УДК 532.738;548-14, 532.738; 548-14 № держреєстрації 0120U104106 Інв. №

### НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

03028, Київ, пр. Науки 46 тел.(044) 5251593; факс (044) 525 15 89; e-mail fizyka@iop.kiev.ua

| NA * KUIB * A   | 34                       | ТВЕРЛЖУЮ                   |
|---|--------------------------|----------------------------|
| НСТИТУТ   | Директор ІФ<br>член-кор. | НАН України<br>НАН України |
| истафіяційний зод<br>т. (цептафіяційний зод<br>05417302 | Ponery<br>14» W          | М.В. Бондар<br>2021 р.     |
| BIWEREN.  |                          |                            |

ЗВІТ про науково-дослідну роботу за договорами №59/01.2020 від 27.10.2020 та № 53/01/0144 від 29 квітня 2021року

### ГНУЧКІ ДРУКОВАНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ ЛІОТРОПНИХ ХРОМОНІЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ

грантова підтримка Національного фонду досліджень України у межах конкурсу «Наука для безпеки людини та суспільства»

(заключний)

Науковий керівник НДР: доктор фіз.-мат. наук, професор

В.Г. Назаренко

Результати роботи розглянуто Вченою радою ІФ НАН України, протокол № 13 від 14 грудня 2021 року

### СПИСОК АВТОРІВ

Науковий керівник НДР: зав. від. фізики кристалів, д. ф.-м. н., проф.

Виконавці: Головний науковий співробітник зав.від., д. ф.-м. н., проф. Чл.-Кор. НАН України

Провідний науковий співробітник, док. ф.-м.н.

Старший науковий співробітник , к. ф.-м. н., с. н. с.

Старший науковий співробітник , к. ф.-м. н.

Старший науковий співробітник, к. ф.-м. н., с. н. с.

Старший науковий співробітник, к. ф.-м. н., с. н. с.

Науковий співробітник,

Науковий співробітник,

Молодший науковий співробітник,

(підпис)

(пдпис) (дата)

В.Г. НАЗАРЕНКО (розділи 1,2,3, висновки)

О.А. МАРЧЕНКО (розділ 2)

В.М. ПЕРГАМЕНЩИК (розділ 1, 2)

А.К. КАДАЩУК

(розділ 2)

А.І. СЕНЕНКО (розділ 2)

В.В.ЧЕРЕПАНОВ (розділ 2)

Ю.І. КУРЙОЗ (розділ 1,3)

О.Ю. ВАХНІН (розділ 2)

О.Г. ТЕРЕЩЕНКО (розділ 1,3)

О.Г. БУЛУЙ (розділ 1,3)

#### РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 175 с., містить 3 розділи., 88 рис., 11 табл., 180 цит. джерел.

*Ключові слова:* ліотропні хромонічні рідкі кристали (ЛХРК), молекулярна агрегація, анізотропія та параметр порядку, густина електронних станів, процеси переносу зарядів, 3-D друк органічних матеріалів, сенсор вологості.

Об'єкт дослідження - ліотропні хромонічні рідкокристалічні системи з різним ступенем структурної організації, тверді плівки ліотропних хромонічних рідких кристалів на гнучких підкладках. молекулярна агрегація, впорядкування агрегатів на мікро- та макро- рівнях, їх розмір, форма та розподіл.

Предмет дослідження - молекулярна агрегація, впорядкування агрегатів на мікро- та макро- рівнях, їх розмір, форма та розподіл орієнтація, порядок та фазові діаграми ЛХРК. Структурні властивості твердих плівок ЛХРК. Процеси переносу заряду та їх залежність від параметрів оточуючого середовища.

*Метою роботи* було - збереження структурної цілісності органічних матеріалів при виробництві і експлуатації електронних приладів на гнучких латерально протяжних підкладках.

