Salyga, M. Chapran, A. Luczak, B. G. R. Dupont, B. Łuszczynska, J. Ulański, Role of Charge-carrier Trapping in Organic Optoelectronic Devices, *Display and Imaging*, 2017, **2**, 279–319.

SPIS PREZENTACJI PLAKATOWYCH

L.p.	Imię i nazwisko	Strona
1	Adamski Adrian	94
2	Banasiewicz Marzena	95
3	Barszcz Bolesław	96
4	Bielejewski Michał	97
5	Borkowski Michał	98
6	Brzeziński Mateusz	99
7	Budzałek Katarzyna	100
8	Chapran Marian	101
9	Czaderna-Lekka Anna	102
10	Dołęga Agnieszka	103
11	Eilmes Andrzej	104
12	Fidyk Julia	105
13	Filipczak Paulina	106
14	Franz Jan	107
15	Franz Małgorzata	108
16	Głowienka Damian	109
17	Gondek Ewa	110
18	Hałagan Krzysztof	112
19		113
20	Janasz Łukasz	114
21	Kędzierski Kamil	115
22	Klein Maciej	116
23	Kłąb Tomasz	118
24	Kotkowiak Michał	119
25	Kotowicz Sonia	120
26	Kozanecki Marcin	121
27	Krawczyk Marta S.	122
28	Krawczyk Monika K.	123

29	Kubik Paweł	124
30	Łuczak Adam	126
31	Makowska Hanna	128
32	Marczyński Rafał	129
33	Michalska Martyna	131
34	Muszyńska Julita	132
35	Nowicka Ariadna B.	133
36	Okrasa Lidia	134
37	Orlikowska Hanna	135
38	Pelczarski Daniel	136
39	Pluczyk Sandra	138
40	Pokładko-Kowar Monika	139
41	Rybak Arkadiusz	141
42	Rybakiewicz Renata	142
43	Selerowicz Arkadiusz	143
44	Sroka Adam	144
45	Stampor Waldemar	145
46	Stefaniuk-Grams Anna	147
47	Subotowicz Marcin	148
48	Sulowska Karolina	150
49	Ślęczkowski Piotr	152
50	Świetlik Roman	153
51	Udovytska Rusłana	154
52	Walczak Maria	155
53	Waliszewska Zofia	157
54	Waliszewski Witold	158
55	Wąsiak Anna	159
56	Wrzesińska Angelika	160
57	Zielonka Karolina	161

Transport nośników ładunków w tranzystorach polowych wykonanych z układu dwóch wybranych materiałów organicznych charakteryzujących się różnym typem półprzewodnictwa

Adrian Adamski¹, Felix Hinkel², Uwe H. F. Bunz², Wojciech Pisula^{1,3}, Tomasz Marszałek^{1,3}
email: adrian.adamski@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, Łódź, Polska

²Institute of Organic Chemistry, Ruprecht-Karls-University Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Niemcy

³Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, Moguncja, Niemcy

Zastosowanie organicznych elementów półprzewodnikowych w urządzeniach powszechnego użytku nieprzerwanie wzbudza zainteresowanie. Ciągły postęp stawia przed organicznymi komponentami elektronicznymi coraz to nowe wyzwania. Wymaga się nie tylko niskich kosztów produkcji, długiego czasu działania i przyjaznego środowiska usunięcia tych komponentów. Ważna jest także biokompatybilność, elastyczność czy sprostanie coraz trudniejszym wymaganiom rynku. Jednym z nich jest wytworzenie i zastosowanie ambipolarnych tranzystorów organicznych [1]. W prezentowanych badaniach wykorzystano układ dwóch związków wykazujących właściwości półprzewodnikowe (TIPS-pentacene – ang. 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene i TIPS-TAP – ang. 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene). Związki te, o podobnej strukturze cząsteczkowej, różnią się typem przewodnictwa (półprzewodnik typu p oraz n).

TIPS-pentacene jest dobrze znanym materiałem małowcząsteczkowym, wykazującym właściwości półprzewodnikowe typu p [2]. Obecność bocznych grup funkcyjnych umożliwia rozpuszczanie tego związku w wielu rozpuszczalnikach organicznych i wytwarzanie warstw z wykorzystaniem metod roztworowych. Jest jednak w literaturze fachowej kilka doniesień badań, w których materiał ten był osadzany w postaci warstwy za pomocą termicznego naporowania w próżni [3]. Drugim badanym związkiem jest TIPS-TAP. W przeciwieństwie do TIPS-pentacenu jest on półprzewodnikiem typu n [4]. W strukturze cząsteczkowej związku te różnią się między sobą obecnością atomów azotu w określonych pozycjach w cząsteczce.

W trakcie prac, na krzemowych podłożach pokrytych tlenkiem krzemu, wykonano, poprzez termiczne naporowanie, warstwy TIPS-pentacenu i TIPS-TAP w różnej proporcji oraz kolejności. Celem tych prac było zbalansowanie transportu ładunków (dziurowego i elektronowego) w organicznych tranzystorach polowych, wykonanych z tych związków.

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (UMO2015/18/E/ST3/00322).

[1] L. Janasz, A. Luczak, T. Marszałek, B.G.R. Dupont, J. Jung, J. Ulanski, W. Pisula, *Balanced Ambipolar Organic Field-Effect Transistors by Polymer Preaggregation*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, **9**(24), 20696-20703

[2] D. T. James, J. M. Frost, J. Wade, J. Nelson, J. Kim, *Controlling Microstructure of Pentacene Derivatives by Solution Processing: Impact of Structural Anisotropy on Optoelectronic Properties*, ACS Nano 2018, **7**(9), 7983-7991

[3] C.D. Sheraw, T.N. Jackson, D.L. Eaton, J.E. Anthony, *Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors*, Adv. Mater. 2003, **15**(23), 2009-2011

[4] X. Xu, Y. Yao, B. Shan, X. Gu, D. Liu, J. Liu, J. Xu, N. Zhao, W. Hu, Q. Miao, *Electron Mobility Exceeding $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and Band-Like Charge Transport in Solution-Processed n-Channel Organic Thin-Film Transistors*, Adv. Mater. 2016, **28**(26), 5276-5283

Własności spektroskopowe nowych pochodnych kumaryny

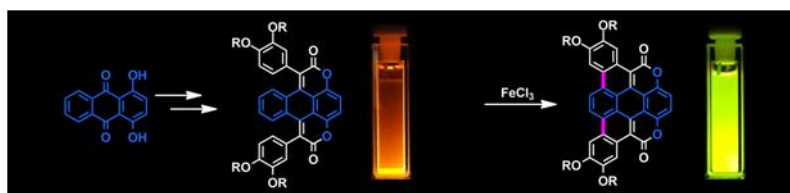
Marek K. Węclawski¹, Irena Deperasińska², Marzena Banasiewicz², David C. Young¹, Arkadiusz Leniak¹, Daniel T. Gryko¹
email: mbanas@ifpan.edu.pl

¹Institut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

²Institut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Kumaryny od dawna są ważną grupą związków zarówno w farmacji [1] jak i fotochemii [2]. W ostatnich latach zainteresowano się nimi również ze względu na ich potencjalne zastosowanie w OLEDach [3], komórkach solarnych [4], mikroskopii dwufotonowej [5] bądź jako znaczniki fluorescencyjne [6].

Po raz pierwszy otrzymano grupę barwników zawierających kumaryny o rozszerzonym układzie π -elektronowym (Rys.1). Właściwości fotofizyczne tych związków mogą być kontrolowane poprzez zróżnicowanie podstawników zarówno przestrzennie jak i ze względu na rozkład ładunków. Badania zostały poparte obliczeniami kwantowo-mechanicznymi [7].



Rys. 1. Nowe pochodne kumaryny.

[1] R. O’Kennedy, R.D. Thomes, *Coumarines: Biology, Applicationa and Mode of Action*, Wiley 1997.

[2] B. Ventura, Y. M. Poronik, I. Deperasińska, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, **22**, 15380-15388.

[3] Z. Liu, M. G. Helander, Z. Wang, Z. Lu, *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 11931-11935.

[4] Ł. Kielesiński, O. Morawski, A Sobolewski, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2017, **23**, 9174-9184.

[5] D. Kim, S.Singha, T. Wang, E. Seo, J. H. Lee, S.-J. Lee, K. H. Ahn, *Chem. Commun* 2012, **48**, 10243-10245.

[6] N. Guangle, L. Weimin, X. Hongyan, Z. Hongyan, C. Jianhong, D. Quing, G. Jiechao, W. Jiasheng, W. Pengfei, *Chem Asian J.* 2016, **11**, 498-504.

[7] M. K. Węclawski, I. Deperasińska, M. Banasiewicz, D. C. Young, A. Leniak, D. T. Gryko, wysłane do recenzji w *Chemistry-an Asian Journal*.

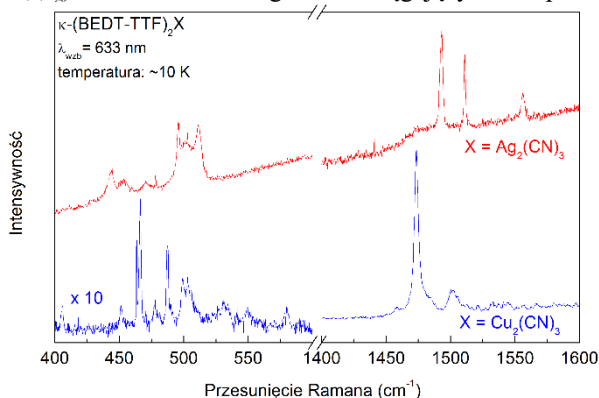
Badania ramanowskie dwuwymiarowych przewodników organicznych κ -(BEDT-TTF)₂X [X=Ag₂(CN)₃, Cu₂(CN)₃]

Bolesław Barszcz¹, Roman Świetlik¹
 email: barszcz@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Dwuwymiarowe organiczne sole z przeniesieniem ładunku utworzone przez donor BEDT-TTF z anionami Ag₂(CN)₃ (sól Ag) oraz Cu₂(CN)₃ (sól Cu) krystalizują w fazie κ , tzn. molekuly BEDT-TTF w przewodzących warstwach uporządkowane są we wzajemnie do siebie prostopadłych dimerach z ładunkiem +1e, przy czym dimery BEDT-TTF tworzą sieć trójkątną. W związku z tym, we wspomnianych solach występuje frustracja spinów a w niskich temperaturach nie obserwuje się uporządkowania antyferromagnetycznego lecz najprawdopodobniej wytwarza się stan kwantowej cieczy spinowej (poniżej ok. 30 K). Wcześniejsze badania pokazały, że w obu kryształach występują silne fluktuacje rozkładu ładunku w warstwach BEDT-TTF, aczkolwiek nie wykryto zjawiska uporządkowania ładunkowego [1, 2].

Celem niniejszej pracy są badania ramanowskie rozkładu ładunku na molekułach BEDT-TTF w funkcji temperatury (10-300 K). Naszą uwagę skupiliśmy nie tylko na modach rozciągających wiązań C=C, które są szczególnie czułe na zmiany gęstości ładunku, tzn. na modach $\nu_2(a_g)$ oraz $\nu_3(a_g)$, ale również na drganiu rozciągającym C-S pierścieni donora $\nu_9(a_g)$.



Widma Ramana soli Ag oraz Cu w temperaturze 10 K

W soli Cu w zakresie drgań rozciągających C=C dwa pasma 1497 oraz 1469 cm⁻¹ odpowiadają modom $\nu_2(a_g)$ oraz $\nu_3(a_g)$ molekuł obdarzonych ładunkiem $\approx 0.5e$; duża szerokość pasm świadczy o silnych fluktuacjach rozkładu ładunku. W przypadku soli Ag zaobserwowano analogiczne pasma 1493 oraz 1469 cm⁻¹, a także pasma 1509 oraz 1552 cm⁻¹ odpowiadające drganiom $\nu_2(a_g)$ molekuł o ładunku $\approx 0.4e$ oraz molekuł neutralnych. Świadczy to o nieporządku strukturalnym występującym w soli Ag nie obserwowanym we wcześniejszych badaniach [2]. Badania modów C-S w zakresie około 500 cm⁻¹ (patrz rys.) nie tylko potwierdzają, że w soli Ag występują molekuly o różnych ładunkach, ale sugerują, że podobna sytuacja może mieć miejsce również w soli Cu.

Podziękowanie: Autorzy dziękują prof. Martinowi Dresselowi z Uniwersytetu w Stuttgarcie za próbki do badań.

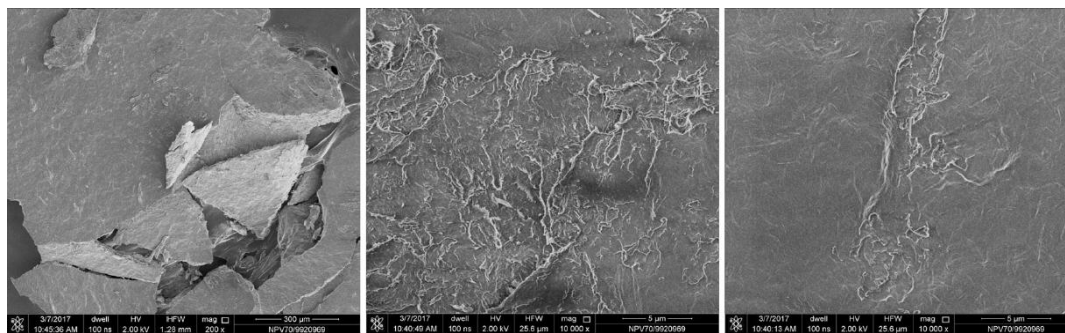
- [1] K. Yakushi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 084711 (2015)
 [2] Y. Nakamura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 014710 (2017)

Badania spektroskopowe nowych materiałów przewodzących opartych na nanokompozytach pochodzenia naturalnego

Michał Bielejewski¹, Jadwiga Tritt-Goc¹
email: michal.bielejewski@ifmpan.poznan.pl

¹Institut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Polska

Dynamiczny rozwój nowych technologii obserwowany w ostatnich latach wywołał silną potrzebę poszukiwania nowych materiałów zdolnych spełnić wysokie wymagania dotyczące zarówno własności fizycznych jak i stanu skupienia stawianych tym materiałom przez przemysł. Szczególnie intensywnie badany jest obszar dotyczący przetwarzania, transportu oraz gromadzenia energii elektrycznej. Nowe materiały przewodzące oparte na nanokompozytach pochodzenia naturalnego wpisują się doskonale w ten obszar badań, jednocześnie dbając o ochronę środowiska. Wykorzystanie takich materiałów jak nanokrystaliczna celuloza, tworząca szkielet układu do którego wprowadza się np. molekuly heterocykliczne oparte na imidazolu pozwala uzyskać nowe przewodniki protonowe charakteryzujące się zwiększoną wartością przewodnictwa oraz większą stabilnością termiczną układu w porównaniu do materiałów opartych na związkach mikrokryształicznych czy też zawierających w swojej strukturze cząsteczki wody [1,2]. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem metody spektroskopii NMR pozwoliły na określenie oddziaływań międzycząsteczkowych w wytworzonych foliach przewodzących opartych na nanokrystalicznej celulozie oraz molekułach heterocyklicznych. Podjęto również próbę określenia współczynników dyfuzji związanych z molekułami heterocyklicznymi odpowiedzialnymi za transport ładunku w badanych układach.



Rysunek 1 Obrazy SEM nanokompozytowej warstwy 5NCC-Im [1]

Badania finansowane ze środków przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki,
jako projekt grantowy nr. DEC-2017/25/B/ST8/00973

[1] J. Tritt-Goc, I. Jankowska, K. Pogorzelec-Glaser, R. Pankiewicz, P. Ławniczak, *Cellulose* 2018, **25**, 281-291.

[2] I. Smolarkiewicz, A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, R. Pankiewicz, P. Ławniczak, A. Łapiński, M. Jarek, J. Tritt-Goc, *Electrochim. Acta* 2015, **155**, 38-44.

Wpływ tetrafenyłowego podstawienia na właściwości półprzewodnikowe, uporządkowanie i morfologię cienkich warstw wytworzonych z nowo zsyntetyzowanych N-heteropentacenów

Michał Borkowski¹, Miriam Hauschild², Milan Kivala², Tomasz Marszałek^{1,3}, Wojciech Pisula^{1,3},
email: pisula@mpip-mainz.mpg.de

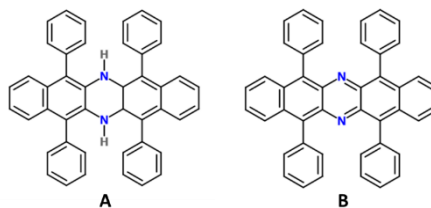
¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²University of Erlangen-Nuremberg, Department of Chemistry and Pharmacy, Chair of Organic Chemistry I, Nikolaus-Fiebiger-Str. 10, 91058 Erlangen, Germany

³Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

Możliwość kontroli procesu samoorganizacji cząsteczek skoniugowanych jest kwestią kluczową w tworzeniu efektywnie pracujących urządzeń na bazie małowielkościowych półprzewodników organicznych. Dlatego tak ważne jest pełne zrozumienie relacji pomiędzy budową i składem cząsteczki, architekturą jej podstawników oraz tworzoną przez nią strukturą krystalograficzną, które mają bezpośredni wpływ na jej właściwości elektryczne.[1] Nawet niewielka zmiana w strukturze cząsteczki, taka jak wysycenie jednego z wiązań podwójnych, może zmienić jej typ przewodnictwa lub całkowicie go pozbawić.[2] Co więcej, takie zaburzenie delokalizacji elektronów na długości całej cząsteczki może wpłynąć na jej aromatyczność a zatem też na jej stabilność chemiczną.[3] Jeszcze większy wpływ na właściwości elektryczne półprzewodników organicznych ma wprowadzenie w jego strukturę heteroatomu np. azotu, fluoru lub chloru, co bezpośrednio wiąże się z modyfikacją poziomów HOMO i LUMO oraz zmiany szerokości przerwy energetycznej danego związku.[4] Nie mniejszą rolę w strukturze cząsteczki stanowią jej podstawniki, szczególnie te o dużej masie (z ang. *bulky* – masywny), które mogą ustabilizować chemicznie cząsteczkę, ale również zmienić rodzaj jej uporządkowania.[5]

W ostatnich latach dużą uwagę poświęcono pochodnym pentacenu z wbudowanymi heteroatomami azotu czyli N-heteropentacenom (lub też szerzej z ang. *N-heteroacenes*).[6] Przeprowadzono liczne badania w zakresie wpływu ilości wprowadzonych atomów azotu, ich pozycji w pentacenowym rdzeniu cząsteczki, a także rodzajów i pozycji podstawników o dużej masie, na właściwości N-heteropentacenów.[6] W niniejszej pracy przeprowadzono analizę uporządkowania, morfologii i właściwości półprzewodnikowych cienkich warstw dwóch nowo zsyntetyzowanych pochodnych N-heteropentacenów. Analizę właściwości naporowanych termicznie warstw dokonano na podstawie badań dyfrakcji promieni Rentgena techniką GIWAXS, mikroskopii sił atomowych oraz pomiarów prądowo-napięciowych.



Rys. 1. A,B - Struktury nowo zsyntetyzowanych i analizowanych N-heteroacenenów

Badania realizowane były w ramach programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – projekt First TEAM/2017-3/26 “Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications”.

[1] L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears and U. H. F. Bunz, Nat. Commun., 2010, 1, 91

[2] Q. Miao, Synlett, 2012, 23, 326–336

[3] J. Wu, C. Wannere, Y. Mo, P. Rague Schleyer, and U. Bunz, J. Org. Chem., 2009, 74, 4343–4349

[4] F. Paulus, J. Mater. Chem. C, 2016,4, 1194-1200

[5] Q. Miao, X. Chi, S. Xiao, R. Zeis, M. Steigerwald, C. Nuckolls, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 1340-1345

[6] Q. Miao, Adv. Mater., 2014, 26, 5541–5549

Wytwarzanie metodą wylewania strefowego cienkich warstw pochodnych karbazolu do zastosowań w organicznych tranzystorach z efektem polowym

Mateusz Brzeziński¹, Adam Łuczak¹, Jarosław Jung¹, Paweł Gawryś², Adam Proń²
email: mateusz.brzezinski.500@guest.p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii polimerów, Naukowskiej 3, 00-664 Warszawa

Cienkie warstwy półprzewodników organicznych można nanosić na podłoża na dwa sposoby z wykorzystaniem metod próżniowych oraz mokrych. Te pierwsze, dzięki dokładności oraz powtarzalności procesu wytwarzania są szeroko stosowane, np. do produkcji wyświetlaczy zawierających organiczne diody elektroluminescencyjne. Wadami metod próżniowych jest skomplikowana i mało wydajna procedura wytwarzania warstw, co powoduje, że koszty procesu są stosunkowo wysokie. Metody mokre nie mają tych wad, ale wymagane jest stosowanie związków półprzewodników o zmodyfikowanej budowie cząsteczkowej w celu umożliwienia rozpuszczenia ich w szerokiej gamie rozpuszczalników. Daje to możliwość wytwarzania warstw o odmiennych strukturach morfologicznych zależnie od użytego rozpuszczalnika oraz zastosowanych parametrów procesu nanoszenia warstw. Metodą, która pozwala na uzyskiwanie warstw z długimi, ukierunkowanymi, równoległe ułożonymi domenami krystalicznymi, w których transport nośników ładunku jest niezaburzony poprzez granice międzykrystaliczne, jest metoda wylewania strefowego [1]. Siłą napędową porządkowania się cząsteczek w warstwie jest zmiana gradientu stężenia w obrębie menisku pomiędzy dyszą a podłożem wywołana parowaniem rozpuszczalnika. Manipulując parametrami procesu, możliwe jest uzyskanie warstw o odmiennej strukturze krystalicznej. Metoda ta jest często stosowana do wytwarzania tranzystorów z efektem polowym, w których ruchliwość nośników ładunku osiąga największą wartość jaką można uzyskać dla konkretnego półprzewodnika, przy stosowaniu metod mokrych [2].

W pracy przedstawiono wyniki badań cienkich warstw wytworzonych metodą wylewania na ruchome podłoże roztworów pochodnych karbazolu o roboczych nazwach PGP 142 i PGP 079. Wykonane warstwy aktywne zastosowano do budowy tranzystorów z efektem polowym. W przebiegu prac zbadano jaki wpływ na morfologię wytworzonych warstw mają: dobór rozpuszczalnika, ustalenie termodynamicznych parametrów wylewania oraz szybkości nanoszenia warstw. Dla urządzeń wykonanych w różnych konfiguracjach geometrycznych elektrod oraz warstw dielektryka i półprzewodnika wyznaczono parametry elektryczne takie jak: ruchliwość nośników ładunku, napięcie progowe, współczynnik włącz/wyłącz oraz transkodyktancję. Wytworzone tranzystory wykazywały przewodnictwo dziurowe. Urządzenia poddano badaniom starzeniowym w kontrolowanych temperaturach, w obecności promieniowania ultrafioletowego oraz tlenu. Właściwości elektryczne badanych tranzystorów nie zmieniały się w istotny sposób w trakcie ich starzenia.

Autorzy pragną złożyć podziękowania dla programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - projekt First TEAM/2017-3/26 "Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications". Za udzieloną pomoc merytoryczną oraz współfinansowanie badań.

[1] A. Tracz, T. Pakula, J. K. Jeszka, *Mater. Sci.-Poland* 2004, **22**, 415-421

[2] I. Tszydel, M. Kucinska, T. Marszałek, R. Rybakiewicz, A. Nosal, J. Jung, M. Guzicki-Lipman, C. Pitsalidis, C. Gravalidis, S. Logothetidis, M. Zagorska, J. Ulanski, *Adv. Funct. Mater* 2012, **22**, 3840-3844

Polimery gwiazdziste, jako szablony do syntezy nanocząstek TiO₂

Katarzyna Budzałek¹, Hangjun Ding², Aleksandra Wypych-Puszkarcz¹, Joanna Pietrasik³, Marcin Kozanecki¹, Jacek Ulański¹, Krzysztof Matyjaszewski^{1,2}
 email: 800471@edu.p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

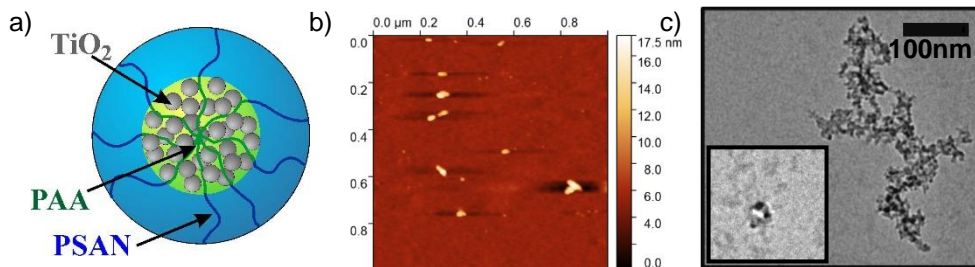
² Wydział Chemii, Uniwersytet Carnegie Mellon, 5000 Forbes Avenue, Pittsburgh, PA 15213, USA

³ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Do syntezy nanocząstek nieorganicznych, o pożądanym rozmiarach, a co za tym idzie, również właściwościach, użytecznym narzędziem, są polimery gwiazdziste [1]. Obecnie można szczegółowo zaplanować ich strukturę, wykorzystując reakcje polimeryzacji z rodziny CRP (Controlled Radical Polymerization), np. polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization) [2]. Dzięki ścisłemu zaprojektowaniu ich struktury możemy uzyskać nanomateriały hybrydowe o pożądanym parametrach fizykochemicznych.

Polimery gwiazdziste, to szczególny typ polimerów rozgałęzionych [3]. Mogą być otrzymywane w wyniku trzech szlaków syntetycznych: ‘rdzeń-pierwszy’ [4], ‘ramię-pierwsze’ [5] oraz sprzężanie rdzenia z ramieniem [6].

W niniejszej pracy zastosowano blokowe kopolimery gwiazdziste, zbudowane z polikwasu akrylowego (PAA, jako czynnika oddziałującego z prekursorem ceramiki) oraz ze statystycznego kopolimeru poli(styren-akrylonitryl) (PSAN, jako warstwy chroniącej przed aglomeracją) – rysunek 1. Uzyskane nanohybrydy TiO₂@polimer cechują się jednorodnością rozmiarów, wysoką stabilnością oraz pożądanymi nanometrycznymi wymiarami.



Rysunek 1: Schemat struktury (a) oraz obrazy AFM (b) i TEM (c) otrzymanych nanohybryd.

Badania zostały sfinansowane z Grantu Maestro NCN (UMO-2014/14/A/ST5/00204).

[1] Pang, X. C.; Zhao, L.; Han, W.; Xin, X. K.; Lin, Z. Q. A general and robust strategy for the synthesis of nearly monodisperse colloidal nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 426-431.

[2] Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047

[3] Matyjaszewski, K. The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1559-1565.

[4] Xu, F. J.; Zhang, Z. X.; Ping, Y.; Li, J.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. Star-Shaped Cationic Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization from β -Cyclodextrin Cores for Nonviral Gene Delivery. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 285-293

[5] Gao, H.; Matyjaszewski, K. Structural Control in ATRP Synthesis of Star Polymers Using the Arm-First Method. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3154-3160.

[6] Gao, H.; Matyjaszewski, K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 317-350.

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja w ekscypleksach- badania fotofizyczne i zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych

Marian Chapran¹, Piotr Pander², Marharyta Vasylieva³, Gabriela Wiosna-Sałyga¹, Jacek Ulański¹,
Fernando B. Dias², Przemysław Data.^{2,3,4}
email: marian.chapran@p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

² Wydział Fizyki, Uniwersytet w Durham, South Road, Durham, DH1 3LE, Wielka Brytania

³ Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, M. Strzody 9, 44-100, Gliwice, Polska

⁴ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819, Zabrze, Polska

W celu zastosowania organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) w systemach oświetleniowych niezbędne jest poprawienie ich wydajności i uzyskanie światła o szerokim spektrum. Zadania te mogą być realizowane poprzez zastosowanie mechanizmu termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), który umożliwia wykorzystanie zarówno ekscytonów singletowych jak i trypletowych. Związki typu TADF zbudowane są z części o charakterze donorowym i z części o charakterze akceptorowym. Zawady steryczne występujące pomiędzy jednostkami donorowymi i akceptorowymi powodują rozseparowanie orbitali HOMO i LUMO w przestrzeni i ograniczenie ich sprzężenia, czego efektem jest niewielka przerwa energetyczna między stanem S_1 a stanem T_1 . Zmniejszenie różnicy energetycznej między poziomami singletowymi i trypletowymi zwiększa prawdopodobieństwo powrotnego przejścia międzysystemowego i umożliwia konwersję nieemisyjnych ekscytonów trypletowych do emisyjnych stanów singletowych. Aktywowana termicznie fluorescencja może być realizowana również w tzw. ekscypleksach czyli kompleksach w stanie wzbudzonym, gdzie elektrony z orbitalu LUMO donora oddziałują z dziurami z orbitalu HOMO akceptora. Wyszukując odpowiednie materiały donorowe i akceptorowe można projektować ekscypleksy wykazujące TADF i stosując je jako emitery w OLEDach znacznie zwiększyć ich wydajność.