Методи дослідження – при виконанні проєкту було застосовано наступні сучасні експериментальні методи: методом рентгенівського дифракційного аналізу з використанням порошкового рентгенівського дифрактометру ARXD лінійним детектором DECTRIS® MYTHEN2 R фірми PROTO 3 1D: поляризаційна оптична мікроскопія; методи сканувальної зондової мікроскопії; теорія розповсюдження світла в поглинаючих/непоглинаючих кристалах була використана, як базис для оптичної характеризації ЛХРК плівок; методи спектрального аналізу, що забезпечуювали з'ясування відповідних фізичних механізмів та процесів в умовах необхідної чистоти досліджуваних об'єктів. Технологія 3D-друку хромонічних ліотропних рідких кристалів на основі екструзії використовувалась для виробництва ієрархічних матеріалів з чітко визначеною анізотропною структурою. Теоретичні дослідження і комп'ютерні розрахунки здійснювалися за допомогою програм HyperChem, Gaussian та GaussianView.

У першому розділі представлено дослідження, які стосуються спектральної поведінки хромонічних молекул в полярних та неполярних розчинниках. Визначено умови та пороги (по концентрації) молекулярної агрегації, встановлено структуру агрегатів. Показано результати квантовохімічнх розрахунків, а саме оптимізована рівноважна геометрія молекул досліджуваних речовин в основному та збудженому станах, енергії переходу електронів та сили осциляторів. Методом рентгенівського дифракційного аналізу встановлено структурні параметри агрегатів, утворених неполярними молекулами в нематичних рідких кристалах. Зокрема, що відстань між молекулами в стеках d = 3.421 Å, а взаємне зміщення сусідніх молекул l=1.975Å. Методом рентгенівського малокутового розсіювання проведено оцінку розмірів агрегатів молекул на початковій стадії утворення. Найбільш імовірною є модель полідисперсних циліндричних частинок середньою довжиною L ~ 27 нм і радіусом R ~ 0.5 нм. Показано застосування методу низькотемпературної фракційної термічно-стимульованої люмінесценції для визначення функції розподілу густини електронних станів органічних напівпровідників.

У другому розділі було проведено вимірювання оптичної анізотропії  $\Delta n$  і її залежності від температури Т, концентрації с, та довжини хвилі  $\lambda$  для орієнтовних зразків водних розчинів ЛХРК та відповідних твердих плівок. Для поглинаючих світло барвників ми також виміряли анізотропію поглинання  $\Delta k(T,c,\lambda)$ . Дані з поглинання були використані для визначення скалярного параметра порядку ЛХРК і його залежності від температури. Використовуючи методи атомно-силової та сканувальної зондової мікроскопії, було визначено розміри, структуру і механічні властивості агрегатів неполярних молекул, вирощених в рідкокристалічних комірках. Таким чином, ми розробили способи конструювання твердих ЛХРК зразків з наперед заданими і контрольованими властивостями та відповідною орієнтацією.

У **третьому** розділі представлено технологію 3D-друку хромонічних ліотропних рідких кристалів на основі екструзії для виробництва ієрархічних матеріалів з чітко визначеною анізотропною структурою. Проведено

вимірювання двозаломлення твердих плівок ЛХРК нанесених методом 3Dдруку з водного розчину для різних концентрацій барвника, різної швидкості нанесення та різної кількості нанесених шарів. Визначено параметр порядку та процеси переносу електричного заряду екстрагованих твердих плівок. Встановлено залежність провідності твердих плівок ЛХРК, як функції вологи в навколишньому повітрі. Датчик вологості на основі хромонічного рідкого кристалу демонструє високу чутливість, яка перевищує 5000% при 30% - 80% відносної вологості, а також час реакції та відновлення в межах 1 мс.

Отримані результати передбачається застосувати для розробки практичних рекомендацій та створення нових електронних технологій, в тому числі для побудови прототипів гнучких сенсорних пристроїв на основі самоупорядкованих молекулярних плівок.