W niniejszej pracy przedstawiono szczegółowe badania właściwości elektrycznych i optycznych nowych układów emisyjnych opartych na ekscypleksach, emitujących światło od barwy niebieskiej (465 nm) do czerwonej (630nm). Uzyskane ekscypleksy charakteryzują się małą przerwą energetyczną singlet-tryplet i wykazują termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję. Na podstawie badań fotofizycznych zaproponowano trzy główne mechanizmy TADF, które mogą występować w przypadku ekscypleksów. OLEDy, w których wykorzystano badane ekscypleksy jako emitery, charakteryzują się wysoką zewnętrzną wydajnością kwantową: 6% dla niebieskich diod, 16% dla błękitnoniebieskich („sky blue“), 20% dla zielonych i 5% dla pomarańczowej diody. We wszystkich wytworzonych OLEDach warstwę emisyjną stanowił cienki film wylany z roztworu będącego mieszaniną materiału donorowego i akceptorowego.

Badania finansowane z grantu 674990 EXCILIGHT - H2020-MSCA-ITN-2015.

Analiza dynamiki molekularnej w sieciach polimerowych z poli(metakrylanów oligoeterów)

Anna Czaderna-Lekka¹, Krzysztof Piechocki¹, Marcin Kozanecki¹, Lidia Okrasa¹
email: anna.czaderna-lekka@edu.p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

Obecnie termoczułe hydrożele polimerowe wytwarzane z biokompatybilnych, nietoksycznych polimerów, np. z rodziny poli(metakrylanów oligoeterów), POEGMA, mogą być potencjalnie wykorzystywane jako nośniki substancji bioaktywnych. Substancje te mogą być szybko uwalniane podczas gwałtownego obkurczania się sieci polimerowej na skutek zjawiska zwanego objętościowym przejściem fazowym (*ang. Volume Phase Transition, VPT*) występującego po przekroczeniu pewnej krytycznej temperatury. Niestety, zbyt wolna odpowiedź hydrożeli na bodziec zewnętrzny, stanowi główne ograniczenie w zastosowaniu tych układów na szeroką skalę [1].

Kinetyka VPT zależy przede wszystkim od dynamiki łańcucha polimerowego oraz oddziaływań sieci z rozpuszczalnikiem [2, 3]. Stąd rodzi się potrzeba analizy wpływu różnych parametrów strukturalnych sieci na jej procesy relaksacyjne. W niniejszej pracy badano wpływ procesu sieciowania, a także architektury sieci (gęstości, długości łańcuchów bocznych) na dynamikę sieci POEGMA. Sieci zsyntezowano na drodze indukowanej radiacyjnie polimeryzacji wolnorodnikowej (*ang. Free Radical Polymerization, FRP*), dzięki czemu uzyskiwano statystyczny rozkład długości łańcuchów między węzłami sieci. Gęstości sieci wytwarzanych metodą FRP były regulowane poprzez dawkę promieniowania jonizującego [4, 5]. Procesy relaksacyjne w układach POEGMA monitorowano za pomocą spektroskopii dielektrycznej (*ang. Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS*).

Podziękowania: Autorzy chcą podziękować dr hab. inż. Sławomirowi Kałużowskiemu z Międzyresortowego Instytutu Techniki Radiacyjnej Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej za zsyntezowanie sieci POEGMA na drodze indukowanej radiacyjnie FRP. Badania zostały sfinansowane z grantu NCN nr 2016/21/N/ST5/03078.

- [1] E. S. Gil and S. M. Hudson, *Progress in Polymer Science* 2004, **29**, 1173-1222.
- [2] T. Tanaka and D. J. Fillmore, *Journal of Chemical Physics* 1979, **70**(3), 1214-1218.
- [3] M. Kozanecki, et al., *Colloid and Polymer Science* 2015, **293**(5), 1357-1367.
- [4] S. Kałużowski, et al., *Radiation Physics and Chemistry* 2016, **118**, 107-110.
- [5] S. Kałużowski, et al., *Radiation Physics and Chemistry* 2014, **100**, 23-31.

Charakterystyka polimorfizmu karbamazepiny przy wykorzystaniu metod analizy termicznej

Agnieszka Dołęga¹, Piotr M. Zieliński¹, Natalia Osiecka-Drewniak¹
email: agnieszka.dolega@ifj.edu.pl

¹*Institut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków*

Jednym z kluczowych parametrów każdego farmaceutyku, decydującym o powodzeniu terapii przy jego użyciu, jest biodostępność. Związana jest ona m.in. z rozpuszczalnością oraz czasem potrzebnym na osiągnięcie przez substancję czynną maksymalnego stężenia we krwi. Aktualnie większość leków zawiera substancje czynne w formie krystalicznej, która to odznaczając się niską energią wewnętrzną stanowi o stabilności preparatu. Niestety, równocześnie dla wielu farmaceutyków (około 40% obecnych na rynku i 70-90% oczekujących na skomercjalizowanie) taka forma cechuje się niską rozpuszczalnością w wodzie, a co za tym idzie niską biodostępnością.

Wśród wielu sposobów umożliwiających poprawę biodostępności wyróżnić można amorfizację substancji czynnej. Zabieg ten prowadzi do podwyższenia energii wewnętrznej preparatu, a w konsekwencji do zwiększenia jego rozpuszczalności.

Przykładem farmaceutyku o niskiej biodostępności, należącym do klasy II BCS, jest karbamazepina – wykorzystywana powszechnie w leczeniu padaczki i napadów maniakalnych. Substancja ta, choć znana od przeszło 50 lat i uznawana za jedną z modelowych, wciąż nie doczekała się znalezienia dobrze rozpuszczalnej i akceptowalnej klinicznie formy amorficznej.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań polimorfizmu karbamazepiny uzyskane przy wykorzystaniu metod analizy termicznej – różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termomikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym.

Agnieszka Dołęga dziękuje za wsparcie finansowe w ramach projektu POWR.03.02.00-00-I004/16

Sieć wiązań wodorowych w cieczy jonowej - symulacje dynamiki molekularnej *ab initio*

Andrzej Eilmes¹, Mateusz Breła¹, Piotr Kubisiak¹
email: eilmes@chemia.uj.edu.pl

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii,
ul. Gronostajowa 2, 30-387Kraków

Ciecze jonowe są układami złożonymi wyłącznie z jonów, zatem ich własności są determinowane głównie przez silne oddziaływania elektrostatyczne. Niezależnie od tego, jeśli kationy cieczy zawierają atomy wodoru a aniony - atomy mogące pełnić rolę akceptora wodoru, możliwe jest powstawanie w cieczy wiązań wodorowych. Jakkolwiek siła wiązań wodorowych jest znacznie mniejsza od oddziaływań elektrostatycznych między jonami, wiązania wodorowe odgrywają znaczącą rolę dla reaktywności i własności solwatacyjnych cieczy jonowych.

W pracy przedstawiono badania struktury sieci wiązań wodorowych i jej wpływu na widma oscylacyjne w typowej aprotycznej cieczy jonowej, bis(trifluorometylosulfonylo)imidzie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym (EMIM-TFSI). Przeprowadzono symulacje 40 ps dynamiki molekularnej *ab initio* układów złożonych z 15 par jonów EMIM-TFSI wykorzystując metodologię DFT w programie CP2K.

W symulowanych strukturach badano udział różnych typów wiązań wodorowych, w tym statystykę różnych typów par donor-akceptor wodoru a także prawdopodobieństwa tworzenia się bardziej skomplikowanych wzorców wiązań wodorowych: wiązań rozgałęzionych lub wiązań chelatujących. Zastosowano też analizę spektralną grafów rozpinanych przez sieć wiązań wodorowych. Wyniki pokazują, iż najbardziej prawdopodobnymi donorami wodoru są atomy węgla z pierścienia imidazolowego lub grupy metylowej a akceptorami atomy tlenu z anionu. W przypadku wiązań rozgałęzionych najczęściej występującym układem akceptorów jest para atom tlenu i atom azotu. Sieć wiązań wodorowych w EMIM-TFSI oparta jest głównie na wiązaniach H-O.

Bazując na trajektoriach dynamiki molekularnej obliczono widma IR cieczy poprzez transformatę Fouriera funkcji autokorelacji momentu dipolowego układu. Dla wybranych układów C-H ... O skonstruowano jednowymiarowe potencjały dla przemieszczeń protonu skąd po rozwiązaniu zagadnienia własnego otrzymano kwantowo-chemiczne częstości oscylacji C-H. Pozwoliło to na prześledzenie zmienności częstości oscylacji w czasie oraz zakresu zmian dla różnych grup (wynikających z różnych lokalnych otoczeń drgających wiązań).

Ultra cienkie warstwy dielektryczne do zastosowań w organicznych tranzystorach polowych

Julia Fidyk¹, Hanna Makowska¹, Paul W. M. Blom,² Wojciech Pisula^{1,2}, Tomasz Marszałek^{1,2}
email: marszalek@mpip-mainz.mpg.de

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
²Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Moguncja, Niemcy

Dzięki osiągnięciom inżynierii materiałowej możliwe jest wytwarzanie organicznych tranzystorów o parametrach zbliżonych do urządzeń opartych na technologii krzemowej, które nie tylko oferują wystarczające parametry pracy, ale również umożliwiają wytworzenie elastycznych urządzeń [1-2]. Aby w pełni rozwinąć technologię wytwarzania metodami roztworowymi samonośnych, cienkowarstwowych, elastycznych, organicznych tranzystorów z efektem polowym, należy najpierw opracować procedurę nanoszenia cienkich warstw izolatora i półprzewodnika. W prezentowanych badaniach skupiono się na optymalizacji procesu wytwarzania elastycznych i samonośnych warstw izolatora, które mogłyby spełniać dwojaką rolę: służyć jako dielektryk i jako podłoże, dla organicznego tranzystora z efektem polowym [3]. Używając metod wylewania roztworu na wirujące i stacjonarne podłoże, wytworzono cienkie warstwy polistyrenu. Następnie dokonano ich oceny pod względem chropowatości, morfologii powierzchni i grubości, stosując w tym celu profilometr, optyczny mikroskop polaryzacyjny oraz mikroskop sił atomowych. Dodatkowo zbadano wpływ masy cząsteczkowej polimeru (stosując trzy różne masy molekularne) i wpływ modyfikacji podłoża Si/SiO₂ na właściwości filmotwórcze, poprzez użycie związków takich jak oktadecylotrichlorosilan (OTS), heksametylodisilazan (HMDS) i NOVEC[®] [4].



Rysunek 1. Samonośne warstwy

Podczas badań opracowano metodę wytwarzania samonośnych folii polistyrenowych o grubości około 1 μm , która w kolejnych badaniach może zostać wykorzystana do wytwarzania samonośnych, elastycznych, organicznych tranzystorów z efektem polowym.

Badania realizowane były w ramach programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - projekt First TEAM/2017-3/26 "Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications".

- [1] T. Someya, Z. Bao and G. G. Malliaras, The rise of plastic bioelectronics. *Nature* 2016, 540(7633), p. 379-385.
- [2] X. Zhao, B. Zhang, Q. Tang, X. Ding, S. Wang, Y. Zhou, Y. Tong, and Y. Liu, Conformal transistor arrays based on solution-processed organic crystals, *Scientific Reports* 2017, 7(1).
- [3] Marszałek, T., 2017. Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications. Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry; Foundation for Polish Science, Project description - Project proposals 2017.
- [4] Y. Yan, L-B. Huang, Y. Zhou, S-T. Han, L. Zhou, Q. Sun, J. Zhuang, H. Peng, H. Yan, and V. A. L. Roy, Surface Decoration on Polymeric Gate Dielectrics for Flexible Organic Field-Effect Transistors via Hydroxylation and Subsequent Monolayer Self-Assembly. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, 7(42), p. 23464-23471.

Analiza struktury ciekłej wody w mieszaninach z cieczami jonowymi

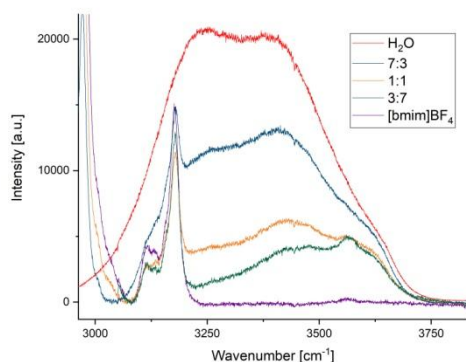
Paulina Filipczak¹, Marcin Kozanecki¹
 email: paulina.filipczak@edu.p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 16, 90-924 Łódź

Zadziwiające jest, że woda - substancja, która pokrywa 2/3 naszej planety jest nadal tajemnicą. Mimo, że cząsteczka wody ma prostą budowę, wciąż uznawana jest jako ciecz złożona z powodu jej anomalnych zachowań właściwości [1]. Większość tych anomalii wynika z wiązań wodorowych, jednakże nadal nie jest wiadomo jak istnienie tej delikatnej sieci połączeń międzycząsteczkowych przenosi się na właściwości w skali makroskopowej. Spektroskopia wibracyjna (spektroskopia absorpcyjna z zakresu podczerwieni, Ramana) jest najczęściej używaną techniką do analizy struktury wody oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w układach wodnych.

Ciecze jonowe to sole, których temperatura topnienia jest niższa niż 100 °C, a w przypadku tzw. niskotemperaturowych cieczy jonowych niższa niż temperatura pokojowa. Wiele atrakcyjnych właściwości, takich jak niska toksyczność, biodegradowalność, wysokie przewodnictwo czy stabilność termiczna otwierają przed cieczami jonowymi drzwi do szeregu zastosowań, np. do usuwania metali ciężkich z zanieczyszczonej wody [2]. Wiadomo, że absorpcja wody przez ciecze jonowe wpływa na zmianę ich właściwości fizycznych [3]. Woda jako składnik polarny, ogrywa główną rolę w organizacji niskotemperaturowych cieczy jonowych w skali nanometrów. Poznanie wibracyjnych właściwości układu woda – ciecz jonowa pozwoli na wgląd w strukturę nadcząsteczkową wody w takich układach, a także pozwoli lepiej projektować czy modyfikować w sposób świadomy właściwości cieczy jonowych.

Jako obiekt badań wybrano ciecze jonowe będące pochodnymi imidazolu – jedne z najbardziej popularnych związków tego typu o względnie prostej budowie chemicznej. Wstępne wyniki spektroskopii Ramana mieszanin wody z cieczą jonową (patrz Rys. 1) pokazują znaczące różnice w strukturze wody w zależności od jej stężenia. Co więcej, pasmo drgań rozciągających grup -OH znacznie odbiega swym kształtem od widm innych układów wodnych (roztworów elektrolitów, polimerów, hydrożeli i in.). Świadczy to o tworzeniu się specyficznych struktur wody w badanych układach. Mieszaniny woda – ciecz jonowa o różnym stężeniu wody zostaną zanalizowane przy pomocy spektroskopii absorpcyjnej w zakresie podczerwieni oraz Ramana.



Rys. 1 Widma Ramana mieszanin wody z cieczą jonową ([bmim]BF₄) w zakresie drgań rozciągających -OH.

Badania sfinansowano z grantu Narodowego Centrum Nauki PRELUDIUM, umowa nr UMO-2017/25/N/ST4/01125.

- [1] P. Ball, *Nature* 2008, **452**, 7185, 291-292.
 [2] A. E. Visser, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 2523-2529.
 [3] G. Dimitrakis, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2947.

Komputerowe wspomaganie określania parametrów warstw wytwarzanych metodą spin coatingu

Jan Franz¹, Małgorzata Franz²,
email: janfranz@pg.edu.pl

¹*Katedra Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

²*Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Prezentujemy aplikację, która może stanowić narzędzie pomocne eksperymentatorom w procesie wytwarzania warstw polimerowych metodą spin coatingu. Dane wejściowe wprowadzane przez użytkownika oprogramowania to rodzaj rozpuszczalnika, dany polimer z którego będzie wytwarzana warstwa i docelowa jej grubość. Jako wynik końcowy, aplikacja przedstawia tabelę zawierającą obliczone wartości prędkości wirowania podłoża, wymagane dla uzyskania pożądanej grubości warstwy przy różnych wartościach stężeń rozpuszczalnika.

Aplikacja została napisana w języku programowania Java w celu umożliwienia użytkownikom łatwego przenoszenia na różne platformy komputerowe. Algorytm programu wykorzystuje model Bornside i współpracowników [1]. Po uruchomieniu programu użytkownik może dokonać wyboru rozpuszczalnika spośród takich jak: toluen, chloroform i ksylen, dla których wartości potrzebnych do obliczeń parametrów zostały zaczerpnięte z pracy Halla i współpracowników [2]. Oprogramowanie zaprojektowano tak aby móc w łatwy sposób modyfikować kod źródłowy uzupełniając algorytm innymi modelami teoretycznymi procesu wytwarzania warstw metodą spin coatingu oraz włączać do obliczeń dane dla innych rozpuszczalników.

Rezultaty obliczeń numerycznych będą dyskutowane w kontekście wyników pomiarów grubości warstw PMMA wytworzonych metodą spin coatingu z roztworu w toluenie.

[1] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *J. Electrochem. Soc.* 1991, **138**, 317.

[2] D.B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 2039.

Wpływ procesów elektrodowych na wartość napięcia fotowoltaicznego w ogniwie jednowarstwowym

Małgorzata Franz¹, Karol Falkowski¹, Jan Godlewski¹
email: malobaro@pg.edu.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Organiczne urządzenia fotowoltaiczne stanowią obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych, nieorganicznych ogniw ze względu na ich właściwości optyczne, elektroniczne i mechaniczne [1]. Pomimo dynamicznego rozwoju fotowoltaiki organicznej i dużej liczby danych literaturowych na temat min. architektury urządzeń, nowych materiałów i fizyki zjawisk zachodzących w ogniwach, wciąż nie są w pełni znane mechanizmy procesów odpowiedzialnych za generację napięcia fotowoltaicznego, których poznanie pozwoliłoby min. na zwiększenie wydajności fotoogniwa [2]. Ponadto, w konstrukcji ogniw fotowoltaicznych poza wyborem warstw aktywnych o odpowiednich parametrach optycznych oraz opracowaniem właściwej konfiguracji złącza, istotnym zagadnieniem jest dobór odpowiednich kontaktów, które również wpływają na parametry elektryczne urządzeń fotowoltaicznych [3].

W dostępnych w literaturze teoretycznych opracowaniach problemu można znaleźć analityczny model fotonapięcia rozwarcia w planarnym układzie heterozłącza [4] oraz wyjaśnienie roli rekombinacji nośników ładunku w procesie generacji napięcia fotowoltaicznego [5] i wpływu na jego wartość natężenia światła [6] oraz temperatury bezwzględnej [7]. Wpływ elektrod a w szczególności procesów elektrodowych na wartość napięcia fotowoltaicznego bywa najczęściej pomijany.

Prezentowany opis teoretyczny dotyczy powstawania napięcia fotowoltaicznego w ogniwie jednowarstwowym oraz analizy wpływu na jego wartość procesów elektrodowych, ze szczególnym uwzględnieniem ekscytonowej fotoiniekcji nośników ładunku jednego znaku. W ramach przeprowadzonej analizy teoretycznej problemu, uzyskano wzór na maksymalną wartość napięcia fotowoltaicznego w diodzie, wykorzystując w tym celu zależność opisującą rozkład jonów dodatnich w warstwie dielektryka układu metal/dielektryk/półprzewodnik, wyprowadzoną przez Tangena i współpracowników [8]. Uzyskana zależność, opisująca maksymalne napięcie fotowoltaiczne, posłużyła do analizy wartości napięcia fotowoltaicznego obliczonych numerycznie w warunkach gdy w diodzie za powstanie zjawiska fotowoltaicznego odpowiedzialne są tylko ekscytony. Porównanie maksymalnej wartości napięcia fotowoltaicznego z napięciem fotowoltaicznym w warunkach ekscytonowej fotoiniekcji nośników ładunku z elektrod obliczonym numerycznie, pozwala określić parametry urządzenia oraz parametry ekscytonowe które mają decydujący wpływ na wydajność ogniwa.

[1] W. Cao, J. Xue, *Energy & Environmental Science* 2014, **7**, 2123-2144.

[2] I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios, *Organic Electronics* 2015, **19**, 34-60.

[3] A. Spies, J. Reinhardt, M. List, B. Zimmermann, U. Würfel, Impact of Charge Carrier Mobility and Electrode Selectivity on the Performance of Organic Solar Cells, [in:] K. Leo (ed.) *Elementary Processes in Organic Photovoltaics*, Springer International Publishing, Switzerland 2017, p. 401-418.

[4] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B. P. Rand, J. Genoe, *Physical Review B* 2008, **77**, 165332-10.

[5] S. R. Cowan, A. Roz, A. J. Heeger, *Physical Review B* 2010, **82**, 245207-10.

[6] G. Garcia-Belmonte, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010, **94**, 2166-2169.

[7] A. Manor, E. A. Katz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012, **97**, 132-138.

[8] A. G. Tangena, J. Middelhoek, N. F. de Rooij, *Journal of Applied Physics* 1978, **49**, 2876-2879.

Badanie roli ekscytonów w fazie tetragonalnej i rombowej w perowskitowym ogniwie słonecznym

Damian Głowienka¹, Jędrzej Szmytkowski¹
email: dglowienka@mif.pg.gda.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Ogniwa słoneczne bazujące na perowskitowych kryształach metyloamoniowego jodku ołowiu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) osiągnęły w ostatnim czasie wydajność konwersji energii powyżej 20% [1]. Jednakże, w celu dalszego zwiększenia wydajności takich ogniw, wymagane jest dogłębne zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących w tym materiale.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu ekscytonów na właściwości fotoelektryczne perowskitowych ogniw słonecznych w fazie tetragonalnej i rombowej. Przeprowadzono badania numeryczne bazujące na rozszerzonym, czasowym modelu dryfu-dyfuzji [2, 3], zweryfikowanym dla układu p-i-n. Z uwagi na widoczną rolę przewodnictwa jonowego w perowskicie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, w modelu uwzględniono zarówno swobodne nośniki ładunku (elektrony i dziury), jak i ekscytony oraz jony. W oparciu o równowagowe równanie Saha, możliwa była analiza dominującej roli elektronów i dziur, bądź powstałych z nich ekscytonów, w różnych fazach krystalograficznych.

Wyniki przedstawione w pracy wskazują, że rola ekscytonów w fazie tetragonalnej (295 K) jest niewielka. Jednakże badania przeprowadzone dla fazy rombowej (80 K) wykazały, że możliwa jest dominacja ekscytonów w niskich temperaturach. Dodatkowe symulacje przestrzenne i czasowe rozkładu ekscytonów i swobodnych nośników ładunku, pozwoliły na uzyskanie dokładniejszych informacji o fotofizyce materiałów perowskitowych.

[1] X. Zhu, D. Yang, R. Yang, B. Yang, Z. Yang, X. Ren, J. Zhang, J. Niu, J. Feng and S. F. Liu, Superior stability for perovskite solar cells with 20% efficiency using vacuum co-evaporation, *Nanoscale* 2017, **9**(34), 12316–12323.

[2] D. Głowienka and J. Szmytkowski, Influence of excitons interaction with charge carriers on photovoltaic parameters in organic solar cells, *Chem. Phys.* 2018, **503**, 31–38.

[3] D. Głowienka and J. Szmytkowski, Modeling of transient photocurrent in organic semiconductors incorporating the annihilation of excitons on charge carriers, *Acta Phys. Pol. A* 2017, **132**(2), 397–400.

Struktury antyrefleksyjne wytwarzane metodą zol-żel na podłożach krzemowych

Marcin Skolik¹, Ewa Gondek², Paweł Karasiński¹
 email: egondek@pk.edu.pl

¹Katedra Optoelektroniki, Politechnika Śląska, ul. B. Krzywoustego, 44-100 Gliwice

²Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska, ul Podchorążych 1, 30-084 Kraków.

Rozwój fotowoltaiki zapoczątkowany jeszcze w latach 50-tych ubiegłego wieku zaowocował licznymi konstrukcjami komórek fotowoltaicznych, bazujących na półprzewodnikach nieorganicznych a od początku lat 90-tych również na półprzewodnikach organicznych [1]. Wiele z tych konstrukcji jest nadal w fazie badań i rozwoju. Z naukowego punktu widzenia zagadnieniem priorytetowym jest osiągnięcie możliwie największej sprawności w przetwarzaniu energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną, natomiast z punktu widzenia ekonomii, priorytetowym zagadnieniem są koszty, jakie muszą być poniesione dla pozyskania mocy jednostkowej z fotoogniwa. Aplikacje mogą znaleźć jedynie dojrzałe konstrukcje fotoogniw o akceptowalnych cenach. Cechą wspólną materiałów stosowanych do wytwarzania fotoogniw są ich wysokie współczynniki załamania, czego efektem jest odbijanie dużej części padającego promieniowania słonecznego. W celu ograniczenia tego efektu stosowane są struktury antyrefleksyjne, które będą przedmiotem prezentacji.

Z pośród dotychczas opracowanych konstrukcji fotoogniw najszerzej obecnie stosowanymi są fotoogniwa krzemowe, które ze względu na relatywnie niską przerwę energetyczną (~1,1 eV) przetwarzają na energię elektryczną promieniowanie słoneczne z zakresu widmowego od $\lambda_{min} = 300$ nm do $\lambda_{max} = 1100$ nm. W tym zakresie widmowym od czystego krzemu odbiciu ulega nieco ponad 36 % fotonów promieniowania słonecznego. Zmniejszenie tego odbicia powoduje wzrost sprawności fotoogniwa.

W prezentacji przedstawione zostaną jedno i dwuwarstwowe struktury antyrefleksyjne wytwarzane metodą zol-żel na podłożach krzemowych. Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej [2]. Jej największą zaletą jest możliwość kontroli struktury wytwarzanego materiału, ogromna wydajność, niskie temperatury procesów oraz relatywnie niskie koszty wdrożenia (nie wymaga kosztownych instalacji technologicznych). W prezentacji przedstawiona zostanie metoda zol-żel, optymalizacja teoretyczna struktur jedno- i dwuwarstwowych oraz wyniki badań eksperymentalnych. W analizie teoretycznej zastosowano formalizm macierzy 2×2 , który jest bardzo efektywny w zastosowaniu do analizy optycznych układów wielowarstwowych [3,4]. Strukturami jednowarstwowymi były warstwy ditlenku tytanu TiO_2 a struktury dwuwarstwowe zbudowane były z warstw ditlenku tytanu i ditlenku krzemu.

Analiza teoretyczna dotyczyła optymalizacji współczynników załamania i grubości warstw (SiO_2 , TiO_2) ze względu na ważony współczynnik odbicia:

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} R(\lambda) \cdot N(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} N(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

gdzie $R(\lambda)$ jest spektralnym energetycznym współczynnikiem odbicia a $N(\lambda)$ jest spektralną gęstością strumienia fotonów promieniowania słonecznego.

Dla krzemu z optymalną jednowarstwową strukturą antyrefleksyjną osiągnięto ważony współczynnik odbicia $R_w=9,27$ % a z strukturą dwuwarstwową $R_w=3,92$ %. Osiągnięto doskonałą zgodność wyników analizy teoretycznej z wynikami eksperymentalnymi. Powierzchnie wytworzonych struktur antyrefleksyjnych zostały zmodyfikowane chemicznie w celu nadania im silnych właściwości hydrofobowych, które są pożądane w tego typu zastosowaniach.

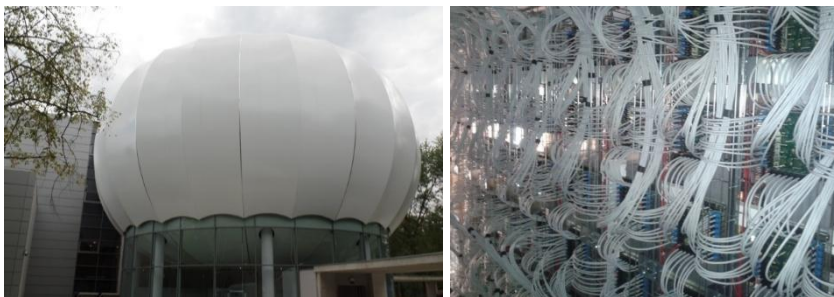
- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [2] C.J. Brinker and G.W. Scherer (1990) Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego, CA.
- [3] E. Gondek, P. Karasiński, High reflectance materials for photovoltaics applications: analysis and modeling, J. Mater. Sci., Mater. Electron. 2013, **24**(8) p. 2934-2943.
- [4] E.Gondek, P. Karasiński, One-dimensional photonic crystals as selective back reflectors, Opt. Laser Technol, 2013, **48**, p. 438-446.

Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ) – równoległy, dedykowany symulator oparty o układy FPGA

Krzysztof Hałagan¹, Jarosław Jung¹, Piotr Polanowski¹, Jacek Ulański¹
email: krzysztof.halagan@p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

ARUZ (*Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych*) [1,2] jest skalowalnym, w pełni równoległym systemem przetwarzania danych, dedykowanym do symulacji układów molekularnych zawierających ogromną liczbę oddziałujących ze sobą prostych elementów. Elementy te mogą reprezentować atomy, molekuly lub grupy atomów w symulacji ciekłych układów złożonych. ARUZ został zbudowany w łódzkim BioNanoParku przy użyciu rekonfigurowalnych układów FPGA (*Field Programmable Gate Arrays*) zamiast klasycznych procesorów CPU. Urządzenie zawiera prawie 26 000 układów FPGA połączonych w trójwymiarową sieć przy użyciu 75 000 kabli. Architektura urządzenia inspirowana była modelem Dynamicznej Cieczy Sietkowej (DLL) [3] wykorzystywanym w symulacjach dynamiki układów ciekłych, jak roztwory polimerowe, układy wieloskładnikowe, itd. [4,5]. Algorytm oparty o ten model jest wykonywany w cyklach reprezentujących dyskretne kroki czasowe. W każdym cyklu każdy element może zostać przesunięty do sąsiedniego węzła sieci a jego cechy (jak np. liczba wiązań, właściwości dyfuzyjne) mogą zostać zmodyfikowane. Algorytm wymaga globalnej synchronizacji a jego szybkość działania jest zdeterminowana przez lokalną wymianę danych i proste operacje logiczne wykonywane równoległe w węzłach sieci. ARUZ jest w stanie symulować układy molekularne składające się z kilku milionów elementów i odwzorować czasy rzędu milisekund czasu rzeczywistego wykonując ponad 10^9 kroków czasowych algorytmu w ciągu doby.



Po lewej: budynek, w którym znajduje się ARUZ, po prawej: wnętrze urządzenia.

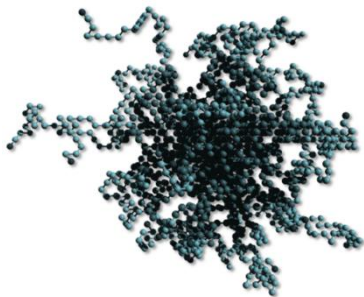
- [1] R. Kielbik, K. Hałagan, W. Zatorski, J. Jung, J. Ulański, A. Napieralski, K. Rudnicki, P. Amroziak, G. Jablonski, D. Stozek, P. Polanowski, Z. Mudza, J. Kupis, *Computer Physics Communications* 2018, 10.1016/j.cpc.2018.06.010.
- [2] J. Jung, P. Polanowski, R. Kielbik, K. Hałagan, W. Zatorski, J. Ulański, A. Napieralski, T. Pakula, EP3079066, EP3079071, EP3079072, EP3079073 (patenty europejskie).
- [3] T. Pakula, J. Teichmann, *Journal of Molecular Liquids* 2000, **86**, 109-121.
- [4] M. Kozanecki, K. Hałagan, J. Saramak, K. Matyjaszewski, *Soft Matter* 2016, **12**, 5493-5654.
- [5] P. Polanowski, K. Hałagan, J. Pietrasik, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski, *Polymer* 2017, **130**, 267-279.

Modelowanie dynamiki układów zawierających makromolekuly o złożonej topologii

Krzysztof Hałagan¹, Piotr Polanowski¹, Marcin Kozanecki¹, Jacek Ulański¹
email: krzysztof.halagan@p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Symulacje układów polimerowych jak blendy, roztwory, stopy i kompozyty (i zagadnienia w ogólności znane pod pojęciem materii miękkiej, ang. *soft matter*) są wymagającym zadaniem, ponieważ często angażują szeroki zakres skal czasowych i odległości. Z tego powodu w dalszym ciągu poszukuje się metod pozwalających na uzyskanie informacji o właściwościach dyfuzyjnych, morfologii, dynamice rozpuszczalnika i łańcuchów polimerowych, czy kinetyce zachodzących reakcji w złożonych układach ciekłych. Interesującym modelem jest model Dynamicznej Cieczi Sietkowej (DLL) zaproponowany przez Tadeusza Pakułę [1]. Model ten oparty jest na koncepcji ruchów kooperatywnych i pozwala badać dłuższe skale czasu niż szeroko stosowana metoda dynamiki molekularnej, jednak kosztem mniejszej rozdzielczości czasowej. DLL został użyty w symulacjach wielu zagadnień nierównowagowych, zarówno układów polimerowych jak i cieczy prostych. W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną przykładowe zastosowania DLL na przykładzie dynamiki rozpuszczalnika w pobliżu łańcuchów polimerowych [2], symulacji gwiazd i szczotek polimerowych, czy modelowania polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) w odniesieniu do łańcuchów szczeponych na powierzchniach [3].



Przykład gwiazdy polimerowej symulowanej z użyciem algorytmu DLL.

[1] T. Pakula, J. Teichmann, *Journal of Molecular Liquids* 2000, **86**, 109-121.

[2] M. Kozanecki, K. Halagan, J. Saramak, K. Matyjaszewski, *Soft Matter* 2016, **12**, 5493-5654.

[3] P. Polanowski, K. Halagan, J. Pietrasik, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski, *Polymer* 2017, **130**, 267-279.

Polimery półprzewodnikowe zawierające tellur lub selen – wpływ ciężkich atomów na transport nośników ładunku w cienkich warstwach.

Łukasz Janasz¹, Tomasz Marszałek², Wojciech Zajączkowski², Dwight Seferos³, Wojciech Pisula^{1,2}
email: 800641@edu.p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924, Łódź, Polska

² Max Planck Institute for Polymer Research,
Ackermannweg 10, 55-128, Mainz, Germany

³ Department of Chemistry University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 3H6 Canada

Elektronika organiczna jest obecnie dynamicznie rozwijającą się dziedziną nauki i przemysłu [1]. Wśród potencjalnych zastosowań półprzewodnikowych materiałów organicznych najczęściej wymienia się wielkoformatowe elastyczne wyświetlacze, ogniwa słoneczne oraz układy sensoryczne [2].

Szczególne znaczenie dla rozwoju elektroniki organicznej mają polimery o układzie wiązań sprzężonych. Właściwości tych materiałów są niezwykle korzystne do zastosowań w elastycznych, rozciągliwych i tanich w produkcji urządzeniach elektronicznych. Kluczowym aspektem determinującym właściwości elektryczne warstw polimerów jest struktura chemiczna makrocząsteczek. Wydajność transportu nośników ładunku uzależniona jest nie tylko od uporządkowania makrocząsteczek, ale także od stopnia delokalizacji orbitali π -elektronowych wzdłuż łańcucha polimeru (ang. *conjugation length*) [3].

W polimerach o strukturze chemicznej podobnej do popularnego i szeroko stosowanego P3HT atomy siarki zastąpiono ciężkimi atomami selenu i telluru. Warstwy wytworzone z tych materiałów wykazały ruchliwość istotnie większą od polimeru zawierającego siarkę. Pomimo gorszego uporządkowania makromolekuł w warstwie, cięższe atomy zapewniły wydajniejszy transport nośników ładunku ze względu na zwiększenie sztywności łańcuchów, a co za tym idzie dłuższą delokalizację orbitali π wzdłuż makromolekuł.

Badania realizowane były w ramach projektów FNP First TEAM/2017-3/26
oraz NCN UMO2015/18/E/ST3/00322

[1] S. Holliday et al., Chem. Mater. 2014 **26**, 647–663

[2] H Zhou et al., Macromolecules. 2012 **45**, 607-632

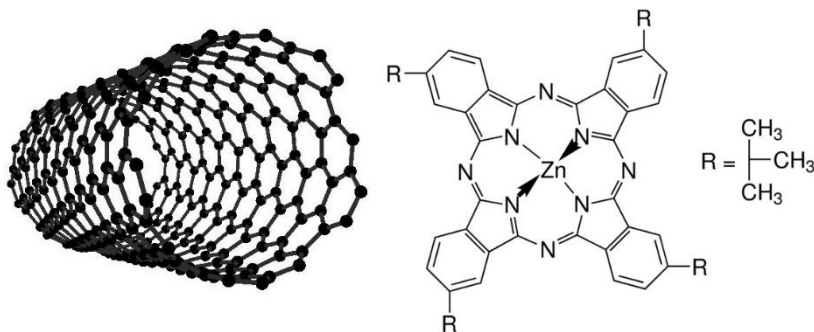
[3] E. I. Carrera et al., Macromolecules 2015, **48**, 297-308

Cienkie warstwy układów hybrydowych nanorurka węglowa-barwnik organiczny

Kamil Kędzierski¹, Karol Rytel¹, Danuta Wróbel¹
 email: kamil.kedzierski@put.poznan.pl

¹ Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

Odkąd Iijima w 1991 roku odkrył nanorurki węglowe (CNTs) [1], naukowcy wielu dziedzin skupiają swoją uwagę na tym materiale. Ze względu na właściwości mechaniczne, wysoką odporność termiczną i chemiczną oraz wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne nanorurki węglowe dają ogromne możliwości zastosowania. Bardzo interesującym obszarem badań nad nanorurkami węglowymi są ich cienkie warstwy, które można wykorzystać jako transparentne elektrody o wysokiej przewodności za równo cieplnej jak i elektrycznej. Ponadto ze względu na silne właściwości akceptorowe CNTs układy hybrydowe nanorurka węglowa-barwnik organiczny są badane pod kątem zastosowania w fotowoltaice [2]. Ponadto cienkie warstwy tych układów mogą znaleźć zastosowanie w budowie czujników np. amoniaku [3] oraz detektorów promieniowania podczerwonego [4]. Do tej pory szeroko badano układy hybrydowe połączone wiązaniem chemicznym – nanorurki węglowe funkcjonalizowane barwnikiem. Jednak pożądane właściwości obserwuje się także dla mieszanin CNTs z barwnikami, w których składniki mieszaniny oddziałują jedynie za pośrednictwem wiązań fizycznych.



Schemat struktury nanorurki węglowej oraz ftalocyjaniny wybranej do badań

W niniejszej pracy prezentowane są wyniki badań nad mieszaninami wielościennych nanorurek węglowych z cynkową pochodną ftalocyjaniny w formie objętościowej oraz cienkich warstw na granicy faz woda-powietrze i na podłożu stałym. W celu wytworzenia cienkich warstw zastosowano metody Langmuira oraz Langmira-Schaefera. Badano właściwości spektroskopowe, elektryczne, termodynamiczne oraz określono aranżację składników w warstwie wykorzystując mikroskopię świetlną i elektronową.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (2015/17/N/ST8/00295)

[1] S. Iijima, *Nature* 1991,**354**,56-58.

[2] G. Torre, G. Bottari, T. Torres, *Advanced Energy Materials* 2017,**7**,1-21

[3] E. N. Kaya, T. Basova, M. Polyakov, M. Durmus, B. Kademd A. Hassand, *RSC Advances* 2015,**5**, 91855-91862

[4] Y. Feng, X. Zhang, W. Feng, 2010,**11**,1016-1019

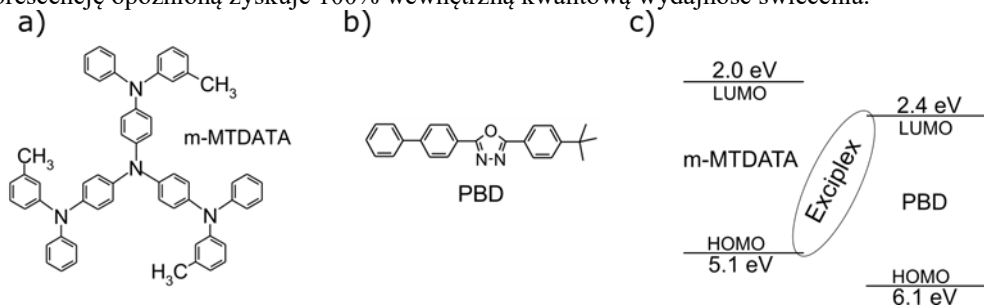
Wpływ pola magnetycznego na fotoprąd w układzie wykazującym termicznie aktywowaną fluorescencję opóźnioną

Aleksandra Hinz¹, Maciej Klein¹, Mirosław Sawczak², Waldemar Stampor¹
email: mklein@mif.pg.gda.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
 Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Zakład Fotofizyki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Fiszerza 14, 80-231 Gdańsk

Wysoką wydajność kwantową świecenia diody elektroluminescencyjnej można uzyskać na kilka sposobów. Jednym z nich jest zastosowanie materiałów, które wykazują termicznie aktywowaną fluorescencję opóźnioną. W układzie m-MTDATA:PBD, dendrymer aminowy m-MTDATA jest donorem elektronu natomiast pochodna oksadiazolu PBD jest akceptorem elektronu (rys. 1). W wyniku wzbudzenia optycznego lub elektrycznego powstaje stan wzbudzony o charakterze ekscypleksu [1]. Najwyższy obsadzony orbital molekularny (HOMO) jest zlokalizowany na cząsteczce donora natomiast najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO) na cząsteczce akceptora. Nakrywanie się orbitali HOMO i LUMO w stanie ekscypleksowym jest niewielkie [2], w związku z tym rozszczepienie singlet-tryplet (ΔE_{S-T}) jest także niewielkie - poniżej 50 meV [3]. Małe rozszczepienie ΔE_{S-T} oraz duże prawdopodobieństwo emisji promienistej sprawiają, że układ m-MTDATA:PBD wykorzystując termicznie aktywowaną fluorescencję opóźnioną zyskuje 100% wewnętrzną kwantową wydajność świecenia.



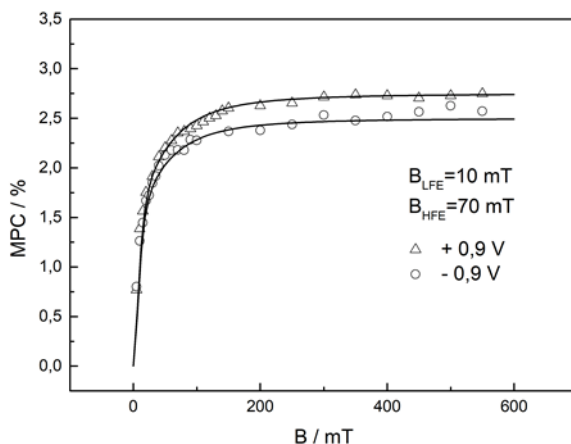
Rys. 1. Wzory półstrukturalne cząsteczek m-MTDATA (a) i PBD (b). Poziomy HOMO i LUMO w układzie m-MTDATA:PBD (c)

W pracy zostaną przedstawione wyniki zaniku fotoluminescencji w funkcji temperatury dla warstwy mieszanej m-MTDATA:PBD (1:1 w stosunku wagowym). Na podstawie czasowo-rozdzielczych widm emisyjnych zidentyfikowano składową bezpośrednią (szybką) oraz składową opóźnioną zaniku fotoluminescencji.

Ponadto, wyznaczona została zależność spektralna fotoprądu oraz charakterystyki magnetofotoprądowe (MPC) dla układu warstwowego: kwarc/Al(10%)/mMTDATA: PBD/Al zarejestrowane dla różnych polaryzacji. Symbatyczna zależność spektralna fotoprądu, niezależna od polaryzacji elektrody oświetlanej, wskazuje na dysocjację stanów wzbudzenia elektronowego i generację swobodnych nośników ładunku w objętości warstwy aktywnej.

Niezależnie od polaryzacji elektrod oraz wartości natężenia pola elektrycznego wewnątrz próbki zaobserwowany efekt magnetyczny jest dodatni, tzn. przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje wzrost natężenia prądu płynącego przez próbkę (rys. 2). W zakresie niskich pól magnetycznych (rzędu kilku-kilkunastu mT) zaobserwowano silny wzrost fotoprądu, który powoli dąży do osiągnięcia stałej wartości na skali pól magnetycznych rzędu kilkuset mT. Składowa niskopolewa efektu magnetycznego, o szerokości połówkowej $B_{LFE}=10$ mT, związana

jest z magnetomodulacją oddziaływań nadsztylnych (HFM) natomiast składowa wysokopolowa, o szerokości połówkowej $B_{\text{HFE}}=70$ mT, związana jest z magnetomodulacją oddziaływań sztylnych (FSM) - w głównej mierze z rozpraszaniem swobodnych nośników na stanach trypletowych [4-5].



Rys. 2. Wpływ pola magnetycznego na fotoprąd w układzie kwarc/Al(10%)/mMTDATA:PBD/Al przy dodatniej (trójkąty) i ujemnej (kółka) polaryzacji elektrody oświetlanej

Podziękowania

Jeden z autorów (M.K.) dziękuje za wsparcie finansowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP).

- [1] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. Di Marco, J. Kalinowski and Y. Shirota, *Applied Physics Letters* 2002, **80**, 2401-2403.
- [2] K. Gouski, K. Yoshida, K. Sato and C. Adachi, *Nature Photonics* 2012, **6**, 253-258.
- [3] D. Graves, V. Jankus, F. B. Dias and A. Monkman, *Advanced Functional Materials* 2013, **24**, 2343-2351.
- [4] D. Pelczarski, P. Grygiel, K. Falkowski, M. Klein and W. Stampor, *Organic Electronics* 2015, **25**, 362-376.
- [5] P.W. Atkins, Magnetic field effects, *Chemistry in Britain* 1976, **12**, 214-2

Wytwarzania układów wielowarstwowych technikami roztworowymi do zastosowań w elektronice organicznej.

Tomasz Kłab^{1,2}, Beata Łuszczynska¹, Zbigniew Sieradzki², Jacek Ulański¹
email: 163925@edu.p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
²QWERTY sp. z o. o., ul. Siewna 21, 94-250 Łódź

Prezentacja obejmuje wyniki uzyskane w ramach doktoratu wdrożeniowego realizowanego z firmą QWERTY, która w Polsce jest czołowym dostawcą elementów elektronicznych wytwarzanych metodami druku. Część prezentowanych wyników dotyczy wytwarzania prostych układów elektrycznych, wytwarzanych metodą druku strumieniowego w warunkach przemysłowych. Prace te są etapem przygotowawczym do właściwych badań, których celem jest opracowanie technologii druku urządzeń fotowoltaicznych oraz fotodiod. Wstępne wyniki tych badań przedstawia druga część prezentacji opisująca proces optymalizacji cienkowarstwowych urządzeń fotowoltaicznych wykonywanych w warunkach laboratoryjnych na bazie nowych polimerów półprzewodnikowych.

Testowanym prostym układem elektrycznym jest kondensator płaski, którego elektrody są drukowane atramentem przewodzącym, zawierającym nanocząstki srebra, natomiast warstwa dielektryka jest uzyskiwana z komercyjnych żywic utwardzanych światłem UV lub z roztworów rozpuszczalnych polimerów. W ramach prowadzonych prac przetestowano kilka komercyjnie dostępnych polimerów oraz szereg kopolimerów akrylowych zsyntezowanych w firmie QWERTY. Na obecnym etapie prac wymaganą wysoką izolację pomiędzy nadrukowanymi elektrodami udało się uzyskać tylko dla warstw żywic utwardzanych UV.

Równolegle prowadzone były badania nad wytworzeniem wielowarstwowych układów fotowoltaicznych metodami roztworowymi. W procesie optymalizacji polimerowych ogniw fotowoltaicznych skoncentrowano się na badaniu wpływu grubości warstwy PDINO (pochodnej diimidu perylenu), pełniącej rolę międzywarstwy pomiędzy warstwą aktywną, a naporowywaną elektrodą aluminiową, której rolą jest obniżenia bariery potencjału pomiędzy warstwą aktywną a elektrodą. Najlepsze wytworzone polimerowe ogniwa fotowoltaiczne wykazały wydajność konwersji mocy światła 7,5 %.

Podziękowania: Prace są finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na podstawie umowy nr 32/DW/2017/01/1 z dnia 07.11.2017 r. oraz przez Towarzystwo Elektrotechnologiczne QWERTY Sp. z o.o..

Hybrydowe nanostruktury tlenek/nanocząstka metaliczna jako podłoża do powierzchniowo wzmocnionych spektroskopii

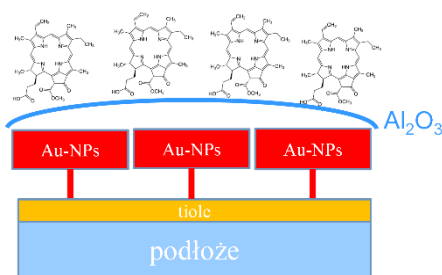
Michał Kotkowiak¹, Paulina Błaszkiwicz¹, Ewelina Nowak²
 email: michal.kotkowiak@put.poznan.pl

¹Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3 60-965 Poznań

²Instytutu Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3 60-965 Poznań

Nanocząstki (NPs) metali szlachetnych, których właściwości optyczne w zakresie widzialnym zdeterminowane są występowaniem zlokalizowanego plazmonowego rezonansu powierzchniowego zasługują na szczególną uwagę naukowców. Ich widmo ekstynkcji związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z NPs zmienia się w zależności od wielkości i kształtu nanostruktur. Modyfikując warunki syntezy można otrzymać wysokosymetryczne NPs o rezonansie w granicach 560-760 nm [1]. Obszar ten jest bardzo interesujący dla wielu zastosowań biomedycznych.

W niniejszych badaniach szklane podłoże zostało pokryte cienką warstwą złotych nanocząstek metalicznych (Au-NPs) z wykorzystaniem tioli w oparciu o metodę zaproponowaną dla nanoprzymatów [2]. Wytworzenie stabilnej, jednorodnej i gęsto upakowanej warstwy Au-NPs stanowi obecnie spore wyzwanie dla naukowców [3,4]. Wydaje się, że rozwiązanie zaproponowane przez Haber *et al.* [2] zapewni uzyskanie odpowiedniego pokrycia o dużej ilości tzw. *hot spots* (obszarów, w którym natężenie pola elektrycznego wokół Au-NPs osiągnie wysoką wartość), których występowanie jest niezbędne dla otrzymania dużych współczynników wzmocnień fluorescencji i/lub ramanowskiego rozproszenia światła. Schemat badanego układu przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Układ do badania zjawiska wzmocnionej fluorescencji.

Dodatkowo dla badań wzmocnionej fluorescencji na warstwie Au-NPs osadzona została cienka warstwa izolatora z wykorzystaniem metody ALD (ang. *atomic layer deposition*), aby kontrolować dystans pomiędzy barwnikiem a Au-NPs. Wzmocnione sygnały zarejestrowane zostały z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego i ramanowskiego dla barwnika (fotouczulacz II generacji), dobranego odpowiednio do pasma ekstynkcji NPs, naniesionego na wytworzone podłoże metodą spin-coating.

Praca naukowa była finansowana jako projekt badawczy nr DS 06/62/DSMK/6205.

[1] X.L. Liu, J.H. Wang, S. Liang *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* 2014, **118**, 9659-9664.

[2] J. Haber, K. Sokolov, *Langmuir* 2017, **33**, 10525-10530.

[3] Y. Zhou, X. Zhou, D.J. Park *et al.* *Nano Letters* 2014, **14**, 2157-2161.

[4] B. Gao, G. Arya, A.R. Tao, *Nature Nanotechnology* 2012, **7**, 433-437.

Nowe azometinoimidy jako związki elektroluminescencyjne

Sonia Kotowicz¹, Sylwia Golba², Ewa Schab-Balcerzak^{1,3}
 email: kotowicz.sonia@gmail.com

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

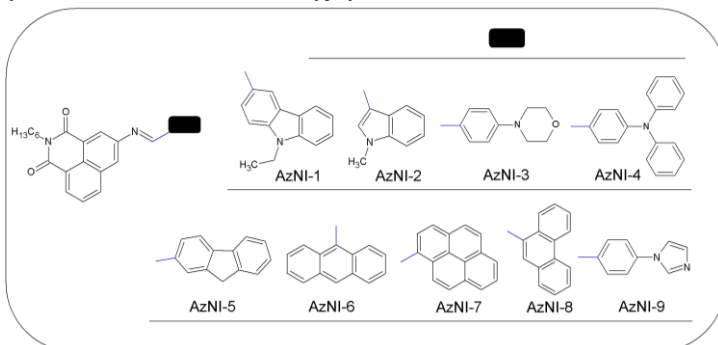
² Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

³ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Na przestrzeni ostatnich dekad obserwuje się rosnące zainteresowanie związkami małowcząsteczkowymi oraz polimerami dedykowanymi organicznej optoelektronice. Związki organiczne zawierające układ naprzemiennych wiązań pojedynczych i podwójnych badane są jako półprzewodniki najczęściej dla zastosowań w diodach elektroluminescencyjnych, ogniwach fotowoltaicznych oraz tranzystorach polowych [1,2].

Interesującą grupą związków są azometinoimidy, zawierające w swojej strukturze wiązanie iminowe (-CH=N-) oraz pierścień imidowy. Związki zbudowane z sześciocząłowego pierścienia imidowego będące pochodnymi 1,8-naftalimidu cieszą się dużym zainteresowaniem m. in. ze względu na dobrą stabilność termiczną oraz zdolność do emisji światła [3,4].

Celem pracy było otrzymanie nowych azometinoimidów o budowie chemicznej przedstawionej na rys. 1. oraz zbadanie ich wybranych właściwości: termicznych, optycznych, elektrochemicznych oraz elektroluminescencyjnych.



Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych azometinoimidów.

Otrzymane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną i wykazywały 5% ubytek masy w zakresie temperatur 288-368 °C. Ulegały topnieniu w temperaturze od 144 do 182 °C. Badania DSC wykazały, że syntezowanie azometinoimidy są szklami molekularnymi. Przeprowadzone badania fotoluminescencyjne związków w roztworze, warstwie oraz blendach z PVK:PBD wykazały ich zdolność do emisji światła z zakresu niebieskiego, zielonego oraz żółtego. Za pomocą badań voltamperometrii cyklicznej wyznaczono potencjał jonizacji oraz powinowactwo elektronowe odpowiednio w zakresach -5,58 – -6,00 eV oraz -3,06 – -3,84 eV. Zdolność do elektroluminescencji zbadano konstruując urządzenia o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/związek/Al. Przygotowane diody emitowały światło z maksimum pasma emisji z przedziału od 501 do 646 nm.

[1] K. Brodowska, E. Łodyga- Chruścińska, Chemik 2014, 68, 2.

[2] M.-D. Damaceanu, C.-P. Constantin, L. Marin, Dyes Pig., 2016, 134, 382-396.

[3] M. Grucela-Zajac M., K. Bijak, E. Zaleckas, S. Grigalevicius, M. Wiacek, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, Optical Materials 2014, 37, 543-551.

[4] R.F Jin., Y.F. Chang, Phys., Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 2094-2103.