За період виконання проєкту (2020-2021 рік) було надруковано 11 статей в реферованих журналах:

1. V. M. Pergamenshchik, "Analytical canonical partition function of a quasi-one dimensional system of hard disks", J. Chem. Phys. **153**, 144111-10 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0025645. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=28134&tip=sid&clean=0

2. A. Huerta, T. Bryk, V. M. Pergamenshchik, and A. Trokhymchuk, "Collective dynamics in quasi-one-dimensional hard disk system", Frontiers in Physics, 9, 636052 (2021). https://doi.org/10.3389/fphy.2021.636052. Q2.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19700201416&tip=sid&clean=0

3. A. Huerta, T. Bryk, V. M. Pergamenshchik, and A. Trokhymchuk, "Reply to Comment on "Kosterlitz-Thouless-type caging-uncaging transition in a quasi-onedimensional hard disk system", Phys. Rev. Research **3**, 038002 (2021).

https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.038002. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100813704&tip=sid&clean=0

4. Yu. Faidiuk, L. Skivka, P. Zelena, O. Tereshchenko, O. Buluy, V.M. Pergamenshchik, and V. Nazarenko, "Anchoring-induced nonmonotonous velocity vs temperature dependence of motile bacteria in a lyotropic nematic liquid crystal",

Phys. Rev. E 104,054603-12(2021).

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.054603. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100855841&tip=sid&clean=0

5. S. Kredentser, S. Tomylko, T. Mykytiuk, D. Zhulai, V. Multian, O. Kurochkin, V. Styopkin, V. Nazarenko, N. Boichuk, S. Vitusevich & A. Senenko (2021): Electrooptical properties of a liquid crystalline colloidal solution of rod shaped  $V_2O_5$ nanoparticles and carbon nanotubes in an alternating current electric field, Liquid Crystals, https://doi.org/10.1080/02678292.2021.1919933. Q2.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=24705&tip=sid&clean=0

6. A. Glushchenko, O. P. Boiko, B.Ya. Lenyk, A. Senenko, and V. G. Nazarenko, Humidity sensing with printable films of lyotropic chromonic liquid crystals, Appl. Phys. Lett. **117**, 071902 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0008203 Q1. https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=27030&tip=sid&clean=0

7. Yu. Kurioz, I. Tkachenko, A. Kovalchuk, Ya. Kobzar, O. Shekera, R. Kravchuk, V. Nazarenko, V. Shevchenko, Fluorinated oligoazomethine with azogroups in the main chain as stimuli-responsive photoactive materials. Submitted to AppliedNanoscience(2021).Q2.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid&clean=0

O. Kurochkin, O. Buluy, V. Nazarenko, Yu. Nastishin, J. Varshal & M. Manevich, Ultra-fast liquid crystal lens with variable focal length, MCLC, 2020, v. 696, N. 1, 29, https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731091.Q3.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=24711&tip=sid&clean=0

9. A. Mondal, L. Paterson, J. Cho, Kun-Han Lin, Bas van der Zee, Gert-Jan A. H. Wetzelaer, A. Stankevych, A. Vakhnin, Jang-Joo Kim, A. Kadashchuk, P. W. M. Blom, F. May, and Denis Andrienko, Molecular library of OLED hostmaterials— Evaluating themultiscale simulation workflow, Chem. Phys. Rev. **2**, 031304 (2021); https://doi.org/10.1063/5.0049513. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26555&tip=sid&clean=0

10. A. Stankevych, A. Vakhnin, D. Andrienko, L. Paterson, J. Genoe,

I. Fishchuk , H. Bässler, A. Köhler, and A. Kadashchuk, Density of States of OLED

Host Materials from Thermally Stimulated Luminescence, Phys. Rev. Applied 15, 044050 (2021). https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.044050. Q1. https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100431535&tip=sid&clean=0
11. R. Saxena, V. R. Nikitenko, I. I. Fishchuk, Ya. V. Burdakov, Yu. V. Metel, J. Genoe, H. Bässler, A. Köhler, and A. Kadashchuk, Role of the reorganization energy for charge transport in disordered organic semiconductors, Phys. Rev. B 103, 165202 (2021). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.165202. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100874236&tip=sid&clean=0

Представлено дві доповіді на міжнародну конференцію - XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC), Kyiv, Ukraine, 2021, Abstract book P.78, P.156

### ABSTRACT

Report SRW: 175 p., there are 3 chapters 88 pics., 11 tables, 180 citations.

**Key words:** lyotropic chromic liquid crystals (LCLC), molecular aggregation, anisotropy and order parameter, density of electronic states, charge transfer processes, 3-D printing of organic materials, humidity sensor.