Sieci polimerowe na bazie metakrylanów oligoeterów jako potencjalne samokompozyty

Krzysztof Piechocki¹, Marcin Kozanecki¹, Andrzej Pawlak²
 email: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

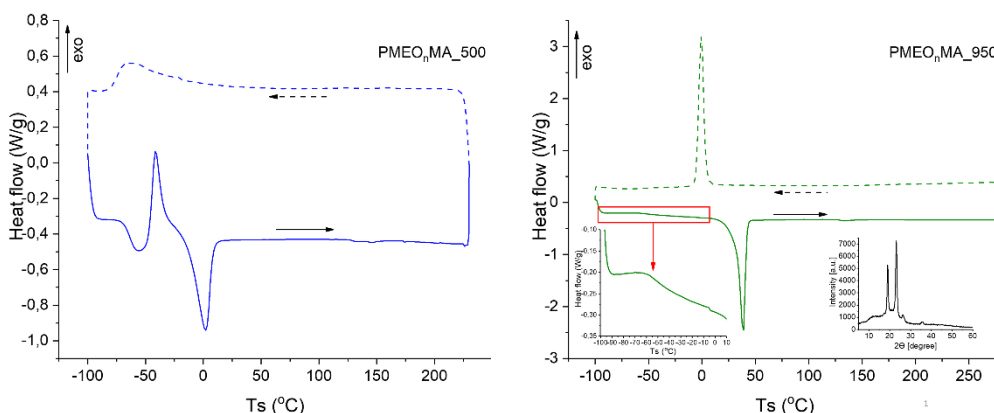
¹ Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

² Polska Akademia Nauk, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Sieci polimerowe na bazie metakrylanów oligoeterów POEGMAs znane są głównie z prac poświęconych materiałom termo-czułym [1]. Hydrożele POEGMAs wykazują indukowane termicznie objętościowe przejście fazowe, które pozwala wykorzystać je jako systemy kontrolowanego uwalniania substancji czy sztuczne mięśnie. Dodatkowym atutem w przypadku tego typu aplikacjach jest fakt, że materiały te są biokompatybilne i biodegradowalne.

Długi łańcuch boczny występujący w sieciach POEGMAs powoduje, że materiały te mogą być częściowo krystaliczne w temperaturze pokojowej. Taka zdolność do krystalizacji pozwala wykorzystać je jako samokompozyty czyli materiały składające się z krystalicznego szkieletu i amorficznego wypełnienia, w którym obie fazy są z tego samego polimeru [2].

W ramach projektu wykonano serie POEGMAs w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej indukowanej wiązką elektronów. Reakcje prowadzono poddając monomery o różnej długości łańcucha bocznego jednoczesnemu procesowi polimeryzacji i sieciowania poprzez działanie wiązką wysokoenergetyczną otrzymywaną w akceleratorze liniowym. Polimery otrzymywano zarówno w atmosferze argonu jak i gazu obojętnego. Otrzymane wyniki wyraźnie pokazują wpływ długości łańcucha bocznego oraz dawki promieniowania użytego w procesie polimeryzacji i sieciowania. Ponadto wykazano, że atmosfera, w której prowadzona jest reakcja ma wpływ na próg żelowania (minimalna dawka promieniowania niezbędna do otrzymania usieciowanego materiału). Najbardziej obiecujące wyniki otrzymano dla polimerów o ilości grup EO w łańcucha bocznym większej bądź równej 7. W tym przypadku materiały są semikrystaliczne, a więc można stwierdzić, że nadają się do wykorzystania jako samokompozyty, które w ostatnim czasie cieszą się coraz większą popularnością.



Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki grant nr 2016/21/N/ST5/03078.

[1] J.-F. Lutz, *Journal of Polymer Science Part A Polym. Chem.* 2008, **46**, 3459–3470.

[2] J. Karger-Kocsis, S.D. Wanjale, T. Abraham, T. Bárány, A.A. Apostolov, *Journal of Applied Polymer Science* 2016, **115**, 684–691.

Struktura soli kwasu tolfenamowego z etakrydyną

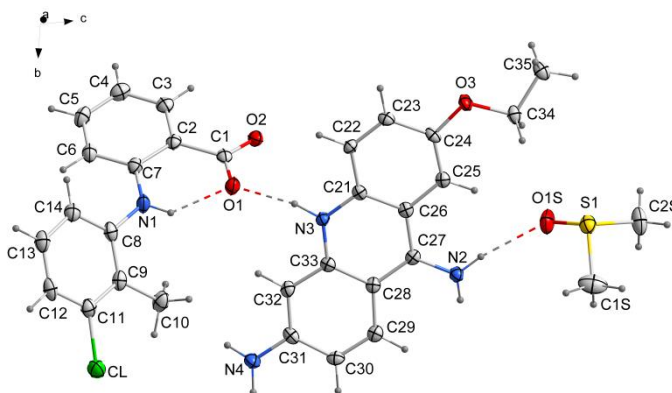
Marta S. Krawczyk¹, Sara Głód¹, Irena Majerz¹
 email: marta.krawczyk@umed.wroc.pl

¹Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Borowska 211a, 50-556 Wrocław

Kwas tolfenamowy należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych i jest szczególnie stosowany w leczeniu migreny. Obecnie trwają badania nad jego aktywnością przeciwnowotworową [1-3]. Niniejsza praca traktuje o nowej soli kwasu tolfenamowego z etakrydyną (Rys. 1).

Badania nad kokryształami substancji biologicznie czynnych wykazują, że dzięki oddziaływaniom, w szczególności wiązaniom wodorowym, jakie tworzą się w ciele stałym pomiędzy komponentami kompleksów organicznych, można w istotny sposób modyfikować właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych układów, a przez to wpływać na ich interakcję z żywymi organizmami [4]. Celem otrzymania nowych form leków o bardziej efektywnym działaniu, wykazujących szeroką aktywność farmakologiczną, niższą toksyczność i wyższą rozpuszczalność, podjęto próby otrzymania kokryształów kwasów fenamowych z innymi substancjami o znaczeniu farmaceutycznym, np. *Rivanolem*.

Prezentowany kryształ ma budowę soli, złożonej z anionu kwasu tolfenamowego i kationu etakrydyny. Sól krystalizuje w typie grup przestrzennych *P*-1. Parametry komórki elementarnej: $a = 7.934(3)$, $b = 9.150(3)$, $c = 20.442(6)$ Å, $\alpha = 99.12(3)$, $\beta = 94.45(3)$, $\gamma = 102.15(3)^\circ$, $V = 1422.9(9)$ Å³, $T = 100(2)$ K.



Rys.1. Struktura soli kwasu tolfenamowego z etakrydyną.

Badania finansowane z grantu Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu: STM.D050.17.002

- [1] T. Ha, Z. Lou, S.J. Baek, S.-H. Lee, *Int. Immunopharmacol.*, 2016, **35**, 287-293.
 [2] U.T. Sankpal, G.P. Nagaraju, S.R. Gottipolu, M. Hurtado, C.G. Jordan, J.W. Simecka, M. Shoji, B. El-Rayes, R. Basha, *Oncotarget*, 2016, **7**, 3186-3200.
 [3] J.B. Jeong, J. Choi, S.J. Baek, S.-H. Lee, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2013, **537**, 168-175.
 [4] A.V. Yadav, A.S. Shete, A.P. Dabke, P.V. Kulkarni, and S.S. Sakhare, *Indian J Pharm Sci.* 2009, **71**, 359-370.

Struktura czterordzeniowego cyjankowego kompleksu renu(I) i miedzi(I)

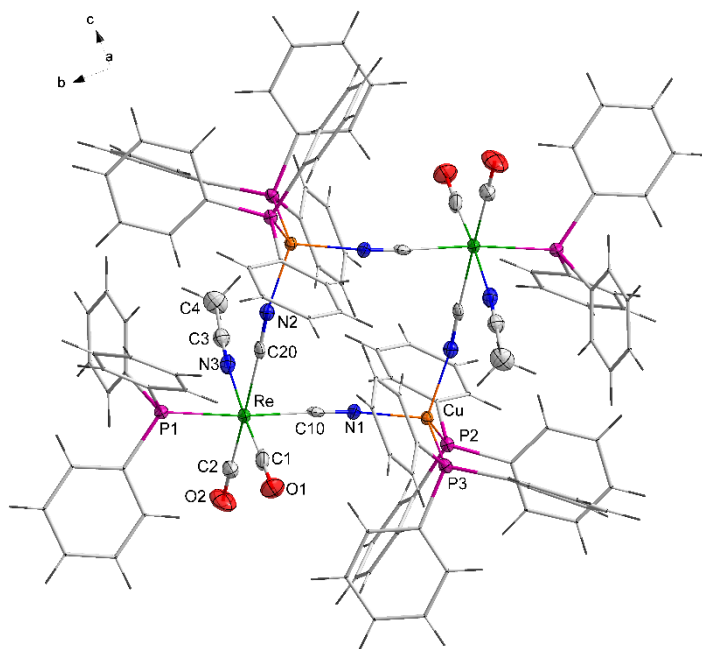
Monika K. Krawczyk¹, Rahman Bikas², Marta S. Krawczyk³
 email: monika.krawczyk@ifd.uni.wroc.pl

¹Institut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski Pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław

²Wydział Chemii, Uniwersytet w Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran

³Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław

Zbadano, że w reakcji $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2]$ z $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ mogą tworzyć się na drodze samoorganizacji czterordzeniowe układy renu(I) i miedzi(I), analogicznie, jak w przypadku reakcji $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2]$ z $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [1]. Otrzymany czterordzeniowy klasterek scharakteryzowano rentgenostrukturalnie (układ rombowy, typ grup przestrzennych *Pbca*, $a = 19.138(5)$, $b = 20.641(5)$, $c = 25.924(6)$ Å, $V = 10241(4)$ Å³, $T = 100(2)$ K). Jest to cykliczny kompleks, w którym można wyróżnić kwadratowy rdzeń zbudowany z atomów Re(I) i Cu(I) mostkowanych ligandami cyjankowymi. Sześciokoordynacyjną sferę atomów renu tworzą, oprócz ligandów cyjankowych, acetonitryl, terminalne ligandy karbonylowe i fosfinowe. W tetraedrycznym otoczeniu atomów miedzi znajdują się ligandy CN⁻ i PPh₃.



Rys. Struktura klastera $[\text{Re}_2\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\mu\text{-CN})_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_6]$.

[1] M. K. Krawczyk, R. Bikas, M. S. Krawczyk, T. Lis *CrystEngComm* 2017, **19**, 3138-3144.

Elastyczne tranzystory z efektem polowym wytworzone z wykorzystaniem Parylenu C, jako efektywnej warstwy dielektrycznej

Paweł Kubik¹, Adrian Adamski¹, Andrzej Nosal², Maciej Gazicki-Lipman², Tomasz Marszałek^{1,3},
Wojciech Pisula^{1,3}
email: pawel.kubik@edu.p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska

²Politechnika Łódzka, Wydział Mechaniczny, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, Polska

³Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Niemcy

Elektronika organiczna ewoluowała, z opartej na sztywnych podłożach np. krzemowych na ultra-cienką, lekką oraz elastyczną technologię. Ultra-cienkie i elastyczne podzespoły elektroniczne mogą znaleźć wiele zastosowań np. w bio-sensorach, elektronicznej skórze czy też elastycznych ekranach. Do wytworzenia wspomnianych urządzeń, niezbędne są półprzewodnikowe elektroniczne elementy wzmacniające sygnał, zwane tranzystorami^[1]. Organiczne tranzystory z efektem polowym, wytwarzane były pierwotnie przy użyciu sztywnych podłoży krzemowych pokrytych warstwą tlenku krzemu, która spełnia rolę dielektryka. Chcąc wytworzyć w pełni elastyczne tranzystory organiczne, niezbędne jest zastąpienie sztywnych podłoży krzemowych materiałami elastycznymi^[2]. Parylen C, poli(chloro-p-ksylen) jest obiecującym materiałem dielektrycznym o dużym potencjale do zastosowania w elastycznej elektronice, ponieważ posiada on wysoką przenikalność dielektryczną, dużą wytrzymałość mechaniczną na zerwanie i zginanie a także wysoką odporność chemiczną na rozpuszczalniki. Z tego względu Parylen C, może być stosowany zarówno jako podłoże oraz warstwa izolująca pomiędzy organicznym materiałem aktywnym a elektrodą bramki w tranzystorze^[3,4].

Celem badań, było udoskonalenie technologii wytwarzania ultra-cienkich, elastycznych tranzystorów organicznych z efektem polowym. Elastyczne tranzystory zostały wytworzone przy użyciu warstwy Parylenu C o grubości 1 μm, która stanowi zarówno podłoże tranzystora jak i warstwę dielektryczną. Parylen C, został nałożony przy zastosowaniu procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej. Jako materiały aktywne zostały wykorzystane organiczne polimery skoniugowane: typu p: DPP-DTT ang. poly[2,5-(2-octylododecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)]; PTAA ang. poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl) amine] oraz typu n: P(NDI2ODT2) ang. poly{[N,N'-bis(2-octylododecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)}.

Warstwy przewodzące zostały wytworzone poprzez nawieranie roztworów powyższych polimerów, zarówno na tradycyjne podłoża krzemowe oraz Parylen C. Badania wykazały, że wydajność tranzystorów na Parylenie C, silnie zależy od stopnia krystaliczności użytego półprzewodnika organicznego. Polikrystaliczne półprzewodniki DPP-DTT oraz P(NDI2ODT2) wykazują od 1 do 2 rzędów niższą ruchliwość nośników ładunków na Parylenie C niż na podłożu krzemowym, natomiast amorficzny polimer PTAA charakteryzuje się niezmiennymi parametrami pracy na obu podłożach. W celu wyjaśnienia wpływu zastosowanych warstw dielektrycznych na parametry pracy tranzystorów, zbadana została morfologia powierzchni polimerów skoniugowanych za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) a także przestrzenne ułożenie cząsteczek polimerów za pomocą szerokokątnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (GIWAX).

Dzięki połączeniu ultra-cienkich warstw Parylenu C oraz skoniugowanych polimerów półprzewodzących, wytworzone zostały w pełni elastyczne, wydajne tranzystory z efektem

polowym, które są na tyle stabilne mechanicznie, że nie zmieniają swoich właściwości po oderwaniu od podłoża na którym zostały wytworzone. Umożliwia to przeprowadzenie dalszych testów mechanicznych tych tranzystorów w przyszłości oraz potwierdza ich potencjalne praktyczne zastosowanie.

Praca została wykonana w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki:
UMO2015/18/E/ST3/00322

- [1] K. Fukuda, Nat. Commun,5,2014,p41-46
- [2] J.Jean. Organic Electronics,31,2016,p120-126
- [3] T.Marszałek,Beilstein J. Nanotechnol.,8, 2017, p1532–1545
- [4] A. Nawrocki, Adv,Electronic Mat.,2, 2016

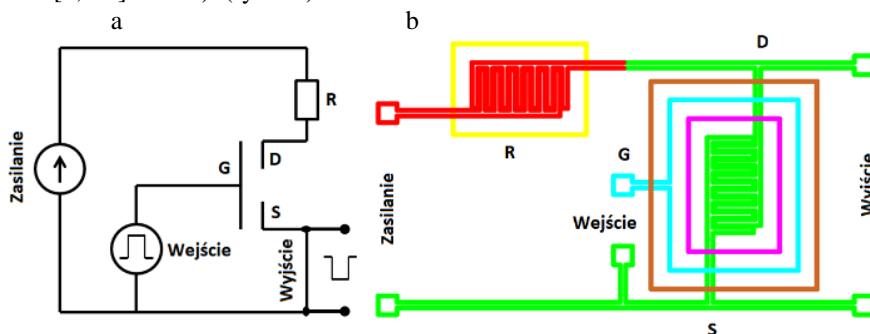
Drukowany inwerter napięcia z półprzewodnikami organicznymi

Adam Łuczak¹, Jarosław Jung¹, Jacek Ulański¹
 email:adam.luczak@p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

Organiczne elementy elektroniczne oraz przewodniki zawierające nanocząstki srebra mogą być nanoszone na elastyczne podłoża metodą druku atramentowego. Umożliwia to budowanie obwodów elektronicznych, których koszt wytwarzania jest znacznie mniejszy niż podobnych układów wykonanych klasyczną technologią z wykorzystaniem krzemu. Obwody te zawierają ścieżki przewodzące, rezystory, organiczne diody i tranzystory. Przykładami urządzeń tzw. elektroniki organicznej są bramki logiczne oraz czujniki.

W pracy przedstawiono urządzenie, które może być zastosowane w dwojaki sposób, jako bramka logiczna realizująca funkcję zaprzeczenia (tzw. inwerter napięcia) lub jako czujnik np. wody, acetylenu lub moniak [1] (rys. 1a). Obwód elektryczny został wytworzony metodą druku atramentowego z wykorzystaniem tuszy drukarskich zawierających zawiesiny cząstek nanosrebra oraz rozcieńczone półprzewodniki organiczne i izolatory polimerowe. Urządzenie zostało wytworzone w 4 etapach. W pierwszym, na foliowe podłożo, nadrukowana została srebrna elektroda bramki tranzystora, następnie, na elektrodę, naniesiony został dielektryk. Na tę strukturę nadrukowane zostały elektrody źródła-drenu, elektrody rezystora oraz ścieżki przewodzące. W ostatnim etapie, na obszarach opornika i tranzystora, nadrukowane zostały warstwy związków organicznych: w przypadku rezystora był to poli(3-heksylotiofen) (P3HT), zaś tranzystor był zbudowany z zastosowaniem półprzewodnika polimerowego poli(N-alkil diketopirolo-pirol ditiennylieno[3,2-b]tiofenu) (rys 1 b).



Rysunek 1 Schemat elektryczny inwertera napięcia a) oraz struktura wydruku urządzenia b), obszar niebieski sanowi bramkę tranzystora, brązowy - dielektryk, różowy i żółty- półprzewodniki, zielony - elektrody tranzystora oraz ścieżki przewodzące, czerwony - elektrody opornika (czujnika).

Konstrukcja urządzenia jest typowa, ale rezystor wykonany został z cienkiej warstwy P3HT, której rezystancja zmienia się znacząco wraz ze stężeniem analitu w atmosferze otoczenia. Urządzenie z odkrytą warstwą opornika działa tak jak dzielnik napięcia, w którym w wyniku zmian stężenia analitu (a w konsekwencji) następuje zmiana rezystancji opornika oraz napięcia wyjściowego w urządzeniu. Gdy rezystor jest hermetycznie odizolowany od wpływu czynników atmosferycznych, to napięcie wyjściowe sterowane jest napięciem bramki i układ działa tak jak konwencjonalna bramka realizująca logiczną funkcję zaprzeczenia.

Autorzy pragną złożyć podziękowania dla programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - projekt First TEAM/2017-3/26 za wsparcie finansowe badań. Badania były współfinansowane z projektu Niemieckiego Ministerstwa Edukacji i Badań Naukowych: Extending International Cooperation and Future Prospects in Printed Electronics between Technological Universities of Lodz, Wroclaw, Novi Sad, Pardubice and Technische Universität Chemnitz

[1] Zongbiao Ye, et al. *Integrated Ferroelectrics*, 154:73–81, **2014**

Ambipolarne półprzewodniki kopolimerowe (akceptor – akceptor)

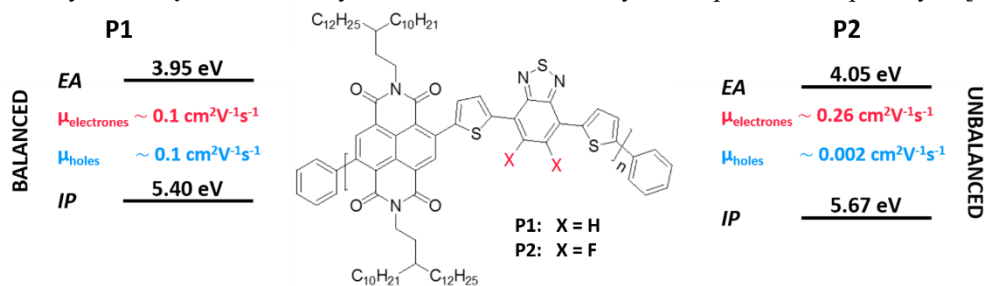
Hanna Makowska¹, Cunbin An², Wojciech Pisula^{1,2}, Tomasz Marszałek^{1,2}, Martin Baumgarten²
 email: marszalek@mpip-mainz.mpg.de

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, Żeromskiego, 116, 90-924, Łódź

²Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

W ciągu ostatnich kilkunastu lat znacznie wzrosło zainteresowanie ambipolarnymi polimerami skoniugowanymi ze względu na ich potencjalne zastosowanie w organicznych tranzystorach z efektem polowym (z ang. organic field-effect transistors – OFETs) [1]. Kopolimery z odpowiednio dobraną jednostką z nadmiarem elektronów (donora - D) do silnej jednostki z niedoborem elektronów (akceptora - A) mogą być przykładem materiałów o zrównoważonym transporcie ambipolarnym. W przypadku złego doboru grup A i D kopolimer wykazywać będzie wysoko niezrównoważony transport ambipolarny lub tylko transport unipolarny [2]. W niniejszej pracy opisano innowacyjne podejście wytworzenia materiałów ambipolarnych, zsyntezowano dwa kopolimery typu akceptor-akceptor (A1-A2): P1 i P2 (Rysunek 1), które składają się z grup diimidu naftalenowego (NDI) – silnego akceptora oraz benzotiadiazolu (BT) lub NDI i difluoro-BT (F-BT).

Podstawowym celem niniejszych badań było określenie wpływu podstawionych heteroatomów (F) do grupy BT na mikrostrukturę, morfologię powierzchni oraz transport nośników ładunków. W tym celu przeprowadzono badania mikrostruktury - GIWAXS (z ang. grazing-incidence wide-angle x-ray scattering – szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska cienkich warstw), badania morfologii powierzchni za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz zbadano właściwości elektryczne wytworzonych tranzystorów OFET. Na ich podstawie możliwe było postawienie następujących wniosków: i) dodatkowe heteroatomy (F) nie wpływają na uporządkowanie głównych łańcuchów polimeru oraz na morfologię powierzchni, ii) słabsze grupy akceptorowe (BT i F-BT) wykazały elektrodonorowy charakter, dzięki czemu polimer P1 charakteryzował się zrównoważonym, a P2 niezrównoważonym transportem ambipolarnym. [3]



Rysunek 1. Struktura chemiczna kopolimerów P1 i P2 typu akceptor – akceptor z wypisanymi poziomami HOMO i LUMO oraz ruchliwościami dziur i elektronów [3].

Badania realizowane były w ramach projektu SONATA BIS Narodowego Centrum Nauki UMO2015/18/E/ST3/00322, a kontynuowane są w ramach programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - projekt First TEAM/2017-3/26.

[1] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angewandte Chemie International Edition* 2008, **47**, 4070–4098.

[2] J. Fan, J.D. Yuen, M. Wang, J. Seifert, J. Seo, A.R. Mohebbi, D. Zakhidov, A. Heeger, F. Wudl, *Advanced Materials* 2012, **24**, 2186–2190.

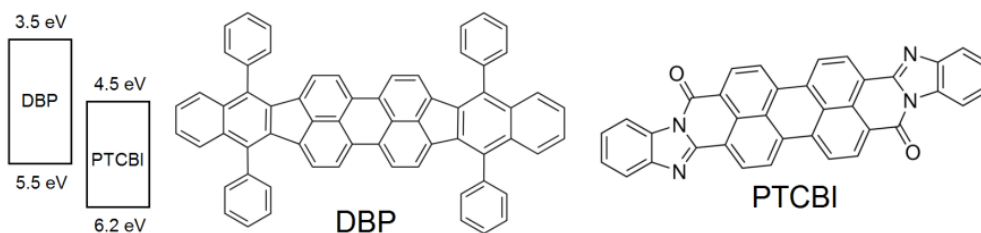
[3] C. An, H. Makowska, B. Hu, R. Duan, W. Pisula, T. Marszałek, M. Baumgarten, *RSC Advances* 2018, **8**, 16464–16469.

Zjawisko fotowoltaiczne w układzie z planarnym złączem PTCBI/DBP

Rafał Marczyński¹, Justyna Szostak¹, Ryszard Signerski¹, Grażyna Jarosz¹
 email: rafal.marczynski@pg.edu.pl

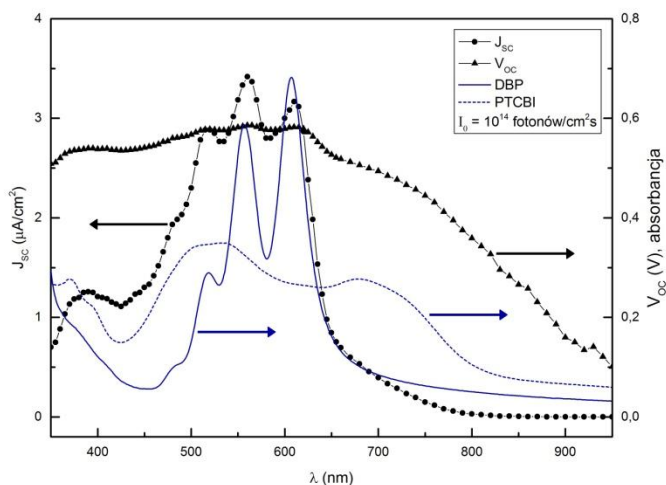
¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
 Politechnika Gdańska 80-233 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12

Przedmiotem badań jest układ fotowoltaiczny oparty na planarnym złączu dwóch barwników perylenowych: N,N'-diphenylglyoxaline-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid diacidamide (PTCBI) i 5,10,15,20-tetraphenylbisbenz[5,6]indeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (DBP). Wzory strukturalne obu molekuł zostały przedstawione na rysunku 1. Pierwszy z barwników jest dobrze znanym materiałem akceptorowym zastosowanym w ogniwie Tanga [1]. Drugi natomiast jest materiałem o własnościach donorowych, który pozwala uzyskać dość wysokie napięcie obwodu rozwartego [2]. Dodatkowo w układzie zastosowano warstwy buforowe, które poprawiają transport nośników generowanych na złączu donor-akceptor do elektrod, przeciwdziałają wygaszaniu ekscytronów przy elektrodach oraz zabezpieczają warstwę aktywną przed wnikiem atomów metalu przy naporowaniu zewnętrznej elektrody [3,4].



Rysunek 1. Układ poziomów HOMO i LUMO warstw aktywnych oraz wzory strukturalne DBP i PTCBI.

Układ został wytworzony techniką próżniowego naporowania. Na podłoże szklane w połowie pokryte ITO kolejno zostały naniesione następujące warstwy: MoO₃ (5), DBP (38), PTCBI (60), BCP (15) oraz elektroda Ag (60). W nawiasach podano grubości warstw wyrażone w nanometrach. Szybkość naporowywania organicznych warstw aktywnych nie przekraczała 0,5 Å/s.



Rysunek 2. Widma gęstości prądu zwarcia (kropki), napięcia obwodu rozwartego (trójkąty) oraz absorpcji warstw: DBP (linia ciągła) i PTCBI (linia przerywana).

Analiza struktury energetycznej układu (rys.1) wskazuje, że różnica energii między poziomem LUMO akceptora a poziomem HOMO donora, wynosi 1 eV. Rysunek 2 przedstawia widmo gęstości prądu zwarcia (J_{sc}), napięcia obwodu rozwartego (V_{oc}) oraz widma absorpcji warstw DBP i PTCBI. Układ był oświetlany stałym strumieniem fotonów o natężeniu $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ od strony ITO. Z analizy widm J_{sc} i V_{oc} wynika, że dominujący wkład w efekt fotowoltaiczny mają ekscytony generowane w DBP. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę wysoką, bo sięgającą $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, wartość współczynnika absorpcji tego materiału [2]. Na rysunku widać niewielkie przesunięcia maksimum J_{sc} względem maksimum absorpcji DBP w kierunku fal dłuższych. Może to być związane z faktem, że długość drogi dyfuzji ekscytonów w DBP jest mniejsza niż grubość zastosowanej warstwy DBP, co powoduje, że nie wszystkie ekscytony generowane w DBP mają szansę w czasie swojego życia dotrzeć do międzypowierzchni donor-akceptor. Innym powodem tego niewielkiego przesunięcia może być wkład ekscytonów generowanych w PTCBI w proces fotogeneracji nośników ładunku na złączu donor-akceptor. Widmo V_{oc} w zakresie dłuższych fal i poza silną absorpcją DBP odzwierciedla widmo absorpcji PTCBI, co potwierdza udział również ekscytonów generowanych w PTCBI w efekcie fotowoltaicznym.

Na układzie przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych i wyznaczono podstawowe parametry fotowoltaiczne. Wykonano również pomiary charakterystyk małosygnałowej impedancji. Na tej podstawie wyznaczono oporności pasożytnicze występujące w układzie.

[1] C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 1986, **48**, 183-185.

[2] Y. Peng, L. Zhang, T. L. Andrew, *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, 083304 - 1-4.

[3] J. Szostak, R. Signerski, J. Godlewski, *Physica Status Solidi A* 2013, **210**, 2353-2358.

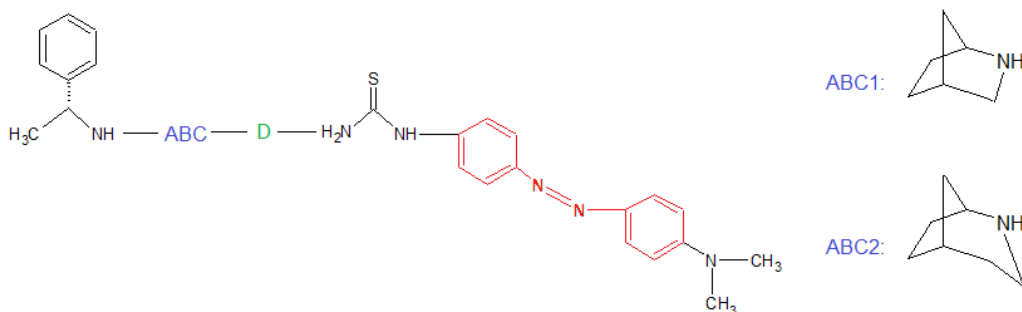
[4] R. Signerski, G. Jarosz, *Opto-Electronics Review*, 2011, **19**, 468-473.

Optyczne sterowanie właściwościami fizykochemicznymi pochodnych azabicyklotiomocznika

Martyna Michalska¹, Anna Wąsiak¹, Hanna Orlikowska², Anna Sobolewska¹, Karolina Kamińska¹,
Elżbieta Wojaczyńska¹, Stanisław Bartkiewicz¹
email: 234040@student.pwr.edu.pl

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
²Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska, wyb. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław

Materiały fotochromowe, od kilku dekad wykorzystywane są w procesach przetwarzania informacji optycznej. Ze względu na możliwości modyfikacji struktury molekularnej, szczególnie interesujące okazały się materiały zawierające ugrupowanie azobenzenowe. W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się na charakterystyce nowych związków zawierających wiązanie azowe, opartych na 2-azabicykloalkanach z ugrupowaniem tiomocznikowym (Rys. 1). Docelowe produkty do badań zsyntezowano min. w reakcji sprzęgania odpowiedniej bicyklicznej aminy i związku azowego z ugrupowaniem izotiocyananowym.



Rys. 1. Wzór strukturalny badanych związków, gdzie *ABC1* i *ABC2* to różne struktury 2-azabicykloalkanowe występujące w badanych przez związkach, a *D* jest prostym wiązaniem lub łańcuchem alkilowym.

Pochodne 2-azabicykloalkanowe znajdują szerokie zastosowanie zarówno w badaniach nad aktywnością biologiczną jak i w syntezie stereoselektywnej [1]. Wpływ modyfikacji heterocyklicznego, usztywnionego fragmentu bicyklicznego z ugrupowaniem tiomocznikowym i wiązaniem azowym na właściwości fizykochemiczne będzie przedmiotem prezentacji. Szczególnie istotne będzie zbadanie czynników wpływających na aktywność chemiczną materiału.

Praca była w części finansowana ze środków Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Badania zrealizowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki 014/15/B/ST8/00115.

[1] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, K. Kleniewska, M. Dorsz, T. K. Olszewski, *Organic & Biomolecular Chemistry* 2015, **13**, 61160-6148

Polimerowe hybrydy syntetyzowane metodą PISA zawierające nanocząstki srebra jako podłoża do badań SERS.

Julita Muszyńska¹, Yaoming Zhang², Paulina Filipczak¹, Gokhan Demirci², Onur Centikaya¹,
Marcin Kozanecki¹, Joanna Pietrasik², Krzysztof Matyjaszewski^{1,3}
email: julita.muszynska@edu.p.lodz.pl

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

²Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Barwników i Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

³Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue,
Pittsburgh, PA 15213, USA

Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana (*ang. Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) umożliwia analizę różnych molekuł organicznych w bardzo niskich stężeniach (nawet 10^{-11} M). Zjawisko wzmocnienia sygnału Ramana zachodzi gdy cząsteczka analitu znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie nanoustrukturyzowanych powierzchni lub nanocząstek metali szlachetnych. W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie efektywnymi podłożami do SERS, głównie ze względu na ich zastosowanie w analizie związków biologicznie czynnych, w tym białek.

Zjawisko SERS jest zależne od wielu czynników, m. in.: rodzaju podłoża, budowy chemicznej analitu, wielkości i kształtu nanocząstek metalu, grubości i jednorodności warstwy analitu, oddziaływań pomiędzy analitem a nanocząstkami, a także od długości fali wzbudzającej [1]. Dla efektu SERS istotne są tzw. „hot spoty” - obszary w przestrzeniach między nanocząstkami metali dające bardzo silne wzmocnienie sygnału. Ich skuteczne wytworzenie nadal stanowi bardzo duże wyzwanie, zaś działanie wynika z powierzchniowego rezonansu plazmonowego (*ang. Local Surface Plasmon Resonance*), które prowadzi do wzmocnienia lokalnego pola elektromagnetycznego [2,3]. Kolejnym wyzwaniem jest wytworzenie homogenicznej monowarstwy badanej substancji pozwalającej na efektywne wykorzystanie powierzchni metalu.

Celem prezentowanych badań była synteza nanocząstek srebra o kontrolowanym rozmiarze przy użyciu szablonów polimerowych, które były wytwarzane na drodze polimerizacji indukującej samoorganizację (PISA – *ang. Polymerization Induced Self-Assembly*). Polega ona na syntezie kopolimeru blokowego złożonego z bloków o różnej rozpuszczalności w danym rozpuszczalniku.

W niniejszej pracy wytworzono kopolimery: polikwas akrylowy – blok – polistyren (PAA-b-PS), które w wyniku samoorganizacji wytworzyły sferyczne struktury o rozmiarach 60-80 nm, przy czym PS stanowił rdzeń, zaś PAA otoczkę. Uzyskane matryce były następnie „dekorowane” nanocząstkami Ag o rozmiarach kilku nm (redukcja jonów Ag^+). Ich stabilizację zapewniały silne oddziaływania elektrostatyczne z grupami karboksylowymi PAA [4]. Uzyskane materiały różniące się długością bloków PAA oraz stosunkiem molowym Ag^+ i COOH zostały zbadane pod kątem przydatności do badań SERS związków modelowych: adeniny oraz fioletu krystalicznego. Zbadano również wpływ warunków osadzania uzyskanych nanocząstek na różne podłoża (metaliczne i dielektryczne), przy czym osadzania dokonano różnymi metodami. Najbardziej jednorodne i zarazem najcieńsze warstwy uzyskano przy użyciu metod wylewania strefowego (*ang. zone casting*) oraz na wirujące podłoże (*ang. spin coating*). Najlepszy efekt SERS otrzymano dla próbek, w których stosunek Ag^+/COO^- wynosił 1:1 oraz 1:3.

[1] Hristy L. Haynes et al., *Anal. Chem.*, 2005, 338-346.

[2] Hung-Ying Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13698-13705

[3] Robert C. Mahler, *SERS Hot Spots* [in:] Challa S. S. R. Kumar (eds.) *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, p. 215-260.

[4] Yaoming Zhang et al., *Polymer*, 2017, **129**, 144-150.

Mikrospektroskopia ramanowska i fluorescencyjna w badaniach wnikania fotouczulaczy w skórę

Ariadna B. Nowicka¹, Kamil Kędziński¹, Tomasz Osmałek², Anna Froelich²
 email: ariadna.nowicka@put.poznan.pl

¹Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

²Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Nowotwory skóry należą do jednych z najczęściej diagnozowanych nowotworów na świecie, dlatego poszukuje się nowych i skutecznych metod do walki z nimi. Leczenie tradycyjne nie zawsze pozwala na całkowite usunięcie zmian nowotworowych a ponadto jest obarczone ryzykiem uszkodzenia tkanek zdrowych [1]. Jedną z coraz bardziej popularnych i powszechnie akceptowanych technik, w terapii nowotworów skóry jest terapia fotodynamiczna PDT (*Photodynamic Therapy*) wykorzystująca barwniki fotouczulające, które w wyniku aktywacji światłem widzialnym generują tlen singletowy, niszczący komórki nowotworowe [2]. Obecnie barwniki najczęściej aplikowane są drogą dożylną, co zwykle niesie za sobą ryzyko wystąpienia ogólnej fotowrażliwości skóry. Dlatego też w ciągu ostatnich kilku lat nastąpił znaczny wzrost zainteresowania możliwością miejscowego podawania barwników, bezpośrednio na powierzchnię skóry w miejscu wystąpienia zmian nowotworowych.

Przedmiotem prezentowanych badań jest możliwość wykorzystania ramanowskiej i fluorescencyjnej mikrospektroskopii konfokalnej jako użytecznych narzędzi w ocenie przenikania barwników stosowanych w PDT, przez poszczególne warstwy skóry. Jako model skóry ludzkiej w badaniach wykorzystano skórę wieprzową [3].

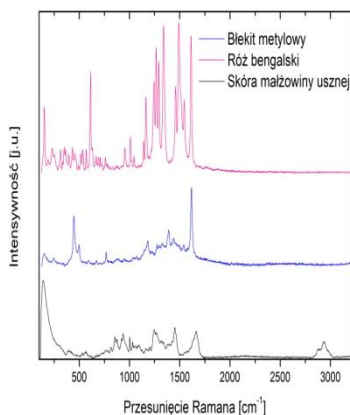


Fig.1. Widma ramanowskiego rozpraszania światła dla różu bengalskiego, błękitu metylenowego oraz skóry mażowiny usznej świni

Badania zostały wykonane w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej nr 06/65/DSMK/0007

[1] J. Ferlay, et al., *Eur. J. Cancer*, 2013, **49**, 1374–1403

[2] B. C. Wilson, M. S. Patterson, *Phys. Med. Biol.* 2008, **53**, 61–109

[3] S. Tfaili et al. *Analyst* 2012, **137**, 3673,

Dielektryczne właściwości nanokrystalicznych ferrytów

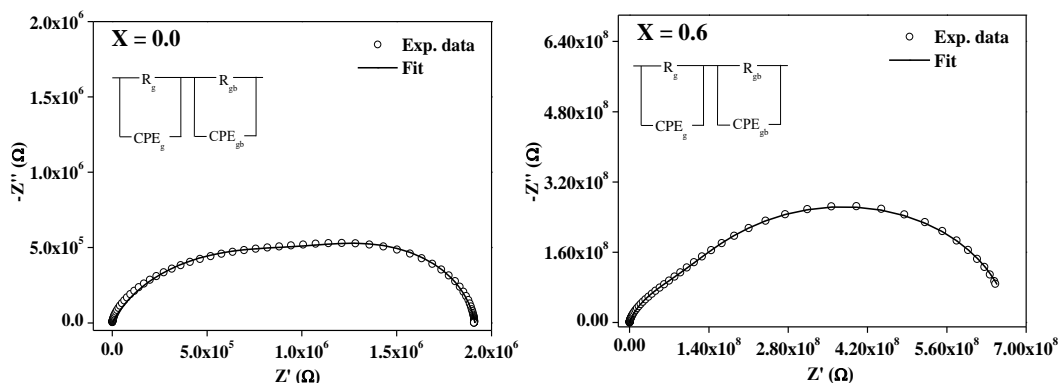
Lidia Okrasa¹, C. Murugesan²
 email: lidia.okrasa@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²Department of Physics, School of Physical, Chemical and Applied Sciences, Pondicherry University, Puducherry – 605 014, Indie

Nanomateriały cieszą się powszechnym zainteresowaniem i wykorzystaniem w wielu dziedzinach takich, jak nanoelektronika, nanomagnetyzm, nanofotonika, nanomechanika itp. W dziedzinie nanomagnetyzmu jednym z materiałów cieszących się zainteresowaniem są ferryty spinelowe, ponieważ wykazują lepszą rezystywność elektryczną i niezwykle właściwości magnetyczne. Ogólny wzór ferrytu spinelowego wynosi MFe_2O_4 (gdzie $M = Mg, Co, Ni, Zn$ lub inne metale) a jony tlenu tworzą środkową siatkę sześcienną. Ważne właściwości ferrytów spinelowych są kontrolowane przez rozmieszczenie kationów metali. Spośród trzech rodzajów (normalne, odwrócone i mieszane) ferryty mieszane są uważane za istotne materiały ze względu na ich szeroki zakres właściwości. W ostatnich dziesięcioleciach przeprowadzono wiele badań w celu polepszenia elektrycznych i magnetycznych właściwości ferrytów końcowych poprzez zastąpienie dwuwartościowych kationów syntezą mieszanych nano ferrytów przy użyciu różnych metod syntezy.

Obiektem przedstawionych tu badań był nanokrystaliczne ferryty $MgFe_2O_4$ i $CuFe_2O_4$ oraz nanoferryty z różnym zawartością Zn: $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ i $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Były one zsyntetyzowane za pomocą nowoczesnej metody spalania. Głównym celem tej pracy było zbadanie wpływu budowy chemicznej na strukturę, wielkość krystalitów a w efekcie i na właściwości elektryczne badanych ferrytów.



Rys. 1. Wykresy Cole-Cole dla wybranych nanokrystalików $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ w temperaturze $30^\circ C$.

Bistabilne surfaktanty fotochromowe

Hanna Orlikowska^{1,2}, Stanisław Bartkiewicz², Zbigniew Galewski³
 email: 221300@student.pwr.edu.pl

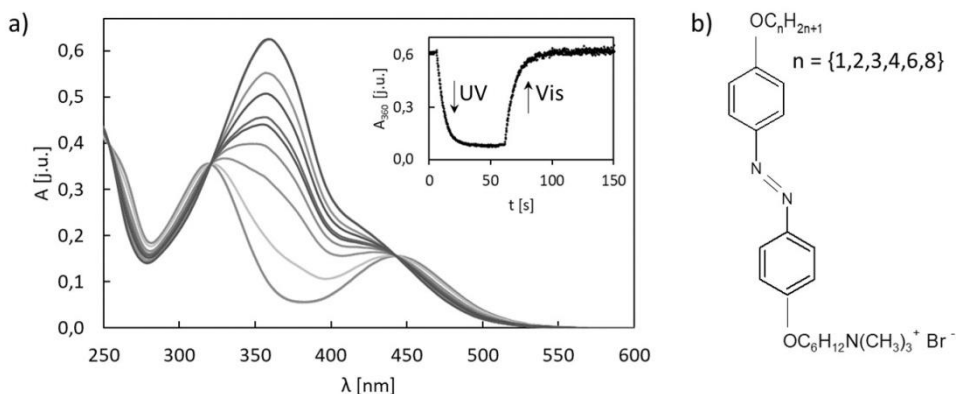
¹Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska, Wyb. S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wyb. S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

³Wydział Chemii, Uniwersytet Wroclawski, Plac Uniwersytecki 1, 50-137 Wrocław

Związki fotochromowe są szeroko badane ze względu na ich duży potencjał aplikacyjny. Wykorzystywane są m.in. do konstruowania pamięci optycznych lub jako materiały optyki nieliniowej [1]. Surfaktanty na bazie molekuł fotochromowych znajdują potencjalne zastosowanie także w światłoczułych systemach dostarczania leków [2] oraz do pułapkowania i transportowania mikrocząstek na powierzchni cieczy [3]. Klasą intensywnie badanych materiałów fotochromowych są pochodne azobenzenu, które wykazują zdolność do odwracalnej fotoindukowanej izomerizacji typu *trans*–*cis*. Powrót do pierwotnej formy realizowany jest na drodze termicznej, w czasie charakterystycznym dla danego związku, lub po oświetleniu inną długością fali.

W prezentacji przedstawione zostaną rezultaty badań dotyczących zjawiska fotochromii dla serii surfaktantów kationowych, zawierających w swej strukturze ugrupowanie azobenzenu. Analizowane związki wykazują stabilność termiczną obu form fotochromowych. Pomiar spektroskopowe UV-Vis przeprowadzono dla roztworów wodnych. Związki wzbudzano światłem o długości fali $\lambda = 365$ nm, natomiast powrót *cis*–*trans* indukowano wykorzystując $\lambda = 460$ nm.



Rys. 1. a) Zmiany widma absorpcyjnego wodnego roztworu surfaktantu azobenzenu ($n=2$) pod wpływem oświetlenia światłem z zakresu UV oraz Vis, b) struktura chemiczna badanych związków.

Praca została finansowana ze środków Wydziału Podstawowych Problemów Techniki PWr. Badania zrealizowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki 2014/15/B/ST8/00115.

[1] S. Hvilsted, C. Sa´nchez, R. Alcala, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 6641-6648.

[2] S. Geng, Y. Wang, L. Wang, T. Kouyama, T. Gotoh, S. Wada, J-Y Wang, *Sci. Rep.* 2017, **7**:39202, 1-13.

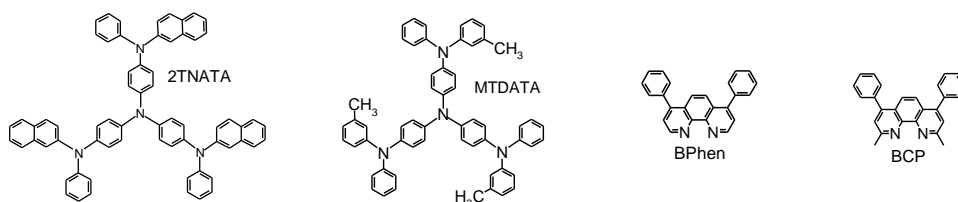
[3] S. N. Varanakkottu, S. D. George, T. Baier, S. Hardt, M. Ewald, M. Biesalski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 7291-7295.

Wpływ promienia pary elektron - dziura na magnetomodulację fluorescencji ekscypleksowej w układach organicznych

Daniel Pelczarski¹, Piotr Grygiel¹, Waldemar Stampor¹
 email: daniel.pelczarski@pg.edu.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
 Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Metodą próżniowego naparowania wytworzono dwuskładnikowe warstwy typu donor elektronu – akceptor elektronu (w stosunku objętościowym 1:1). Rolę donora elektronu (D) w tych układach spełniają pochodne amin (2TNATA, m-MTDATA), natomiast batofenantrolina (BPhen) oraz batokuproina (BCP) wykazują cechy akceptora elektronu (A).



Rys. 1. Wzory półstrukturalne molekuł badanych materiałów

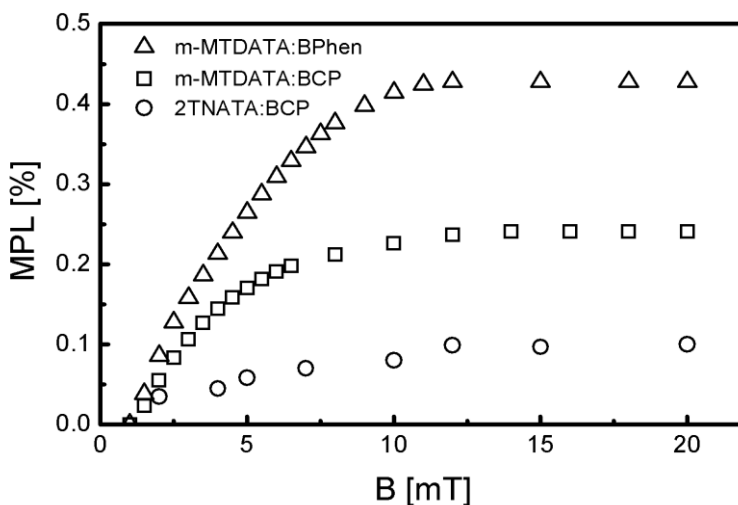
Układy takie stosowane są jako emitery w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Stany wzbudzenia elektronowego mają charakter ekscypleksów (D-A)*, co znajduje odzwierciedlenie w charakterystycznym widmie fluorescencji przesuniętym w stronę fal długich względem widm fluorescencji donora i akceptora.

Pomimo intensywnych badań, które zostały dotychczas poczynione, mechanizmy odpowiedzialne za efekty magnetyczne na fotoluminescencji (MPL) są nadal przedmiotem dyskusji naukowej [1-3]. W celu wyjaśnienia efektów magnetycznych, które mają miejsce na skali oddziaływań nadsztylnych (pole magnetyczne o indukcji kilku mT) posłużono się modelem par elektron – dziura (e-h) w skrócie EHP. W modelu tym konwersja międzysystemowa pomiędzy parami singletowymi i trypletowymi, $^1(e-h) \leftrightarrow ^3(e-h)$, jest osłabiana przykładanym polem magnetycznym, w wyniku rozszczepienia Zeemana stanu trypletowego. Należy zauważyć, że dla par e-h, które charakteryzują się krótkim promieniem, rozszczepienie singlet – tryplet jest tak duże, że blokuje przejście międzysystemowe. Konwersja międzysystemowa zachodzi wydajniej w przypadku stanów singletowych i trypletowych o zbliżonej energii (stany quasi-zdegenerowane), co jest cechą charakterystyczną par o odpowiednio większym promieniu (elektrostatyczne oddziaływania wymienne słabną wykładniczo wraz ze zwiększaniem się odległości par e-h [4]). Mechanizm konwersji par e-h jest tu związany z precesją elektronowych dipoli magnetycznych w polu magnetycznym nadsztylnym pochodzącym od dipoli jądrowych (protonów).

W pracy, korzystając z techniki detekcji fazoczułej, wykonano pomiary elektromodulowanej fluorescencji ekscypleksowej, a następnie stosując formalizm teorii Onsagera oraz jego rozszerzenia zaproponowanego przez Sano-Tachię-Noolandi'ego-Honga (model STNH), wyznaczono długości promieni par e-h. Ponadto przeprowadzono pomiary magnetomodulowanej fluorescencji ekscypleksowej dla badanych warstw dwuskładnikowych (rys. 2). Zaobserwowano korelację pomiędzy rozmiarami par e-h a wielkością sygnału MPL, przy czym największy efekt magnetyczny odnotowano dla warstw, w których pary e-h charakteryzują się najdłuższym promieniem. Obserwacje te zgodne są z zaproponowanym wcześniej modelem EHP.

Tabela 1. Wartości promieni par e-h oraz efektu magnetycznego (MPL) w badanych układach dwuskładnikowych

Badane układy	Promień pary e-h [\AA]	Efekt magnetyczny [%]
m-MTDATA:BPhen	27.1	0.43
m-MTDATA:BCP	23.4	0.24
2TNATA:BCP	20.6	0.10



Rys. 2. Wpływ pola magnetycznego na fluorescencję ekscypleksową (MPL) dla trzech różnych układów dwuskładnikowych

- [1] B. Hu, L. Yan, M. Shao, *Advanced Materials*. 2009, **21**, 1500-1516.
 [2] W. Wagemans, B. Koopmans, *Physica Status Solidi (b)* 2011, **248**, 1029-1041.
 [3] D. Pelczarski, P. Grygiel, K. Falkowski, M. Klein, W. Stampor, *Organic Electronics* 2015, **25**, 362-376.
 [4] H. Hayashi, *Introduction to Dynamic Spin Chemistry*, World Scientific, Singapore

Nowe organiczne materiały elektrochromowe: Synteza i charakterystyka

Sandra Pluczyk¹, Anna Kotowska¹, Marta Błaszczuk¹, P. Wagner²
email: sandra.pluczyk@polsl.pl

¹ Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Strzody 9, 44-100 Gliwice

²ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, Intelligent Polymer Research Institute,
University of Wollongong, Wollongong, NSW, Australia

Dynamiczny rozwój nowych technologii wymaga nieustannego poszukiwania nowych materiałów spełniających coraz bardziej wyszukane wymagania. Obecnie jedną z prędko rozwijających się dziedzin nauki o niebagatelnym potencjale jest tzw. elektronika organiczna. Zastąpienie konwencjonalnych półprzewodników nieorganicznych, materiałami organicznymi niesie ze sobą wiele korzyści, takich jak m.in. obniżenie wagi oraz zwiększenie elastyczności układów konstruowanych na bazie materiałów organicznych. Materiały do nowych, innowacyjnych zastosowań elektronicznych i optoelektronicznych poza właściwościami półprzewodnikowymi oraz stabilnością i odwracalnością procesów redoks powinny również wykazywać szereg dodatkowych właściwości takich jak absorpcja, emisja światła o danej barwie, elektrochromizm, elektrofluorochromizm itd.

Niniejsza praca dotyczy badań nowych organicznych materiałów elektrochromowych. Analizie elektrochemicznej oraz spektroskopowej poddano układy niskocząsteczkowe jak również oligomerowe oraz polimerowe. Układy wysokocząsteczkowe zsyntezowano metodami elektrochemicznymi otrzymując warstwy przewodzące na powierzchni elektrody szklanej pokrytej tlenkiem indy i cyny (ITO, ang. *indium-tin oxide*) lub elektrody platynowej. W celu określenia właściwości badanych materiałów zastosowano techniki elektrochemiczne (cykliczna voltamperometria, różnicowa voltamperometria pulsowa) oraz spektroskopowe i spektroelektrochemiczne, takie jak m.in. UV-Vis-NIR, EPR, Raman. Otrzymane warstwy poddano również analizie transmisyjnej w celu zweryfikowania ich użyteczności pod kątem zastosowania w oknach elektrochromowych.

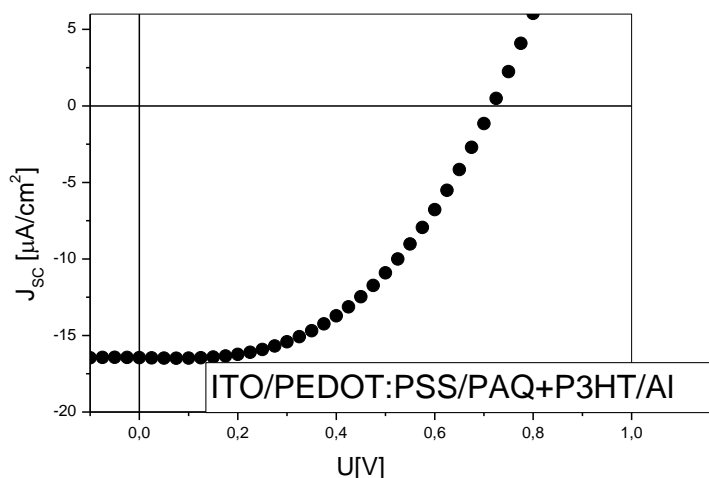
Zastosowanie materiałów organicznych w urządzeniach optoelektronicznych

Monika Pokładko-Kowar¹, Andrzej Danel²
email: mpokladkokowar@pk.edu.pl

¹ Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska, Podchorążych 1, 30-084 Kraków, Polska,

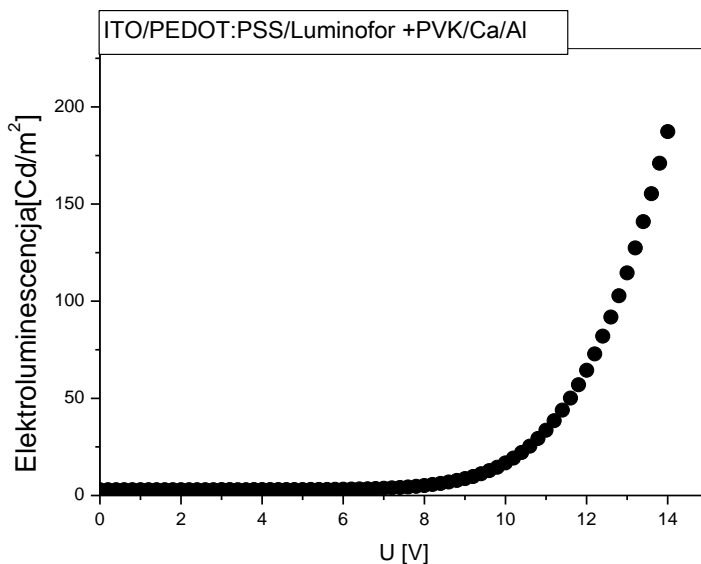
² Instytut Chemii i Fizyki, Zakład Chemii, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie,
Balicka 122, Kraków, 31-149, Polska

Na przestrzeni ostatnich dekad materiały organiczne z uwagi na szereg swoich zalet, a przede wszystkim na bezpieczeństwo dla środowiska bada się pod kątem zastosowania ich w ogniwach fotowoltaicznych, diodach elektroluminescencyjnych, a także w tranzystorach. Rosnące zainteresowanie materiałami organicznymi, wynika z niskich kosztów produkcji, łatwości wykonania, giętkości, ich właściwości przetwórczych w porównaniu z materiałami nieorganicznymi [1-7]. Wykonane zostały ogniwa fotowoltaiczne typu „heterozłącze objętościowe” o strukturze ITO/PEDOT:PSS/warstwa aktywna/Al. Warstwa aktywna była mieszaniną pochodnej z grupy 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinolin - PAQ oraz poli(3-heksylotiofen-2,5-diyl)- P3HT. Wykonano pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych przy użyciu miernika Keithley 2400 (Rys. 1) na podstawie, których wyznaczone zostały parametry charakteryzujące ogniwa fotowoltaiczne.