**Object of research** - lyotropic chromonic liquid crystal systems with various degree of the structural organization, solid films of lyotropic chromonic liquid crystals on flexible substrates, molecular aggregation, ordering of aggregates at micro and macro levels, their size, shape and distribution.

**The subject of research** is a molecular aggregation, ordering of aggregates at micro and macro levels, their size, shape and distribution, orientation, order parameters and phase diagrams of LCLC. Structural properties of LCLC solid films. Charge transfer processes and their dependence on environmental condition.

The aim of the work was to preserve the structural integrity of organic materials in the production and operation of electronic devices on flexible laterally extended substrates.

Research methods - the following modern experimental methods were used in

the project: X-ray diffraction analysis using a powder X-ray diffractometer ARXD company PROTO with a linear detector DECTRIS® MYTHEN2 R 1D; polarization optical microscopy; methods of scanning probe microscopy; the theory of light propagation in absorbing / non-absorbing crystals was used as a basis for optical characterization of LCLC films; methods of spectral analysis, which provided clarification of the relevant physical mechanisms and processes in the conditions of the required purity of the studied objects. The technology of 3D printing of chromonic lyotropic liquid crystals based on extrusion was used for the production of hierarchical materials with a clearly defined anisotropic structure. Theoretical research and computer calculations were performed using HyperChem, Gaussian and GaussianView programs.

The first Chapter presents studies on the spectral behavior of chromonic molecules in polar and nonpolar solvents. Conditions and thresholds (in terms of concentration) of molecular aggregation are determined, the structure of aggregates is established. The results of quantum chemical calculations are shown, namely the optimized equilibrium geometry of the molecules of the studied substances in the ground and excited states, the energy of the electron transition and the power of the oscillators. The structural parameters of aggregates formed by nonpolar molecules in nematic liquid crystals were established by the method of X-ray diffraction analysis. In particular, the distance between the molecules in the stacks d = 3.421 Å, and the mutual displacement of neighboring molecules l = 1.975 Å. The size of aggregates of molecules at the initial stage of formation was estimated by the method of X-ray lowangle scattering. The most probable model is polydisperse cylindrical particles with an average length of L  $\sim$  27 nm and a radius of R  $\sim$  0.5 nm. The application of the method of low-temperature fractional thermally stimulated luminescence to determine the function of density distribution of electronic states of organic semiconductors is shown.

In the second Chapter, the measurement of optical anisotropy  $\Delta n$  and its dependence on temperature T, concentration c, and wavelength  $\lambda$  was performed for indicative samples of aqueous solutions of LCLC and corresponding solid films. For

light-absorbing dyes, we also measured the absorption anisotropy  $\Delta k$  (T, c,  $\lambda$ ). Absorption data were used to determine the scalar parameter of the LHRK order and its temperature dependence. Using the methods of atomic force and scanning probe microscopy, the size, structure and mechanical properties of aggregates of nonpolar molecules grown in liquid crystal cells were determined. Thus, we have developed methods for constructing solid LCLC samples with predefined and controlled properties and appropriate orientation.

The third Chapter presents the technology of 3D printing of chromonic lyotropic liquid crystals based on extrusion for the production of hierarchical materials with a well-defined anisotropic structure. Measurement of birefringence of LCLC solid films deposited by 3D-printing from aqueous solution for different dye concentrations, different application rates and different number of applied layers was measured. The order parameter and processes of electric charge transfer of extruded solid films are determined. The dependence of the conductivity of LCLC solid films as a function of moisture in the ambient air is established. Humidity sensor based on chromic liquid crystal demonstrates high sensitivity, which exceeds 5000% at 30% - 80% relative humidity, as well as reaction and recovery time within 1 ms.

The *obtained results* are supposed to be used for development of practical recommendations and creation of new electronic technologies, including for construction of prototypes of flexible sensor devices on the basis of self-ordered molecular films.