Rysunek 1. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla ogniwa fotowoltaicznego typu „heterozłącze objętościowe o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PAQ+P3HT/Al.

W ramach badań wykonane zostały metodą *spin-coatingu* organiczne diody świecące o następującej konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/luminofor w matrycy polimerowej (PVK)/Ca/Al. Charakterystyki prądowo-napięciowe, elektroluminescencyjno-napięciowe (Rys.2) oraz elektroluminescencyjno-prądowe, zbudowanych komórek zostały zmierzone przy pomocy źródła prądowego KEITHLEY 2400 SourceMeter oraz pikoamperomierza KEITHLEY 2400.



Rysunek 2. Charakterystyka elektroluminescencyjno-napięciowa dla zbudowanej diody świecącej na bazie materiałów organicznych.

- [1] C.Brabec, V.Dyakonov, J.Parisi, N.S.Sariciftci „Organic Photovoltaics Concepts and Realization”, Springer – Verlag Berlin Heidelberg , 2003.
- [2] D. Azevedoa, J. N. Freitas, R. Aparecida Domingues, M. Meira Faleiros, T. Dib Zambon Atvars, Synthetic Metals 2017, **233**, p. 28–34.
- [3] D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y.Kim, Prog. Polym. Sci. 2000, **25**, p. 1089.
- [4] J. Nizioł, A. Danel, E. Gondek, P. Armatys, J.Sanetra, Macromol. Symp. 2004, **212**, p. 473.
- [5] C. Fan, C. Yang, Chem. Soc. Rev., 2014, **43**, p. 6439-6469.
- [6] S.Sun, Z.Fan, Y.Wang, J.Haliburton, *Journal of Materials Science*, 2005, **40**, p. 1429–1443.
- [7] P. Liu, X. Wang, Y. Zhang, X. Zhou, W. Deng, Synthetic Metals, 2005, **155**, p. 565-568.

Fotogeneracja nośników ładunku w mieszaninach pochodnej fulerenu C₆₀ z półprzewodnikami polimerowymi o różnych energiach poziomów HOMO

Arkadiusz Rybak^{1,2}, Anna Stefaniuk-Grams¹, Jarosław Jung¹
email: arkadiusz.rybak@p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny

² Studenckie Koło Naukowe NANO, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Fuleren C₆₀ modyfikowany estrem kwasu masłowego (PCBM) jest silnym akceptorem elektronów i wykazuje przewodnictwo elektryczne. Z mieszanin PCBM z półprzewodnikami polimerowymi wytwarzane są cienkie warstwy zawierające heterozłącze objętościowe. Warstwy te służą do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych o relatywnie wysokiej wydajności konwersji mocy [1]. Jednym z ważnych czynników odpowiedzialnych za jakość ogniw jest wydajność fotogeneracji nośników ładunku w PCBM, półprzewodniku oraz w obszarze złącza PCBM-półprzewodnik. Ważną rolę odgrywają również wzajemne relacje pomiędzy poziomami energetycznymi substratów, z których wykonano warstwę ogniwa [2].

W pracy przedstawiono wyniki badań fotoprzewodnictwa przeprowadzonych dla układów PCBM-półprzewodnik, przy czym półprzewodniki polimerowe charakteryzowały się różnymi energiami najwyższej obsadzonego orbitalu cząsteczkowego (w j. ang. highest occupied molecular orbital – HOMO). Próbkę pomiarową w postaci jednolitych, cienkich warstw o grubości kilku mikrometrów wykonano metodą wylewania roztworu na nieruchome metalowe podłoże. Roztwory PCBM w chlorobenzenu zawierały 10%_{wag.} domieszki półprzewodników polimerowych o roboczych nazwach: DPP-DTT, PCDTBT, PCPDTBT, PFO-DBT i PTB7.

Dla wytworzonych próbek, metodą kserograficzną [3], wykonano pomiary indukowanych światłem zaników potencjału powierzchniowego i na ich podstawie wyznaczono kwantową wydajność fotogeneracji nośników ładunku. Próbkę PCBM z 10% PFO-DBT, PCPDTBT i PCDTBT wykazywały bardzo dobre fotoprzewodnictwo. Prądy indukowane światłem zależały liniowo od liczby kwantów absorbowanych przez próbkę w jednostce czasu, co świadczy o tym, że procesy pułapkowania i rekombinacji nośników ładunku były zanedbywalnie małe. W każdym przypadku dodanie niewielkiej ilości polimeru do PCBM spowodowało znaczny wzrost kwantowej wydajności fotogeneracji nośników ładunku w zakresie długości fal, dla których absorpcja światła w PCBM i/lub w polimerach jest znikomo mała. Oznacza to, że w badanych kompozytach powstały złącza objętościowe, w sąsiedztwie których zachodziła efektywna fotogeneracja nośników ładunku. Zmierzone wartości wydajności fotogeneracji rosły wraz z ze zwiększaniem natężenia pola elektrycznego. Dodatek 10% PTB7 i DPP-DTT do PCBM skutkowało wzrostem przewodnictwa w ciemności i nie pozwalało na wyznaczenie kwantowej wydajności fotogeneracji metodą kserograficzną.

Projekt został sfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu „Diamentowy Grant” nr 0223/DIA/2013/42, nr rej. DI2012 02234 oraz z budżetu Działalności Statutowej Katedry Fizyki Molekularnej PŁ.

[1] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *Adv. Mater.* 2011, **23**, 3597–3602.

[2] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, et. All, *Adv. Mater.* 2006, **18**, 789–794.

[3] J. Jung, A. Stefaniuk-Grams, J. Ulański, *J. Phys. Chem. C* 2017, **121**, 20650–20661.

Polimer wdrukowany molekularnie na bazie karbazolu jako selektywna warstwa rozpoznająca chemoczuJNIKA

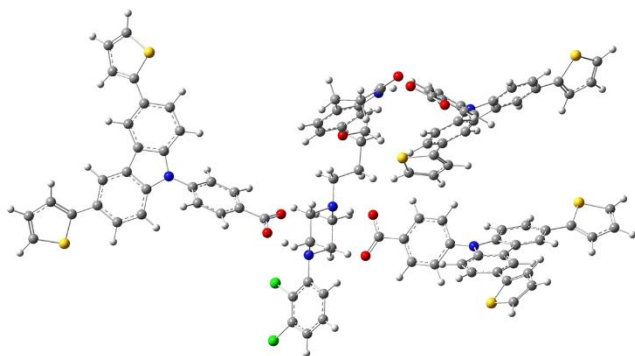
Renata Rybakiewicz¹, Maciej Cieplak², Marianna Gajda^{2,3}, Paula Materska-Wilczyńska²,
Jyoti^{1,2}, Krzysztof Noworyta², Włodzimierz Kutner^{1,2}
email: r.rybakiewicz@uksw.edu.pl

¹WMP. SNŚ, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Wóycickiego 1/3, Warszawa

²Institut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka 44/52, Warszawa

³Wydział Farmaceutyczny, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Banacha 1, 02-097 Warszawa

Celem niniejszej pracy było opracowanie i przetestowanie działania chemoczuJNIKA do selektywnego oznaczania aripipazolu. Aripipazol jest lekiem przeciwpsychotycznym stosowanym w leczeniu schizofrenii i zaburzenia afektywnego dwubiegunowego. Oznaczanie leków takich jak aripipazol w płynach ustrojowych (osoczu, surowicy, moczu i ślinie) jest niezbędne do oceny farmakokinetyki u pacjentów. Stąd potrzeba stworzenia trwałego, wiarygodnego i wydajnego narzędzia do szybkiej, selektywnej i bezpośredniej bioanalizy leków. Nowe narzędzia bioanalityczne - chemoczuJNIKI MIP - obniżą czasochłonność i poprawią efektywność badań farmakokinetycznych. Jako warstwę rozpoznającą czujnika zastosowano elektrochemicznie osadzony polimer wdrukowany molekularnie (ang. *molecularly imprinted polymer, MIP*). Do przygotowania MIP-u wykorzystano specjalnie w tym celu zaprojektowane monomery funkcyjne i sieciujące na bazie karbazolu. Monomery scharakteryzowano metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi. Przeprowadzono komputerowe modelowanie molekularne i obliczenia kwantowo-chemiczne DFT kompleksu pre-polimeryzacyjnego: aripipazolu z monomerami funkcyjnymi (Schemat 1). W wyniku obliczeń uzyskano wysoki ujemny przyrost entalpii swobodnej tworzenia ww. kompleksu ($\Delta G = -356$ kJ/mol) co wskazuje, że wytworzony kompleks jest trwały. W celu przygotowania chemoczuJNIKA osadzono cienką warstwę MIP-u metodą elektropolimeryzacji potencjodynamicznej. Właściwości osadzonych warstw scharakteryzowano metodami voltamperometrycznymi. Opracowany chemoczuJNIK wykazał wysoką selektywność i wykrywalność względem aripipazolu, logarytmiczny zakres stężeń 30-300 nM.



Schemat 1. Model szkieletowy zoptymalizowanej struktury kompleksu pre-polimeryzacyjnego aripipazolu z trzema cząsteczkami monomeru funkcyjnego na bazie karbazolu, modelowany molekularnie ab initio metodą B3LYP/3-21G(*).

Niniejsza praca jest współfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki (Grant nr NCN 2015/19/B/ST4/03743). Autorzy pracy składają podziękowania dla E. Gilant, P. Rudzki i A. Kutner z Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie za syntezę aripipazolu.

Prądy indukowane światłem i fotogeneracja nośników ładunku w mieszaninach fulerenu C₆₀ modyfikowanego estrem kwasu masłowego z polimerami nie wykazującymi przewodnictwa

Arkadiusz Selerowicz¹, Jarosław Jung¹

email: 164047@edu.p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Fuleren C₆₀ modyfikowany estrem kwasu masłowego (PCBM) jest często stosowany do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych. Wymieszany z półprzewodnikiem polimerowym wykazującym przewodnictwo dziurowe (np. poli (3-heksylofien, 2,2-diy) (P3HT)) tworzy na styku obu faz materiałów heterozłącze objętościowe. W mieszaninie polimer-estrem jest donorem, a PCBM akceptorem elektronów [1]. Często w procesie technologicznym do mieszaniny dodawana jest niewielka ilość polimeru nie wykazującego przewodnictwa elektrycznego (np. poli(metakrylan metylu) – PMMA [2] lub polistyren – PS [3]). Dzięki zastosowaniu dielektryka polimerowego można uzyskać lepszą mieszalność składników, co przyczynia się do powstawania objętościowego heterozłącza p-n (polimer-PCBM) o rozbudowanej powierzchni. Dzięki zwiększeniu efektywnej powierzchni złącza wydajność konwersji mocy wytworzonych ogniw jest większa w stosunku do OPV nie zawierających domieszki izolatora. Uznaje się, przy tym, że właściwości elektryczne kompozytu są wypadkową fotogeneracji i transportu nośników ładunku w PCBM i półprzewodniku polimerowym oraz fotogeneracji nośników w obszarze złącza półprzewodnik-PCBM, a izolator polimerowy nie bierze udziału w procesach fotogeneracji i transportu nośników.

W pracy przedstawiono wyniki badań zjawiska fotoprzewodnictwa w mieszaninach zawierających PCBM z niewielkim (5%) dodatkiem szeregu izolatorów polimerowych. Wybierając dielektryki starano się stosować polimery różniące się pomiędzy sobą budową łańcucha oraz grupami bocznymi. Przykładowo dokonano porównania fotoprzewodnictwa w układach zawierających polietylen, w którym występuje łańcuch węglowy o najprostszej budowie –CH₂– oraz polimery z łańcuchem alifatycznym. Użyto również polimerów, w których występuje zmiana podstawnika np. poli(chlorek winylu), którym na co drugim atomie węgla jeden z atomów wodoru jest zamieniony na atom chloru.

Badania wykonano metodą kserograficzną [4]. Dla każdej mieszaniny zmierzono fotoindukowane zaniki potencjału powierzchniowego, na podstawie których wyznaczono zależność kwantowej wydajności fotogeneracji nośników ładunku od natężenia pola elektrycznego oraz od energii absorbowanego światła. Wyniki badań pokazały, że zależnie od rodzaju domieszki polimerowej oddziaływanie pomiędzy domieszką a PCBM może spowodować zmniejszenie lub powiększenie prądów indukowanych światłem.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu „Diamentowy Grant” z funduszy projektu nr 0223/DIA/2013/42, nr rej. DI2012 02234 oraz przez z Fundusz Młodych Naukowców na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, nr W-3D/FMN/42G/2017.

[1] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *Adv. Mater.* 2011, **23**, 3597–3602

[2] Fu-Chiao Wu, Shu-Wei Hsu, Horng-Long Cheng, Wei-Yang Chou, and Fu-Ching Tang, *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 8691–8696

[3] Rui Wang, Zhen-Yu Di, Peter Müller-Buschbaum, Henrich Frielinghaus, *Polymer*, 2017, **121**(14), 173-182.

[4] J. Jung, R. Gisko, A. Rybak, *Przegląd Elektrotechniczny* 2009, **85**(2), 177-181

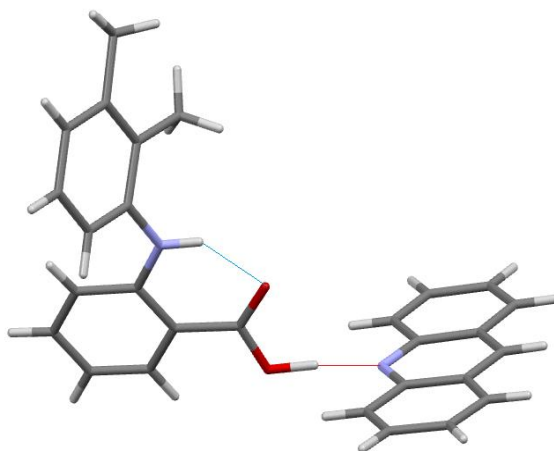
Struktura kompleksu kwasu mefenamowego z akrydyną

Adam Sroka¹, Marta S. Krawczyk¹, Irena Majerz¹
email: adam.sroka@umed.wroc.pl

¹Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu, Borowska 211a,
50-556 Wrocław,

Kwas mefenamowy należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Wykazuje również działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe i przeciwreumatyczne[1].

Akrydyna i jej pochodne należą do grupy policyklicznych amin trzeciorzędowych. Charakteryzują się dużą aktywnością biologiczną. i stosowane są jako leki przeciwpierwotniakowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwnowotworowe[2].



Rys. 1. Wzór strukturalny kompleksu kwas mefenamowy-akrydyna. (wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe – niebieska linia, międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe – czerwona linia)

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kompleksu kwasu mefenamowego z akrydyną jako potencjalnego leku o wielorakim działaniu oraz zbadanie jego struktury krystalicznej.

Powstanie kokryształu związane jest z utworzeniem kompleksu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, w którym proton z grupy karboksylowej jest związany z akceptorem protonu z grupy aminowej w akrydynie. Kompleks krystalizuje z dimetylosulfotlenku w typie grup przestrzennych *P*-1; stałe sieciowe: $a=8,052(3)$, $b=9,788(3)$, $c=14,695(4)$ Å, $\alpha=103,10(3)$, $\beta=101,01(3)$, $\gamma=98,15(3)^\circ$. Utworzone wiązanie wodorowe należy do silnych mostków wodorowych o długości (odległość donor...akceptor): 2,6173(15) Å (N-H...O); kąt wiązania NHO wynosi 173,8(14)°.

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N-H...O występujące w kwasie mefenamowym jest obecne również w kompleksie tego kwasu z akrydyną. Parametry geometryczne: długość wiązania wynosi 2,6661(16) Å, a kąt NHO ma wartość 138,2(13)°.

[1] T. Zając, M. Gorczyca, Chemia leków, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008, p.2004.

[2] K.Dzierzbicka, A. Kawzowicz A., A. Koc, M. Kukowska-Kaszuba, Wiadomości Chemiczne, **63**(2009), p.107-139.

Kwantowa wydajność elektroluminescencji organicznych kompleksów irydu emitujących bliską podczerwień

Marta Dmitrzak¹, Wojciech Mróz^{2,3}, Sagar Kesarkar⁴, Alberto Bossi⁴, Waldemar Stampor¹
email: wojciech.mroz@iit.it

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

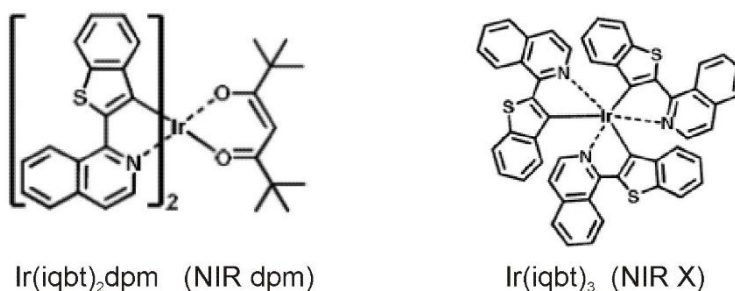
²Istituto per lo Studio delle Macromolecole–CNR, Via E. Bassini 15, 20133 Milano

³Istituto Italiano di Tecnologia, CNST PoliMi, Via G. Pascoli 70/3, 20133 Milano

⁴Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari–CNR and SmartMatLab Center, Via C. Golgi 19, 20133 Milano

Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) emitujące światło w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR, promieniowanie o długości fali powyżej 700 nm) cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na zastosowania między innymi w telekomunikacji, w urządzeniach techniki wojskowej, w technice bioobrazowania czy w różnego rodzaju czujnikach i pilotach zdalnego sterowania [1].

Poszukiwanie wydajnych emiterów światła podczerwonego przy użyciu luminoforów organicznych jest przedmiotem intensywnych badań, ponieważ kwantowa wydajność świecenia zwykle wydatnie maleje przy zwięzaniu przerwy energetycznej z obszaru widzialnego do podczerwonego. Wydajność diod NIR jest większa, gdy emiter fluorescencyjne są zastąpione emiterami fosforescencyjnymi. Za najbardziej wydajne emiter bliskiej podczerwieni uważa się fosforescencyjne organiczne kompleksy metali takich jak iryd, platyna czy miedź. Są to kompleksy, w których występuje silne sprzężenie spin-orbita, dzięki czemu tworzone przy wzbudzeniu elektrycznym ekscytyny trypletowe mogą uczestniczyć w zaniku promienistym.



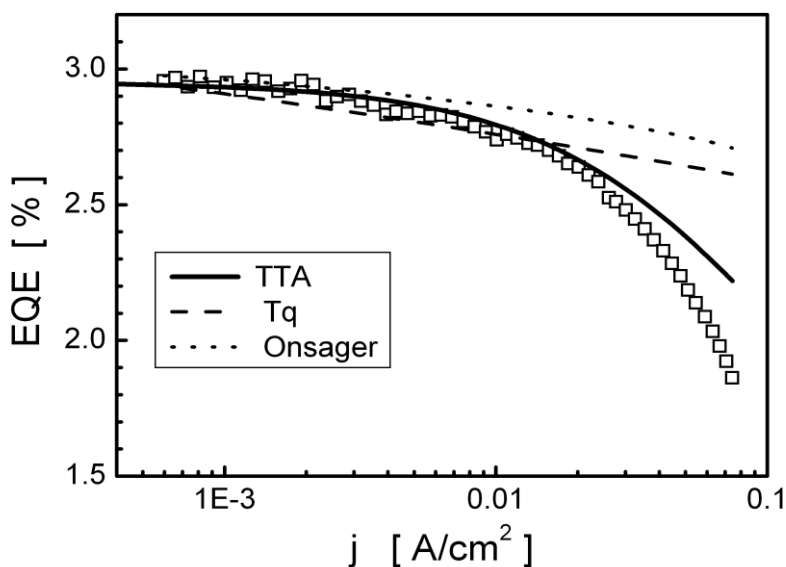
Rys 1. Wzory półstrukturalne kompleksów irydu pełniących funkcję emitera w badanych diodach

Ostatnio zademonstrowano diody NIR o wydajności kwantowej przekraczającej 3%, zbudowane z wykorzystaniem emiterów w postaci organicznych kompleksów irydu z ligandami w postaci izochinolino-benzotiofenu (iqbt) i dipiwaloilometanu (dpm) [2]. W pracy obecnej przeprowadzono szczegółową analizę charakterystyk świecenia diod elektroluminescencyjnych z emiterami NIR dpm lub NIR X (rys. 1) w zakresie dużych prądów elektrycznych ($j > 1 \text{ mA/cm}^2$) i silnych pól elektrycznych (o natężeniu rzędu 10^6 V/cm), gdzie obserwuje się wydatny spadek kwantowej wydajności świecenia.

Pomiary przeprowadzono na diodach zaopatrzonych w anodę wykonaną z tlenku cynowo-indowego (ITO) pokrytego polimerem przewodzącym PEDOT:PSS złożonym z jonomerów polietylenodioksytiofenu i polistyrenosulfonianu oraz katodę wykonaną z baru. Badane diody

miały budowę dwuwarstwową (EML/ETL) lub trzywarstwową (HTL/EML/ETL) – nie licząc warstw elektrodowych, przy czym wszystkie warstwy organiczne wytworzono metodą wylewania roztworu na wirujące podłoże. W warstwie emisyjnej (EML) molekuly kompleksu irydu były rozdyspergowane (5% w stosunku wagowym) w matrycach mieszanych, 65% polimer: 30% domieszka małowcząsteczkowa, wykazujących zbalansowane przewodnictwo elektronowodzące. Zastosowano dwa rodzaje matryc: PFO-TFP:TPD lub PVK:OXD7, gdzie PFO-TFP oznacza kopolimer zawierający naprzemiennie mery pochodnej fluorenu i tetrafluorofenyleny, PVK – poliwinylkarbazol, TPD- pochodną trifenylodiaminy, OXD7-pochodną oksadiazolu. W badanych diodach warstwę transportującą elektrony (ETL) tworzył polifluoren funkcjonalizowany poliglikolem etylenowym (MePEG) a funkcję warstwy transportującej dziury (HTL) spełniał poliwinylkarbazol.

Zaobserwowany wyraźny spadek kwantowej wydajności elektroluminescencji w zakresie wysokoprądowym (rys. 2) zinterpretowano na gruncie modeli uwzględniających wygaszanie ekscytonów trypletowych na skutek oddziaływania tryplet – tryplet (tzw. anihilacja trypletów, TTA), oddziaływania tryplet – nośnik ładunku (Tq) lub ich dysocjacji pod działaniem silnego pola elektrycznego (model Onsagera) [3, 4]. Zakładając, że dominującym mechanizmem wygaszania ekscytonów trypletowych jest mechanizm TTA, oszacowano stałą oddziaływania ekscytonów $\gamma_{TT} = 2 \div 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$.



Rys 2. Wykresy zewnętrznej wydajności kwantowej elektroluminescencji (EQE) w funkcji gęstości prądu elektrycznego (j) płynącego przez diodę z emiterem NIR dpm (kwadraty - wyniki doświadczalne, linie - krzywe teoretyczne)

- [1] H.-F. Xiang, J.-H. Cheng, X.-F. Ma, X.-G. Zhou, J. J. Chruma, *Chemical Society Reviews* 2013, **42**, 6128-6185.
 [2] S. Kesarkar, W. Mróz, M. Penconi, M. Pasini, S. Destri, M. Cazzaniga, D. Ceresoli, P. R. Mussini, C. Baldoli, U. Giovanella, A. Bossi, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2016, **55**, 2714–2719.
 [3] M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Physical Review B* 2000, **62**, 10967-10977.
 [4] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mężyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Physical Review B* 2002, **66**, 235321-1-15.

Korelacja pomiędzy parametrami elektrycznymi organicznych ogniw fotowoltaicznych, a kwantową wydajnością fotogeneracji i transportem nośników ładunku.

Anna Stefaniuk-Grams¹, Jarosław Jung¹, Małgorzata Zagórska², Jacek Ulański¹
 email: anna.stefaniuk-grams@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
 ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

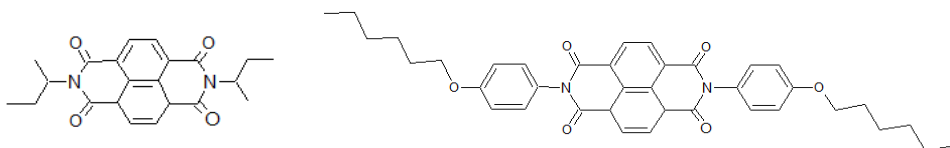
²Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
 ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Organiczne ogniwa słoneczne z heterozłączeniem objętościowym (BHJ) zbudowane są cienkiej warstwy fotoaktywnej wykonanej z mieszaniny dwóch półprzewodników: polimerowego wykazującego transport dziuowy i małowcząsteczkowego o przewodnictwie elektronowym.

Sprawność konwersji mocy ogniw BHJ zależy od wartości kwantowej wydajności fotogeneracji nośników ładunku zarówno w poszczególnych składnikach mieszaniny, jak i w obszarze złącza *p-n* (na granicy styku obu materiałów). Decydujące znaczenie w tym przypadku ma wzajemne dopasowanie energii najniższej nieobsadzonego poziomu molekularnego oraz najwyższej obsadzonego poziomu molekularnego (LUMO i HOMO) obu składników mieszaniny. Ważne jest także, aby transport dziur i elektronów był jak najlepszy.

W pracy przedstawiono zależność pomiędzy parametrami elektrycznymi organicznych ogniw fotowoltaicznych, a kwantową wydajnością fotogeneracji oraz transportem nośników ładunku. Zakres pracy obejmował wytwarzanie i badanie właściwości elektro-optycznych:

- a) cienkich półprzewodnikowych warstw organicznych wykonanych z mieszaniny polimerów skoniugowanych wykazujących transport dziuowy o roboczych nazwach: P3HT, DPP-DTT, PCDTBT, PCPDTBT, PFO-DBT i PTB7, które różnią się między sobą poziomami energetycznymi HOMO) z pochodnymi naftalenobisimidów (NBI) (Rys. 1), w których nośnikami ładunku są elektrony,



Rys. 1. Wzory strukturalne pochodnych naftalenobisimidów (NBI): A) NBI-*s*-Bu - (*N,N'*-Bis(*sec*-butylo)-1,4,5,8-naftalenotetra-karboksylo-1,4:5,8-bisimid), B) NBI-4-*n*-OHePh - (*N,N'*-Bis(4-*n*-heksyloksyfenylo)-1,8:4,5-naftalenotetra-karboksylo -1,4:5,8-bisimid).

- b) organicznych ogniw fotowoltaicznych zbudowanych z wyżej opisanych warstw.

W oparciu o wykonane badania dokonano analizy wpływu właściwości elektrycznych i optycznych zastosowanych materiałów, a także metody wytwarzania cienkich warstw, na działanie ogniw fotowoltaicznych.

Projekt został sfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu „Diamentowy Grant” nr DI2012 02234.

[1] P. Gawrys, D. Boudinet, M. Zagorska et al, *Synthetic Metals* 2009, **159**, 1478–1485.

[2] R. Rybakiewicz, I. Tsydel, J. Zapala et al, *RSC Advances* 2014, **4**, 14089-14100.

[3] I. Glowacki, J. Jung, J. Ulański, A. Rybak, Conductivity Measurements, [in:] K. Matyjaszewski and M. Möller (eds.) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier BV, Amsterdam 2012, **2**, 847–877.