During the period of project (2020-2021) 11 articles were published:

1. V. M. Pergamenshchik, "Analytical canonical partition function of a quasi-one dimensional system of hard disks", J. Chem. Phys. **153**, 144111-10 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0025645. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=28134&tip=sid&clean=0

2. A. Huerta, T. Bryk, V. M. Pergamenshchik, and A. Trokhymchuk, "Collective dynamics in quasi-one-dimensional hard disk system", Frontiers in Physics, 9, 636052 (2021). https://doi.org/10.3389/fphy.2021.636052. Q2.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=19700201416&tip=sid&clean=0

3. A. Huerta, T. Bryk, V. M. Pergamenshchik, and A. Trokhymchuk, "Reply to Comment on "Kosterlitz-Thouless-type caging-uncaging transition in a quasi-onedimensional hard disk system", Phys. Rev. Research **3**, 038002 (2021).

https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.038002. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100813704&tip=sid&clean=0

4. Yu. Faidiuk, L. Skivka, P. Zelena, O. Tereshchenko, O. Buluy, V.M. Pergamenshchik, and V. Nazarenko, "Anchoring-induced nonmonotonous velocity vs temperature dependence of motile bacteria in a lyotropic nematic liquid crystal", Phys. Rev. **E 104**,054603-12(2021).

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.054603. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100855841&tip=sid&clean=0

5. S. Kredentser, S. Tomylko, T. Mykytiuk, D. Zhulai, V. Multian, O. Kurochkin, V. Styopkin, V. Nazarenko, N. Boichuk, S. Vitusevich & A. Senenko (2021): Electrooptical properties of a liquid crystalline colloidal solution of rod shaped  $V_2O_5$ nanoparticles and carbon nanotubes in an alternating current electric field, Liquid Crystals, https://doi.org/10.1080/02678292.2021.1919933. Q2. https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=24705&tip=sid&clean=0

6. A. Glushchenko, O. P. Boiko, B.Ya. Lenyk, A. Senenko, and V. G. Nazarenko, Humidity sensing with printable films of lyotropic chromonic liquid crystals, Appl. Phys. Lett. **117**, 071902 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0008203 Q1. https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=27030&tip=sid&clean=0

7. Yu. Kurioz, I. Tkachenko, A. Kovalchuk, Ya. Kobzar, O. Shekera, R. Kravchuk, V. Nazarenko, V. Shevchenko, Fluorinated oligoazomethine with azogroups in the main chain as stimuli-responsive photoactive materials. Submitted to AppliedNanoscience,2021.Q2.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100886227&tip=sid&clean=0

O. Kurochkin, O. Buluy, V. Nazarenko, Yu. Nastishin, J. Varshal & M. Manevich, Ultra-fast liquid crystal lens with variable focal length, MCLC, 2020, v. 696, N. 1, 29, https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1731091. Q3.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=24711&tip=sid&clean=0

9. A. Mondal, L. Paterson, J. Cho, Kun-Han Lin, Bas van der Zee, Gert-Jan A. H. Wetzelaer, A. Stankevych, A. Vakhnin, Jang-Joo Kim, A. Kadashchuk, P. W. M. Blom, F. May, and Denis Andrienko, Molecular library of OLED hostmaterials— Evaluating themultiscale simulation workflow, Chem. Phys. Rev. **2**, 031304 (2021); https://doi.org/10.1063/5.0049513. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=26555&tip=sid&clean=0

10. A. Stankevych, A. Vakhnin, D. Andrienko, L. Paterson, J. Genoe,

I. Fishchuk , H. Bässler, A. Köhler, and A. Kadashchuk, Density of States of OLED Host Materials from Thermally Stimulated Luminescence, Phys. Rev. Applied **15**, 044050 (2021). https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.044050. Q1. https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100431535&tip=sid&clean=0 11. R. Saxena, V. R. Nikitenko, I. I. Fishchuk, Ya. V. Burdakov, Yu. V. Metel, J. Genoe, H. Bässler, A. Köhler, and A. Kadashchuk, Role of the reorganization energy for charge transport in disordered organic semiconductors, Phys. Rev. **B 103**, 165202 (2021). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.165202. Q1.

https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100874236&tip=sid&clean=0

Two reports were presented at the international conference - XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC), Kyiv, Ukraine, 2021, Abstract book P.78, P.156.