Widma elektroabsorpcji organicznego kompleksu rutenu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} 2\text{PF}_6^-$

Marcin Subotowicz¹, Maciej Klein¹, Daniel Pelczarski¹, Piotr Grygiel¹, Maciej Zalas²,
Małgorzata Makowska-Janusik³, Waldemar Stampor¹
email: marcinmir@o2.pl

¹Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Umultowska 89b, 61-614 Poznań

³Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie,
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (DSSC, dye-sensitized solar cells), cieszą się coraz szerszym zainteresowaniem ze względu na stosunkowo duże wydajności konwersji energii słonecznej na energię elektryczną (powyżej 10%), prostą budowę i niskie koszty wytwarzania. Biorąc pod uwagę tylko wydajności urządzeń, ogniwa barwnikowe co prawda nie dorównują tradycyjnym ogniwom słonecznym wykorzystującym krystaliczny krzem (o wydajności powyżej 20%), ale proces ich ciągłego udoskonalania rokuje nadzieję na poprawę ich atrakcyjności na rynku energii w niedalekiej przyszłości i w tym aspekcie.

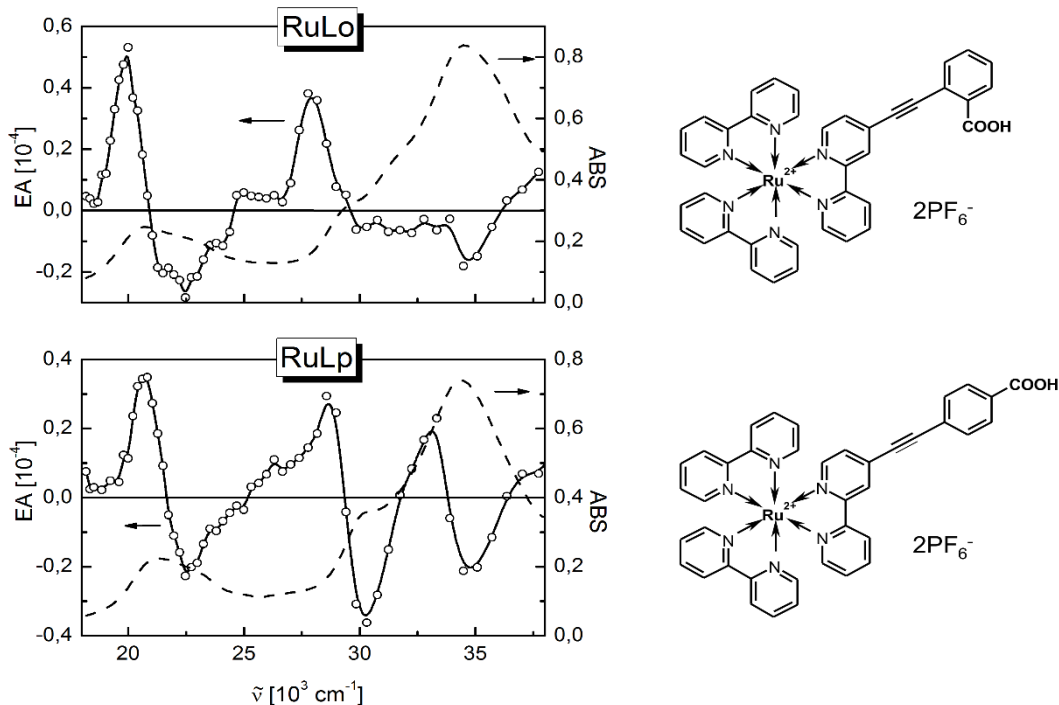
Typowe ogniwo barwnikowe o strukturze sandwichowej składa się z fotoanody w postaci nanokrystalicznego półprzewodnika (TiO_2) sensybilizowanego barwnikiem, ciekłego elektrolitu zawierającego parę redoks (I_3^-/I^-) i przeciwelektrody pokrytej warstwą katalizatora (Pt) reakcji redukcji jonów. Zgodnie z literaturą przedmiotu [1] wydajność takiego ogniwa jest uwarunkowana w głównej mierze procesem transferu elektronu i rekombinacji nośników ładunku na granicy półprzewodnik/barwnik. Badania wpływu pola magnetycznego na fotoprąd w takich układach dowodzą, że w procesie dysocjacji stanu wzbudzenia elektronowego barwnika na nośniki swobodne biorą udział singletowe i trypletowe pary związane elektron-dziura (e-h), przy czym wielkość magnetofotoprądu zależy w sposób istotny od promienia pary e-h oraz różnicy czynników Landego g dla elektronu zlokalizowanego na centrum jonowym Ti_3^+ i dziury zlokalizowanej na utlenionej molekule barwnika [2].

Skonstruowane ostatnio ogniwa fotowoltaiczne z bipyrydynowymi kompleksami rutenu przyłączonymi do półprzewodnika za pośrednictwem karboksyfenyloetynylowych grup funkcyjnych (kotwiczących) wykazują zróżnicowane wydajności fotokonwersji w zależności od sposobu podłączenia grupy, przy czym wydajności fotokonwersji dla położenia *para* (RuLp) są zdecydowanie (około 4 razy) większe niż dla położenia *orto* (RuLo) [3]. Kompleksowa analiza, z wykorzystaniem metod spektroskopii optycznej, impedancyjnej i Ramana oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych metodą funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), przypisała uzyskanie lepszych parametrów fotowoltaicznych dla ogniwa z RuLp nie tylko zwiększonej liczbie zadsorbowanych na powierzchni TiO_2 molekuł barwnika (na skutek usunięcia przeszkód sterycznych wynikających z geometrycznego kształtu cząsteczek) ale również mniejszej rezystancji odpowiedzialnej za wymianę ładunku na granicy barwnik/półprzewodnik.

Spektroskopia elektroabsorpcyjna (EA), w której rejestrowane są zmiany widm absorpcji optycznej wywołane oddziaływaniem dipoli molekularnych z przykładanym zewnętrznym polem elektrycznym, w zgodzie ze zjawiskiem Starka, jest szczególnie czuła na stany wzbudzone obdarzone dużym trwałym momentem dipolowym [4]. W rozpatrywanych tu układach ważną kwestią jest określenie udziału elektronowych stanów jonowych TiO_2 w stanie wzbudzonym, wytworzonym bezpośrednio po absorpcji fotonu przez molekułę barwnika, pozostającą w

kontakcie z półprzewodnikiem – większy wkład stanów jonowych powinien bowiem znaleźć swój wyraz w większej zmianie momentu dipolowego po wzbudzeniu.

W niniejszej pracy zostaną porównane widma EA zarejestrowane dla kompleksów RuLo i RuLp w postaci litych warstw o grubości 50-60 nm, wytworzonych metodą wylewania roztworu na wirujące podłoże (rys. 1) i monowarstw molekół tychże kompleksów zaadsorbowanych na powierzchni nanokrystalicznego TiO₂. Nie jest jasne, czy zaobserwowane różnice widm EA można powiązać ze zmianą momentu dipolowego wywołaną transferem elektronu do półprzewodnika, jak sugerowano w przypadku barwnika N719 [5], czy ze zmianą elektrycznego pola wewnętrznego na granicy barwnik/półprzewodnik, jak zaproponowano dla alizaryny [6]. Ponadto, ze względu na obecność w rozpatrywanym przedziale spektralnym wielu stanów elektronowych, stosowanie klasycznego opisu widma EA jako kombinacji liniowej pochodnych (liczonych względem energii) pasm absorpcji może nie być uzasadnione.



Rys. 1. Widma absorpcji (ABS, gęstość optyczna) i elektroabsorpcji (EA, względna zmiana natężenia światła przechodzącego) w układzie Al /warstwa organiczna/Al w polu elektrycznym o wartości skutecznej 8×10^5 V/cm

Praca finansowana w ramach projektu NCN Umowa Nr UMO-2017/25/B/ST8/01864 oraz wsparta finansowo (M.K.) przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP)

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chemical Reviews* 2010, **110**, 6595–6663.
- [2] M. Zalas, B. Gierczyk, A. Bossi, P. R. Mussini, M. Klein, R. Pankiewicz, M. Makowska-Janusik, Ł. Popenda, W. Stampor, *Dyes and Pigments* 2018, **150**, 335–346.
- [3] M. Klein, R. Pankiewicz, M. Zalas, W. Stampor, *Scientific Reports* 2016, **6**, 30077-1-9.
- [4] W. Stampor, W. Mróz, *Chemical Physics* **2007**, 331, 261–269.
- [5] K. Awasthi, H. Y.-. Hsu, E. W.-. G. Diau, N. Ohta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 2014, **288**, 70–75.
- [6] A. Nawrocka, S. Krawczyk, *Journal of Physical Chemistry C* 2008, **112**, 10233–10241.

Plazmonowe platformy sensorowe oparte o warstwę srebrnych wysp

Karolina Sulowska¹, Kamil Wiwatowski¹, Ewa Roźniecka², Martin Jönsson-Niedziółka²
Joanna Niedziółka-Jönsson², Sebastian Maćkowski^{1,3}
email: sulowska@fizyka.umk.pl

¹Institut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

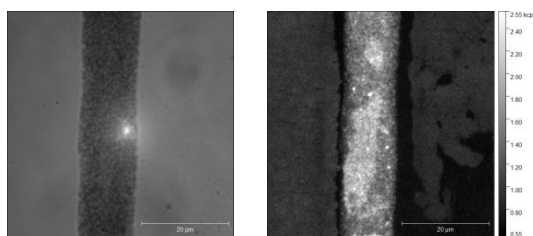
²Institut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

³Bałtycki Institut Technologiczny, Gdynia

Nanostruktury metaliczne, wykazujące efekt rezonansu plazmonowego, są powszechnie badane ze względu na potencjalne wykorzystanie jako elementy aktywne układów optoelektronicznych, fotowoltaicznych, a także sensorowych. Za tak szeroki wachlarz zastosowań odpowiada przede wszystkim możliwość kontroli własności optycznych emiterów umieszczonych w pobliżu nanostruktur metalicznych, dzięki efektowi wzmocnionej fluorescencji [1]. Z punktu widzenia konstrukcji sensorów konieczne jest zapewnienie względnie prostych geometrii i sposobu wytwarzania, a także znaczącego stopnia wzmocnienia sygnału optycznego.

Przedmiotem pracy jest wytworzenie warstw srebrnych wysp (ang. *silver island film*, SIF) o ustalonej geometrii i wykazanie, że struktury takie mogą zostać zastosowane jako podstawa nowego typu platform sensorowych. Z jednej strony synteza warstwy SIF jest relatywnie prosta i szybka, a z drugiej strony – umożliwia ona silne wzmocnienie fluorescencji układów białkowych, molekuł organicznych czy też nanokryształów półprzewodnikowych [2-5].

Warstwy SIF o zdefiniowanej geometrii zostały wytworzone przy pomocy fotolitografii, i miały formę pasków o szerokości 10 mikrometrów i długości 100 mikrometrów (Rys. 1). Do określenia wpływu wzbudzenia plazmonowego w warstwie SIF na fluorescencję zastosowano naturalny kompleks fotosyntetyczny perydinina-chlorofil-białko (ang. *peridinin-chlorophyll-protein*, PCP), występujący w algach [6]. Kompleksy te naniesione zostały na podłoża SIF w warstwie polimeru PVA, a eksperymenty optyczne przeprowadzono przy pomocy obrazowania fluorescencji techniką mikroskopii szerokiego pola oraz pomiarów widm i zaników fluorescencji przy pomocy mikroskopii konfokalnej.



Rys. 1.(A) Obraz transmisji struktury zawierającej ścieżkę SIF, oraz (B) mapa fluorescencji warstwy PCP na tej samej ścieżce otrzymana dla wzbudzenia długością fali 480 nm.

Na Rys. 1 porównane zostały obrazy transmisji i fluorescencji uzyskane dla przykładowego paska SIF o szerokości 10 mikrometrów. Natężenie fluorescencji kompleksów PCP znajdujących się na ścieżce SIF jest znacząco większe niż dla obszarów poza ścieżką, gdzie kompleksy PCP naniesione są bezpośrednio na podłożu szklane. Wartość tego wzmocnienia w istotny sposób zależy od energii wzbudzenia i jest maksymalna dla długości fali odpowiadających wartości rezonansu plazmonowego w warstwie SIF (480 nm i 530 nm). Dla tych energii wzbudzenia maksymalny jest zatem kontrast optyczny, co ma kluczowe znaczenie dla czułości plazmonowej platformy sensorowej. Szczegółowe eksperymenty obrazowania fluorescencji pozwoliły określić minimalne

wymagania niezbędne do detekcji emisji. Z kolei, komplementarne pomiary czasów zaniku fluorescencji PCP wykazały znaczne skrócenie zaniku dla kompleksów PCP znajdujących się na ścieżce SIF, a także wysoką jednorodność tych zaników, co przekłada się na jednorodność oddziaływań między poziomami energetycznymi pigmentów tworzących PCP a wzbudzeniami plazmonowymi w ścieżce SIF.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na znaczący potencjał warstw SIF o kontrolowanej geometrii jako platform sensorycznych wykorzystujących wzbudzenie plazmonowe. Dalsze badania będą dotyczyły funkcjonalizacji powierzchni SIF w celu uzyskania żądanej specyficzności, a także przetestowania możliwości detekcji fluorescencji pojedynczych emiterów przy pomocy ścieżek SIF.

Badania były finansowane w ramach projektów 2016/21/B/ST3/02276
i DEC-2013/10/E/ST3/00034 przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki
oraz projektu 3/DOT/2016 przyznanego przez Miasto Gdynia.

- [1] S. Mackowski, „Hybrid nanostructures for efficient light harvesting”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 22, nr 19, s. 193102, maj 2010.
- [2] S. Mackowski, S. Wörmke, M. Ehrl, C. Bräuchle *i in.* „Low-Temperature Spectral Dynamics of Single TDI Molecules in n-Alkane Matrixes”, *J. Fluoresc.*, t. 18, nr 3–4, s. 625–631, lip. 2008.
- [3] M. Szalkowski, K. U. Ashraf, H. Lokstein, S. Mackowski, R. J. Cogdell, D. Kowalska, „Silver island film substrates for ultrasensitive fluorescence detection of (bio)molecules”, *Photosynth. Res.*, t. 127, nr 1, s. 103–108, sty. 2016.
- [4] J. R. Lakowicz *i in.*, „Radiative Decay Engineering”, *Anal. Biochem.*, t. 301, nr 2, s. 261–277, luty 2002.
- [5] K. Ray, R. Badugu, J. R. Lakowicz, „Metal-Enhanced Fluorescence from CdTe Nanocrystals: A Single-Molecule Fluorescence Study”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 128, nr 28, s. 8998–8999, lip. 2006.
- [6] E. Hofmann, P. M. Wrench, F. P. Sharples, R. G. Hiller, W. Welte, K. Diederichs, „Structural Basis of Light Harvesting by Carotenoids: Peridinin-Chlorophyll-Protein from *Amphidinium carterae*”, *Science*, t. 272, nr 5269, s. 1788–1791, cze. 1996.

Wytwarzanie urządzeń optoelektronicznych za pomocą techniki wysokoprecyzyjnego druku strumieniowego

Piotr Ślęczkowski¹, Amruth C¹, Beata Łuszczczyńska¹, Tomasz Marszałek¹, Jacek Ulański¹
email: piotr.sleczkowski@p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Nieustanny rozwój elektroniki organicznej stymuluje poszukiwania nowych metod, które przy zachowaniu jakości wytwarzanych komponentów, gwarantować będą radykalne obniżenie strat materiałów w porównaniu z klasycznymi technikami wytwarzania cienkich warstw takimi jak: napylenie próżniowe czy wylewanie na wirujące podłoże. Jedną z potencjalnych metod jest druk strumieniowy (inkjet printing), obecny do tej pory przede wszystkim w przemyśle poligraficznym, lecz który sukcesywnie ulepszany stanowić może doskonale rozwiązanie w postaci organicznej elektroniki drukowanej [1]. Addytywny charakter tej techniki pozwala na wytwarzanie struktur o zadanych kształtach, co ma szczególne znaczenie np. w przypadku organicznych tranzystorów z efektem polowym (Organic Field-Effect Transistors, OFETs), w których kluczowym czynnikiem jest zachowanie geometrii kanału poprzez precyzyjne naniesienie materiału elektrod źródła i drenu.

W konwencjonalnych drukarkach strumieniowych, objętość wystrzelwanej kropli wynosi ok. 1 pL i skutkuje rozdzielczością nadrukowanej na podłożu ścieżki rzędu dziesiątek mikrometrów, nie zawsze wystarczająco wysoką do uzyskania prawidłowo działającego urządzenia. W przeciwieństwie do konwencjonalnych drukarek strumieniowych SuperInkjet Printer S-050 (SIJTechnology, Inc.) może nanosić ścieżki o szerokość nawet poniżej 1 mikrometra, pod warunkiem doboru odpowiednich parametrów reologicznych atramentu oraz parametrów druku.

Wysoka precyzja druku ścieżek przewodzących wykorzystywana będzie do wytwarzania ultracienkich i samonośnych tranzystorów przy użyciu komercyjnych atramentów na bazie nanocząstek srebra, a w przyszłości również przy użyciu atramentów na bazie materiałów grafenowych. Z uwagi na wykorzystanie podłoży giętkich, takich jak poliimid (PI) czy politereftalan etylenu (PET), badane atramenty będzie cechować niska temperatura synteryzacji, potencjalnie umożliwiająca nadruk na warstwach organicznych [2].

Poza strukturami połączeń elektrycznych na podłożu, druk strumieniowy może być stosowany jako technologia do nanoszenia warstw aktywnych materiałów organicznych, stosowanych w produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), tranzystorów z efektem polowym czy organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV) [3,4]. Drugą część naszych badań stanowić będzie opracowanie tuszy na bazie materiałów organicznych o właściwościach emisyjnych, oraz optymalizacja parametrów druku tych atramentów na powierzchnię transparentnej elektrody tlenku cyny i indu (indium tin oxide, ITO).

Badania są współrealizowane w ramach programu FIRST TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – project First TEAM/2017-3/26 “Self-standing, flexible and solution processable organic field effect transistors for complementary inverter applications”, projektu EXCILIGHT H2020-MSCA-ITN-2015/674990 “Donor-acceptor light emitting exciplexes as materials for easily to tailor ultra-efficient OLED lightning” oraz projektu “TANGO” Narodowego Centrum Nauki oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju Nr 2016/20/R/ST5/00623 “Opracowanie technologii druku organicznych diod elektroluminescencyjnych”.

[1] M. Jakubowska, Techniki drukarskie w elektronice. Materiały i technologie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013.

[2] M. Grouchko, A. Kamyshny, C. F. Mihailescu, D. F. Anghel, S. Magdassi, *ACS Nano*, 2016, **5**, 3354-3359.

[3] A. Kamyshny, S. Magdassi, *Small*, 2016, **10**, 3515-3535.

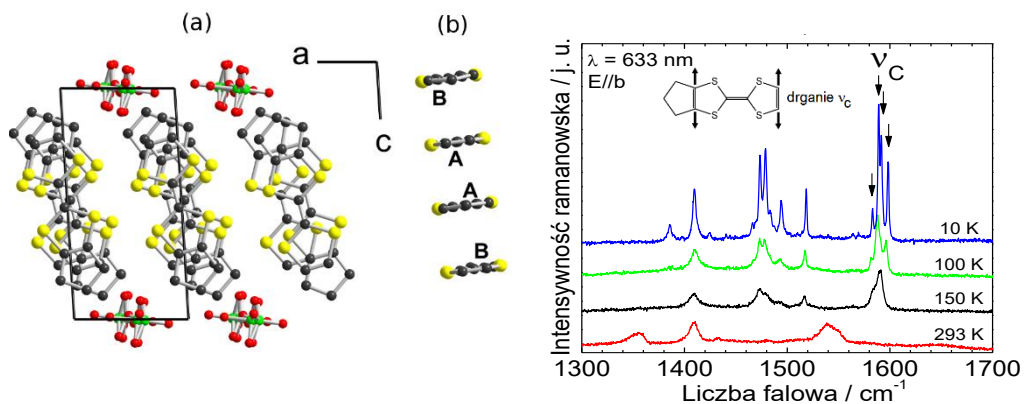
[4] Z. Zhan, J. An, Y. Wei, V. T. Tran, H. Du, *Nanoscale*, 2017, **9**, 965-993.

Badania optyczne lokalizacji ładunku w stetrameryzowanym jednowymiarowym przewodniku organicznym $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$

Arkadiusz Frąckowiak¹, Roman Świetlik¹, Olivier Jeannin², Marc Fourmigué², Martin Dressel³
 email: swietlik@ifmpan.poznan.pl

¹Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
²Univ. Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR 6226, 35000 Rennes, France
³I. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart, Germany

W jednowymiarowym przewodniku organicznym $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ molekuly donora tTTF (trimetylenotetrafialwalen) tworzą stosy wzdłuż osi *b* (Rys. 1a), składające się z centrosymetrycznych tetrametrów ...BAAB... (Rys. 1b). Stosy tTTF ułożone są w warstwach rozdzielonych warstwami anionów ClO_4^- . Sól $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ wykazuje własności półprzewodnikowe [$\sigma(300\text{ K}) \approx 0,1\text{ S/cm}$]. W $T=137\text{ K}$ kryształy doznają przemiany fazowej, która związana jest z reorganizacją struktury stosów (powstają tetrametry ...ABCD...) oraz uporządkowaniem orientacyjnym anionów [1,2]. W celu zbadania lokalizacji ładunku i wpływu modyfikacji stosów na tą lokalizację wykonano badania widm rozproszenia Ramana ($100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) i widm odbiciowych ($100\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$) kryształów $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ w funkcji temperatury ($10\text{-}293\text{ K}$).



Rys. 1. (a) Struktura krystaliczna $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ wzdłuż osi *b* w 293 K; (b) uporządkowanie molekul w tetramerze w 293 K; (c) widma Ramana $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ w zakresie drgań rozciągających wiązań C=C molekuly tTTF dla polaryzacji E//b w funkcji temperatury (na wykresie wstawiono schemat drgania ν_C kationu tTTF^+) [2].

Na Rys. 1c pokazano widma rozproszenia Ramana soli $(\text{tTTF})_2\text{ClO}_4$ w zakresie drgań wiązań C=C molekuly tTTF dla polaryzacji E//b. W $T=293\text{ K}$ szerokie pasma 1410 i 1540 cm^{-1} odpowiadają drganiom C=C molekul tTTF z ładunkiem $+1e$. Wskazuje to na silne fluktuacje rozkładu ładunku w stosach. Przy obniżaniu temperatury fluktuacje maleją, ale nie zanikają całkowicie. Świadczą o tym: szybkie zanikanie pasma 1540 cm^{-1} (drganie ν_C) oraz obecność w widmie aż do najniższych temperatur pasma 1410 cm^{-1} . Poniżej $T=137\text{ K}$ widać rozszczepienie pasma ν_C , które przypisano nierównomiernemu rozkładowi ładunku w tetramerach ABCD. Widma odbiciowe dostarczyły dodatkowych danych na temat lokalizacji ładunku, struktury elektronowej kryształu oraz przejścia porządek-nieporządek w podsiatki anionów.

[1] P. Vaca, C. Coulon, S. Ravy, J. P. Pouget, J. M. Fabre, *J. Phys. I (France)* **1991**, 1, 125-140.
 [2] A. Frąckowiak, R. Świetlik, O. Jeannin, M. Fourmigué, M. Dressel (praca w przygotowaniu).

Właściwości organicznych diod elektroluminescencyjnych badane metodą spektroskopii impedancyjnej

Rusłana Udovytska¹, Jarosław Jung¹, Jacek Ulański¹, Zbigniew Klusek²
email: ruslana.udovytska@p.lodz.pl

¹ Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska
² Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź

Spektroskopia impedancyjna jest bardzo użyteczną techniką badania transportu nośników ładunku w półprzewodnikach, ponieważ pozwala nam rozróżnić procesy, które są istotne w różnych skalach czasowych [1]. W organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), w których równocześnie wstrzykiwane są elektrony i dziury przy niskich częstotliwościach przyłożonego napięcia zmiennej obserwowana jest ujemna pojemność. Wielkość tej pojemności zależy nie tylko od częstotliwości, ale także od wartości stałego w czasie napięcia przyłożonego do elektrod. Przyczyna występowania ujemnej pojemności w diodach OLED nie została jednoznacznie wyjaśniona. Zaproponowano szereg modeli uwzględniających takie mechanizmy jak: rekombinacja bimolekularna [2], wstrzykiwanie elektronów za pośrednictwem energetycznych stanów międzyfazowych [3], gromadzenie ładunków na granicy organiczno-organiczej [4], rekombinacja w sąsiedztwie pułapek [5], samonagrzewanie [6] i nieporządek energetyczny [7].

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych organicznych diod elektroluminescencyjnych przeprowadzonych z użyciem spektroskopii impedancyjnej. W diodach OLED anodę stanowił tlenek cyny indu (ITO) pokryty cienką warstwą kompozytu poli(3,4-etylenodioksytyofen):anion poli(2-styrenosulfonianowy) (PEDOT:PSS). Warstwę aktywną stanowił związek o handlowej nazwie super yellow (SY) emitujący światło w kolorze żółtym. Katodę wykonano z cienkiej warstwy wapnia (Ca) pokrytej warstwą aluminium (Al).

Na podstawie pomiarów impedancyjnych i stałoprądowych charakterystyk prądowo-napięciowych dokonano modelowania struktury OLED z użyciem elektrycznych obwodów zastępczych. Elementy tych obwodów reprezentują poszczególne składniki warstwowej struktury badanego układu ITO/PEDOT:PSS/SY/Ca/Al. Uwzględniono także elementy, które są odpowiedzialne za zaobserwowaną ujemną pojemność. Dodatkowo wykonano badania wpływu czynników atmosferycznych na proces degradacji struktury OLED.

Praca była finansowana z funduszy projektu NCN UMO2017/21/B/ST5/00984.

- [1] J. R. MacDonald, Impedance Spectroscopy (JohnWiley and Sons, New York, 1987), Chap. 1, p. 2.
- [2] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, Phys. Rev. B 2005, **72**, 235204.
- [3] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Pitarch, and H. J. Bolink, Chem. Phys. Lett. 2006, **422**, 184.
- [4] L. S. C. Pingree, M. T. Russell, T. J. Marks, and M. C. Hersam, J. Appl. Phys. 2006, **100**, 044502.
- [5] T. K. Djidjou, T. Basel, and A. Rogachev, J. Appl. Phys. 2012, **112**, 024511.
- [7] E. Knapp and B. Ruhstaller, J. Appl. Phys. 2015, **117**, 13550.
- [8] W. C. Germs, S. L. M. van Mensfoort, R. J. de Vries, and R. Coehoorn, J. Appl. Phys. 2012, **111**, 074506.

Usuwanie warstw grafenu z węglika krzemu metodą ablacji laserowej

Maria Walczak¹, Rusłana Udovytska², Jarosław Jung², Ryszard Pawlak¹, Zbigniew Klusek³
 email: maria.walczak@p.lodz.pl

¹Zakład Inżynierii Materiałowej i Systemów Pomiarowych, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 18/22, 90-924 Łódź

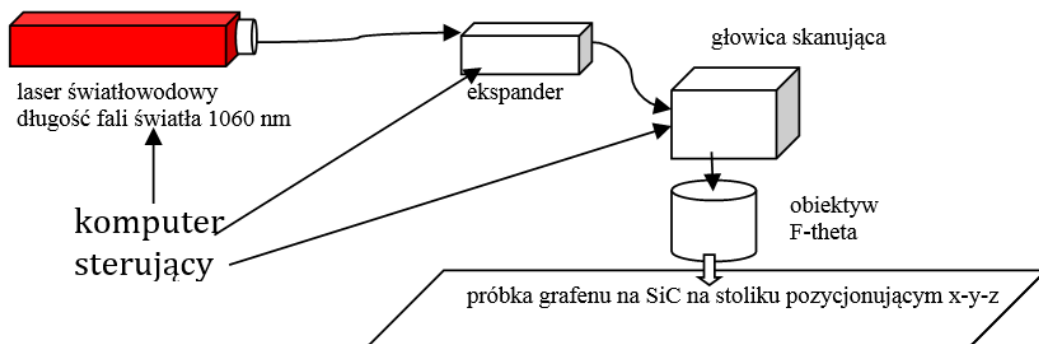
²Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

³Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź

Grafen posiada wyjątkowe właściwości takie jak: bardzo duża ruchliwość nośników ładunku (teoretycznie do 200 000 cm²/Vs [1]), przezroczystość cienkich warstw oraz dobre właściwości mechaniczne. Dzięki temu materiał ten może służyć do budowy elastycznych układów elektronicznych zawierających takie elementy jak np. organiczne diody elektroluminescencyjne (Organic Light Emitting Diodes – OLED) [2].

W pracy przedstawiono sposób, w jaki wykonano elektrody grafenowe metodą ablacji laserowej dwuwarstwowego grafenu naniesionego metodą chemicznego osadzania par (Chemical Vapor Deposition - CVD) na kwadratowe podłoże wykonane z węglika krzemu (Silicon Carbide - SiC) oraz badania, jakie przeprowadzono w celu określenia właściwości tych elektrod. Planowano wytworzyć diody OLED z cienką około 300 nm warstwą emisyjną organicznego półprzewodnika kopolimeru poli(fenyłowinyleny) o nazwie handlowej Super Yellow.

Metodą ablacji wykonano elektrody grafenowe wykorzystując stanowisko lasera światłowodowego jak na rysunku 1. Najkorzystniejsze parametry procesu ablacji z zastosowaniem lasera impulsowego, przy których usuwano grafen nie uszkadzając jednocześnie warstwy SiC to: czas trwania impulsu 15 ns, częstość repetycji 80 kHz. Stwierdzono, że fluencja progowa 217 mJ/cm² w tym procesie dość dobrze zgadza się z parametrami proponowanymi w pracy [4].



Rys.2 Stanowisko lasera światłowodowego do ablacji laserowej.

Tabela 1. Parametry stosowanych impulsów promieniowania laserowego.

Czas trwania impulsu laserowego	ns	220-15 (15)
hatching	mm	0.02 - 0.04
Energia impulsu	μJ	1 -570
częstotliwość	kHz	1- 90 (80)
Prędkość skanowania	mm/s	10- 6000

Pomiary rezystancji ablacyjnie uzyskanych pasków grafenu wykazały, że ich rezystancja wynosi około 430 Ω . Zaobserwowano, że paski grafenu, na które nie naniesiono elektrod wykonanych z kleju elektroprowadzącego (epoksydowego z nanocząsteczkami srebra) ulegają eksfoliacji po czasie nie dłuższym niż 24 godziny od ablacji. Prawdopodobnie przyczyną mogły być naprężenia termiczne podłoża SiC i grafenu [3, 5]. Zniknięcie pasków grafenu potwierdziły również badania za pomocą spektroskopu Ramana. Zbadano widma rozproszeniowe w miejscach, w których był grafen i w których go nie było. Widoczne było pasmo charakterystyczne dla grafenów dwuwarstwowych w miejscach, gdzie znajdował się grafen, natomiast w miejscach, z których grafen usunięto, pasma nie były widoczne. Po upływie 24 godzin wykonano pomiary podobnych widm Ramana w tych samych punktach i okazało się, że na powierzchni SiC w żadnym miejscu nie ma już grafenu. Planowane badania obejmują zabezpieczenie grafenu po ablacji przed kolejnymi etapami wytwarzania diod OLED z elektrodami grafenowymi. Do tego celu używany jest termo-sieciowany poliwinylfenol (PVP), który jest nanoszony na powierzchnię próbek metodą rozpylania roztworu.

Źródła finansowania: Praca była finansowana z funduszy projektu NCN UMO2017/21/B/ST5/00984 pt. „Hybrydowy układ grafen-tlenek metalu przejściowego: synteza i zastosowanie jako anody oraz katody w organicznych diodach emitujących światło”.

- [1] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Phys. Rev. Lett., 100, 016602–6 (2008)
- [2] S. Chen, Q. Zhang, W. Shang, L. Liu, H. Yu, S. Zhang, L. Deng, M. Wang, M. Wang, X. Li, B. Mi, and W. Huan, *Interfacial engineering of graphene for highly efficient blue and white organic light-emitting devices*, Scientific Reports, 8(8155) (2018)
- [3] J. Butikova, B. Polyakov, L. Dimitrocenko, E. Butanovs, I. Tale- „*Laser scribing on HOPG for graphene stamp printing on silicon wafer*” - January 2013, Central European Journal of Physics 11(5), DOI: 10.2478/s11534-013-0235-z
- [4] Wang Ruizhi - *Laser Ablation of Graphene Fundamental Processes and Applications* -, Master Thesis 2013, <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010089121>
- [5] Yoo, J. H., In, J. B., Park, J. B., Jeon, H. J. & Grigoropoulos, C. P. *Graphene folds by femtosecond laser ablation*, Applied Physics Letters 100, doi:10.1063/1.4724213 (2012)

Wpływ rodzaju podłoża na mikrostrukturę, morfologię powierzchni oraz transport nośników ładunków w cienkich warstwach półprzewodnikowych

Zofia Waliszewska¹, Mateusz Brzeziński¹, Tomasz Marszałek^{1,2}, Wojciech Pisula^{1,2}
email: pisula@mpip-mainz.mpg.de

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Katedra Fizyki Molekularnej,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²Max Planck Institute for Polymer Research,
Ackermannweg 10, 55128 Moguncja, Niemcy

Plastikowa elektronika jest coraz częściej rozpatrywana jako osobna gałąź przemysłu, która może zastąpić lub współpracować z niektórymi nieorganicznymi układami elektronicznymi. Głównie dzięki niskim kosztom produkcji i prostym procesom przetwarzania, jej wdrożenie wydaje się być tylko kwestią czasu. Jednak jej główna zaleta - elastyczność, nie została jeszcze w pełni scharakteryzowana. Wstępne badania elastycznych, organicznych tranzystorów z efektem polowym, pokazują tylko częściowe możliwości aplikacyjne ze względu na pogarszające się parametry pracy podczas zmiany warstwy dielektrycznej ze sztywnego dwutlenku krzemu na giętkie warstwy polimerowe [1].

Zadaniem niniejszego projektu, jest przegląd literaturowy oraz wstępne badania z zakresu wytwarzania cienkich elastycznych warstw półprzewodnikowych, tak aby wytwarzane na ich podstawie organiczne tranzystory polowe wykazywały niezmiennie lub lepsze parametry pracy niezależnie od rodzaju użytego dielektryka. Badania te zostaną przeprowadzone na wysoce uporządkowanych warstwach półprzewodnika organicznego (Tips – pentacenu) [2] otrzymanych metodą wylewania strefowego zarówno na położach nieorganicznych (SiO₂) i organicznych (Parylen C[3], Mylar [4] oraz PEN[5]).

*Badania realizowane są w ramach projektu SONATA BIS Narodowego Centrum Nauki
UMO2015/18/E/ST3/00322*

- [1] Marszałek, T., Li, M. and Pisula, W. (2016). Design directed self-assembly of donor-acceptor polymers. *Chemical Communications*, 52(73), pp.10938-10947.
- [2] Sharifzadeh, S., Wong, C., Wu, H., Cotts, B., Kronik, L., Ginsberg, N. and Neaton, J. (2014). Relating the Physical Structure and Optoelectronic Function of Crystalline TIPS-Pentacene. *Advanced Functional Materials*, 25(13), pp.2038-2046.
- [3] Marszałek, T., Gazicki-Lipman, M. and Ulanski, J. (2017). Parylene C as a versatile dielectric material for organic field-effect transistors. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, pp.1532-1545.
- [4] Diallo, K., Erouel, M. and Tardy, J. (2006). Pentacene field-effect transistors with a laminated Mylar™ foil as gate dielectric. *Applied Physics Letters*, 89(23), p.233512.
- [5] Wang, J., Zhang, X., Deng, W., Shang, Q., Wang, L., Zhong, L., Jiang, L. and Jie, J. (2016). A facile method for fabrication of highly integrated organic field-effect transistors on photoresist-unwettable insulators with remarkable stability. *Organic Electronics*, 34, pp.104-110.

Wpływ chropowatości warstwy dielektrycznej na parametry elastycznych tranzystorów z efektem polowym na bazie pentacenu

Witold Waliszewski¹, Adrian Adamski¹, Paweł Kubik¹, Andrzej Nosal³, Maciej Gazicki-Lipmann³,
Tomasz Marszałek², Wojciech Pisula^{1,2}
email: 801011@edu.p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, Łódź, Polska

²Instytut Maxa Plancka ds. Badań Polimerów, Ackermannweg 10, Moguncja, Niemcy

³Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 1/15, Łódź, Polska

Pentacen jest szeroko zbadanym [1] materiałem małowcząsteczkowym wykorzystywanym do tworzenia tranzystorów organicznych typu p. Ze względu na małą rozpuszczalność pentacenu najczęstszą metodą wytwarzania tranzystorów z tym materiałem jest naporowywanie termiczne pod zmniejszonym ciśnieniem [1, 2]. Techniki tego typu umożliwiają łatwą kontrolę morfologii warstw przy pomocy podstawowych parametrów procesu [2]. Na końcową morfologię warstwy pentacenu duży wpływ ma nie tylko typ powierzchni na, którą jest on naporowany ale też jej chropowatość [3].

Seria tranzystorów została wytworzona przy pomocy naporowywania termicznego warstw o różnej grubości przy stałych parametrach na różnych podłożach, w celu dogłębnego zbadania wpływu chropowatości warstwy dielektrycznej na parametry elektryczne urządzeń. Zastosowane podłoża to wafle krzemowe pokryte tlenkiem krzemu o niskiej chropowatości oraz elastyczne podłoża foliowe z warstwą dielektryczną z Parylenu C - o niskiej i wysokiej chropowatości. Następnie porównano powstałe warstwy pod kątem morfologii przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz parametrów elektronicznych w tranzystorach takich jak ruchliwość μ , napięcie progowe V_{TH} oraz stosunek prądów przy tranzystorze włączonym i wyłączonym (ON/OFF ratio).

Uzyskane wyniki pozwalają zoptymalizować wytwarzanie tranzystorów na elastycznych podłożach i prawdopodobnie przenieść poznane zależności na inne materiały niskocząsteczkowe.

*Praca została wykonana w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki:
UMO2015/18/E/ST3/00322*

[1] Masatoshi Kitamura and Yasuhiko Arakawa 2008 J. Phys.: Condens. Matter 20 184011

[2] Park, B., Kim, K., Park, J., Lim, H., Lanh, P. T., Jang, A.-R., Kim, J. K. 2017. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(33), 27839–27846

[3] Haas, U., Haase, A., Maresch, H., & Stadlober, B. (2004). Film Transistors, 1–6.

Fotochromia azowych pochodnych chinoliny

Anna Wasiak¹, Martyna Michalska¹, Hanna Orlikowska^{1,2}, Anna Sobolewska¹,
Ewa Schab-Balcerzak³, Jacek Nycz⁴, Stanisław Bartkiewicz¹
email: 230339@student.pwr.edu.pl

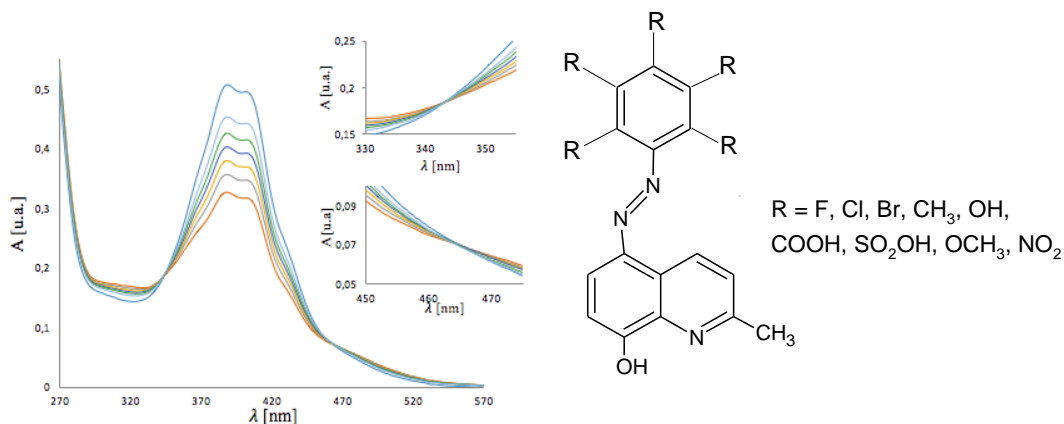
¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²WPPT, Politechnika Wroclawska, wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

³Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

⁴Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice

Przy obecnym, dynamicznym rozwoju fotoniki rośnie zainteresowanie materiałami organicznymi, które wykazują fotoaktywność i mogą być łatwo modyfikowane. W naszych badaniach sprawdziliśmy jak wybrane właściwości fizykochemiczne (Rys. 1) azowej pochodnej chinoliny zależą od rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym (Rys. 2).



Rys. 1. Zmiana widma pochodnej chinoliny w wyniku reakcji fotochromowej (powrót ciemny, $\lambda_{o\acute{s}w} = 460 \text{ nm}$ $t_{o\acute{s}w} = 1 \text{ min}$, THF).

Rys. 2. Wzór strukturalny badanych związków, przy czym R oznacza odpowiedni podstawnik.

Właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne, oraz solwatochromia przedstawionych związków zostały opisane w pracy [1]. Wstępne badania wykazały, że fotochromia tej grupy silnie zależy, zarówno od budowy chemicznej, jak i od polarności matrycy. Modyfikacja struktury i wybór odpowiednich podstawników umożliwiają optymalizację pożądanych parametrów fizykochemicznych materiału (np. szybkość ciemnego powrotu) i pozwalają na wykorzystanie pochodnych chinoliny jako aktywnych elementów optycznych.

Praca była w części finansowana ze środków Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Badania zrealizowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki 014/15/B/ST8/00115.

[1] M. Szala, J.E. Nycz, G.J. Malecki, R. Sokolova, S. Ramesova, A. Świtlicka-Olszewska, R. Strzelczyk, R. Podsiadły, B. Machura, *Dyes and Pigments* 2017, **142**, 277-292

Wpływ domieszkowania La^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} na właściwości strukturalne, optyczne i elektryczne multiferroicznego BiFeO_3

Angelika Wrzesińska¹, Alexander Khort^{2,3}, Izabela Bobowska¹, Aleksandra Wypych-Puszkarcz¹, Adam Busiakiewicz⁴, Jacek Ulański¹
email: angelika.wrzesinska@edu.p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemii, Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of The National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk 220072, Belarus

³Center of Functional Nano-Ceramics, National University of Science and Technology "MISIS",
Moscow 119049, Russia

⁴Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 149/153, 90-236, Łódź

Multiferroiki są klasą materiałów, które są jednocześnie ferroelektrykami i ferromagnetykami w tej samej fazie. Ze względu na tę cechy żelaziany bizmutu (BFO) ze strukturą perowskitu ABO_3 uważane są za wysoce obiecujące dla praktycznych zastosowań [1]. Materiały tego typu wydają się być obiecujące dla zastosowań w urządzeniach wielofunkcyjnych, w tym w przechowywaniu danych, spintronice i mikroelektronice. Jednym ze sposobów zwiększenia właściwości magnetoelektrycznych BFO jest jego domieszkowanie za pomocą jonów o zbliżonych rozmiarach. W przypadku perowskitu typu ABO_3 możliwe jest domieszkowanie w miejscu A, jak i B. Domieszkowanie pozycji A, jonami ziem rzadkich zwiększa przenikalność elektryczną, zmniejsza prąd upływu i przekłada się na lepszą polaryzowalność materiału. Głównym celem tej pracy jest badanie wpływu domieszkowania BFO jonami ziem rzadkich w pozycji A na właściwości fizyczne otrzymanych materiałów. Zmodyfikowana metoda Pechini'ego poprzez samospalenie odpowiednich substratów w piecu (z ang. *sol-gel auto-combustion*) w temperaturze 300 °C została wykorzystana do otrzymania „czystego” i domieszkowanego jonami ziem rzadkich BFO ($\text{Bi}_{1,0-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$, gdzie $\text{Re} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). Uzyskane materiały zostały zbadane za pomocą spektroskopii Ramana i dyfraktometrii rentgenowskiej w celu poznania wpływu domieszkowania jonów ziem rzadkich na strukturę krystaliczną BFO. Pomiar optyczny za pomocą spektroskopii UV-Vis przeprowadzono w celu zbadania wpływu domieszkowania na wartość energii pasma wzbronionego. Obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliło potwierdzić nanometryczność uzyskanych materiałów. W celu określenia właściwości ferroelektrycznych przeprowadzono pomiary w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości z użyciem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Dodatkowo w wyniku pomiaru polaryzacji od przyłożonego pola elektrycznego uzyskano ferroelektryczne pętle histerezy. Uzyskane wyniki pokazują, że domieszkowanie jonami ziem rzadkich nieznacznie zmienia strukturę krystaliczną i zmniejsza przerwę energetyczną BFO.

[1] Z. Dai, Y. Fujita, Y. Akishige, *Materials Letters* 65 (2011) 2036-2038.

Nowa matryca polimerowa do zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych

Karolina Zielonka¹, Gabriela Wiosna-Sałyga¹, Ireneusz Głowacki¹, Jacek Ulański¹, Bartosz Orwat²,
Kamila Jankowska², Ireneusz Kownacki²
e-mail: 801228@edu.p.lodz.pl

¹Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116, Polska

²Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 61-614 Poznań, Umultowska 89b, Polska

Wzrastające zainteresowanie polimerowymi diodami emitującymi światło wynika z możliwości ich zastosowania do wytwarzania elastycznych wyświetlaczy i źródeł oświetlenia przy wykorzystaniu względnie tanich metod roztworowych, w tym technik drukarskich. Dokonując podziału polimerów wykorzystywanych w diodach elektroluminescencyjnych pod kątem ich budowy chemicznej możemy wyróżnić dwie główne klasy. Pierwszą z nich są polimery o układzie wiązań sprzężonych w łańcuchu głównym posiadające zdelokalizowane elektrony π , które warunkują właściwości transportowe oraz emisyjne tego typu związków. Drugą natomiast stanowią polimery winylowe z przyłączonymi bocznymi ugrupowaniami elektroaktywnymi wpływającymi na ich zdolności transportowe oraz emisyjne. W niniejszej pracy, nowy polimer, poli(5-(*N*-karbazoilo)-1,3-fenylen) (PPK) został poddany szeregowi eksperymentów określających jego właściwości fotofizyczne. Obecność ugrupowań karbazolowych warunkuje podobieństwo jego właściwości emisyjnych do dobrze znanego z literatury poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK). Spektrum absorpcji tego polimeru przypada na zakres długości fal między 280 a 360 nm, natomiast widmo fluorescencji składa się z dwóch pasm mających swoje maksima przy 400 oraz 420 nm. Wydajność kwantowa fotoluminescencji (PLQY) zarejestrowana dla cienkiej warstwy wynosi 5% natomiast 18% wydajności uzyskano dla roztworu polimeru w chlorobenzenie o stężeniu 0.1×10^{-6} M. W toku dalszych badań zostanie podjęta próba sprawdzenia użyteczności tego polimeru w roli matrycy dla fosforescencyjnych emiterów. Zostaną wytworzone diody z warstwą emisyjną w oparciu o układy gospodarz-gość, w których emiterami będą wybrane kompleksy irydu. W przeciwieństwie do PVK, ten polimer posiada w łańcuchu głównym system wiązań sprzężonych, który znacząco może wpłynąć na zwiększenie jego przewodnictwa dziurowego. Zastosowanie mieszaniny PPK z materiałem o przewodnictwie elektronowym, np. pochodnej oksadiazolu (o odpowiednim składzie), pozwoli uzyskać matrycę o zrównoważonym transporcie dla nośników obydwu znaków.

Podziękowania: niniejsza praca była częściowo finansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki UMO-2013/11/B/ST5/01334.

Polimeryzacja złożonych makromolekuł metodą ATRP – symulacje komputerowe

Piotr Polanowski¹, Jeremiasz K. Jeszka², Krzysztof Matyjaszewski^{1,3}
email: piotr.polanowski@p.lodz.pl

¹ Department of Molecular Physics, Technical University of Lodz, 90-924 Lodz, Poland

² Department of Man-Made Fibres, Technical University of Lodz, 90-924 Lodz, Poland

³ Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh

Dalszy rozwój technologii w biologii, medycynie i w szeroko rozumianej chemii użytkowej wymaga nowych zaawansowanych materiałów polimerowych charakteryzujących się dobrze zdefiniowaną budową. Synteza takich materiałów jest jednym z większych wyzwań istniejących we wszystkich gałęziach chemii i technologii chemicznej co pociąga za sobą potrzebę lepszego zrozumienia procesów polimeryzacji. Jedną z najbardziej efektywnych metod syntezy dobrze zdefiniowanych materiałów polimerowych o złożonej budowie jest kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (z ang. CRP- Controlled Radical Polymerization) w szczególności polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP- Atom Transfer Radical Polymerization). W porównaniu do zwykłej polimeryzacji rodnikowej gdzie inicjacja jest wolna natomiast wzrost łańcucha następuje bardzo szybko, polimeryzacja CRP pozwala na lepszą kontrolę struktury molekularnej, co umożliwia otrzymywanie żeli o żądanych własnościach funkcjonalnych z bardziej homogeniczną strukturą.

W wykonanych przez nas symulacjach Monte Carlo polimeryzacji ATRP używamy modelu dynamicznej cieczy sieciowej (z ang. DLL- dynamic lattice liquid model) opartego na koncepcji ruchów kooperatywnych. Rozważamy trzy przypadki i - polimeryzacji która prowadzi do powstania nano-żeli lub ewentualnie do powstania makroskopowego żelu w układzie, ii - polimeryzacji w której tworzone są gwiazdy techniką najpierw ramiona (z ang. arm first) gdzie po polimeryzacji łańcuchów polimerowych dodawany jest czynnik sieciujący (z ang. crosslinker) co prowadzi do powstawania gwiazd, iii -polimeryzacji gwiazd techniką najpierw rdzeń (za ang. core first) gdzie w pierwszym etapie z czynnika sieciującego budowany jest rdzeń a następnie dodawany jest monomer, który pozwala utworzyć ramiona. W ramach symulacji analizowaliśmy głównie własności strukturalne obiektów powstających w czasie polimeryzacji w funkcji początkowego stosunku stężenia czynnika sieciującego do monomeru w przypadku stopu i dla przypadku układów w rozcieńczonych. Okazało się że w wielu przypadkach punkt żelowania otrzymany w eksperymentach dokładnie się pokrywa z rezultatami symulacji co więcej wyniki symulacji dla roztworów rozcieńczonych dobrze korespondują z rezultatami rzeczywistych polimeryzacji.

- [1] P. Polanowski, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski, "Influence of intramolecular crosslinking on gelation in living copolymerization of monomer and divinyl cross-linker. Monte Carlo simulation studies", *Polymer*, **79**, 171, (2015).
- [2] P. Polanowski, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski, "Synthesis of star polymers by "core-first" one-pot method via ATRP: Monte Carlo simulations", *Polymer*, **55**, 2552, (2014)..
- [3].P. Polanowski, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski "Star polymer synthesis and gelation in ATRP copolymerization: Monte Carlo simulations", *Polymer*, **54**, 1979, (2013).

NCN UMO- 2014/14/A/ST5/00204.

SPIS UCZESTNIKÓW

L.p.	Imię i nazwisko	Strona
1	Adamski Adrian	94, 124, 158
2	Audebert Pierre	46
3	Banasiewicz Marzena	95
4	Banaszak Michał	-
5	Barszcz Bolesław	81, 96
6	Bartkiewicz Stanisław	28, 131, 135, 159
7	Bielejewska Natalia	43
8	Bielejewski Michał	63, 97
9	Bobowska Izabela	27, 160
10	Borkowski Michał	98
11	Brzeziński Mateusz	99, 157
12	Budzałek Katarzyna	100
13	Bujak Piotr	45, 65, 76
14	Bąk Grzegorz	62
15	Chapran Marian	89, 101
16	Chruściel Janusz	-
17	Chrzumnicka Ewa	60
18	Czaderna-Lekka Anna	102
19	Data Przemysław	101
20	Dołęga Agnieszka	22, 103
21	Dudkowiak Alina	-
22	Eilmes Andrzej	104
23	Fidyk Julia	105
24	Filipczak Paulina	106, 132
25	Firlej Lucyna	52, 75

26	Franz Jan	107
27	Franz Małgorzata	107, 108
28	Gałązka Mirosław	24, 61
29	Gawryś Paweł	35, 50, 99
30	Głowacki Eric Daniel	49, 79
31	Głowacki Ireneusz	82, 161
32	Głowienka Damian	109
33	Gondek Ewa	110
34	Graczykowski Bartłomiej	72
35	Hałagan Krzysztof	112, 113
36	Hertmanowski Robert	43, 55
37	Janasz Łukasz	114
38	Jeszka Jeremiasz K.	29
39	Jung Jarosław	34, 38, 99, 112, 126, 141, 143, 147, 154, 155
40	Jurga Stefan	58
41	Juszyńska-Gałązka Ewa	48, 51
42	Karpiuk Jerzy	50
43	Kędzierski Kamil	115, 133
44	Klein Maciej	116, 148
45	Klusek Zbigniew	38, 154, 155
46	Kłęb Tomasz	118
47	Kotkowiak Michał	119
48	Kotowicz Sonia	120
49	Kozanecki Marcin	66, 100, 102, 106, 113, 121, 132
50	Kozankiewicz Bolesław	57
51	Krawczyk Marta S.	122, 123, 144

52	Krawczyk Monika K.	123
53	Kubik Paweł	124, 158
54	Kuchta Bogdan	52, 75
55	Kulszewicz-Bajer Irena	77, 78
56	Lewandowska Kornelia	39
57	Łapiński Andrzej	23
58	Łuczak Adam	99, 126
59	Łuszczynska Beata	82, 84, 90, 118, 152
60	Maćkowski Sebastian	85, 150
61	Makowska Hanna	74, 105, 128
62	Makowska-Janusik Małgorzata	83, 148
63	Marczyński Rafał	129
64	Marszałek Tomasz	74, 94, 98, 105, 114, 124, 128, 152, 157, 158
65	Matyjaszewski Krzysztof	19, 90, 100, 132
66	Michalska Martyna	131, 159
67	Morawski Olaf	88
68	Muszyńska Julita	132
69	Nowicka Ariadna B.	133
70	Okrasa Lidia	102, 134
71	Opasińska Agnieszka	-
72	Orlikowska Hanna	28, 131, 135, 159
73	Pelczarski Daniel	136, 148
74	Pełka Robert	21
75	Petelenz Piotr	36
76	Pisula Wojciech	53, 74, 94, 98, 105, 114, 124, 128, 157, 158
77	Piwowarczyk Marcin	24

78	Pluczyk Sandra	138
79	Pokładko-Kowar Monika	139
80	Polanowski Piotr	25, 26 , 29, 112, 113, 162
81	Proń Adam	45 , 65, 76, 99
82	Rachocki Adam	63
83	Rudzki Arkadiusz	42 , 48
84	Rybak Arkadiusz	141
85	Rybakiewicz Renata	76, 142
86	Samoć Marek	69
87	Schab-Balcerzak Ewa	120, 159
88	Selerowicz Arkadiusz	143
89	Sikorski Andrzej	25 , 26
90	Skórka Łukasz	76, 77, 78
91	Sobieszczuk Paweł	64, 67
92	Sobolewski Andrzej	20 , 88
93	Sroka Adam	144
94	Stampor Waldemar	116, 136, 145 , 148
95	Stefaniuk-Grams Anna	34, 141, 147
96	Subotowicz Marcin	148
97	Sulowska Karolina	85, 150
98	Sworakowski Juliusz	17
99	Szostak Justyna	32 , 129
100	Ślęczkowski Piotr	73 , 152
101	Świetlik Roman	87 , 96, 153
102	Udovytska Rusłana	154 , 155
103	Ułański Jacek	34, 38, 82, 89, 90 , 100, 101, 112, 113, 118, 126, 147, 152, 154, 160, 161

104	Walczak Maria	155
105	Waliszewska Zofia	157
106	Waliszewski Witold	158
107	Waluk Jacek	31
108	Warczak Magdalena	49
109	Wąsiak Anna	131, 159
110	Wiosna-Sałyga Gabriela	38, 82, 89 , 101, 161
111	Włodarska Magdalena	62
112	Wolarz Eryk	41
113	Wróbel Danuta	81 , 115
114	Wrzesińska Angelika	27, 160
115	Wypych-Puszkarz Aleksandra	27, 100, 160
116	Zagórska Małgorzata	65, 76 , 147
117	Zajac Wojciech	48 , 51
118	Zalewski Sławomir	56
119	Zawadzka Anna	70
120	Zieliński Piotr	64 , 67
121	Zieliński Piotr M	22 , 103
122	Zielonka Karolina	82, 161

NOTATKI