### **3MICT**

| ВСТУП   | 15     |
|---|--------|
| РОЗДІЛ 1 ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА НОВІ ЛХРК МАТЕРІАЛИ.                    |        |
| ТЕОРІЯ НАНО- ТА МІКРОМАСШТАБНОГО УПОРЯДКУВАННЯ                        | У      |
| ЛХРК  | 17     |
| 1. 1 МОЛЕКУЛЯРНА АГРЕГАЦІЯ ХРОМОНІЧНИХ МОЛЕКУЛ В                      |        |
| ПОЛЯРНИХ ТА НЕ ПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКАХ                                   | 17     |
| 1.1.1 Методи квантово-хімічних розрахунків                            | 17     |
| 1.1.2 Матеріали   | 17     |
| 1.1.2.1 Натрієва та амонієва солі похідних перилентетракарбонових     |        |
| бісімідів   | 17     |
| 1.1.2.2 Спектральні характеристики                                    | 19     |
| 1.1.2. 3 Аналіз та розрахунки   | 24     |
| 1.1.3 Антрахіноновий барвник Solvent Green 3 (SG3, D4)                | 34     |
| 1.1.3.1 Спектральні характеристики                                    |        |
| 1.1.3.2 Аналіз та розрахунки  |        |
| 1.1.4 Хромоглікат натрію  | 41     |
| 1.1.4.1 Спектральніхарактеристики                                     | 43     |
| 1.1.4.2 Аналіз та розрахунки  | 46     |
| 1.2 АНАЛІТИЧНА КАНОНІЧНА СТАТИСТИЧНА СУМА КВАЗІ-                      |        |
| ОДНОМІРНОЇ СИСТЕМИ ТВЕРДИХ ДИСКІВ                                     |        |
| Вступ   | 54     |
| 1.2.1 Статистична сума  | 55     |
| 1.2.2 Тиск  | 58     |
| 1.2.3 Розподіл поперечних координат у                                 | 58     |
| 1.3 ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ ПАСТКОВИХ СТАНІВ ДЛЯ НОСІЇВ                 |        |
| ЗАРЯДУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ОРГІНІЧНИХ ЕЛЕКТРОННИХ МАТЕІ                  | РІАЛІВ |
| Вступ   | 62     |
| 1.3.1 Дослідження термічно стимульованої люмінесценції плівок похідні | ИХ     |

| карбазол-біфенілу та карбазол-фенілу66                                      |
|---|
| 1.3.1.1 Методика термічно стимульованої люмінесценції та особливості її     |
| реалізації  |
| 1.3.1.2 Квантово-хімічні розрахунки параметрів міжмолекулярної взаємодії в  |
| матриці   |
| 1.3.2 Дослідження ФГС похідних карбазол-біфенілу та карбазол-фенілу         |
| методом ТСЛ   |
| 1.3.3 Комп'ютерні розрахунки форми ФГС похідних карбазол-біфенілу і         |
| карбазол-фенілу   |
| 1.3.4Аналіз результатів   |
| Висновки до Розділу 1   |
| РОЗДІЛ 2 ОРІЄНТАЦІЯ, ПОРЯДОК ТА ФАЗОВІ ДІАГРАМИ ЛХРК.                       |
| СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ПЛІВОК ЛХРК                                  |
| 2.1 Матеріали   |
| 2.2 Вимірювання подвійного променезаломлення, анізотропії поглинання світла |
| і скалярного параметру порядку для нематичної фази та твердих плівок        |
| ЛХРК91  |
| 2.3 Вимірювання параметру порядку   |
| 2.4 Оптична характеризація тонких твердих ЛХРК плівок (дисперсія подвійного |
| променезаломлення, анізотропії поглинання світла і скалярного параметру     |
| порядку)  |
| 2.4.1. Визначення пропускання102  |
| 2.4.2. Визначення двопроменезаломлення102                                   |
| 2.4.3 Визначення параметра порядку102                                       |
| 2.5. Процедура виготовлення тонких плівок методом пошарової альтернативної  |
| адсорбції   |
| 2.5.1. Метод направленого нанесення   |
| 2.6. Методика визначення оптичних характеристик105                          |
| 2.2 СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ РОЗЧИНІВ 5CB-D4108                                  |
| 2.2.1 Приготування сумішей 5CB-D4108  |

| 2.2.2 Приготування рідкокристалічних зразків111   |
|---|
| 2.3.3 Текстури комірок 5CB-D4 в поляризаційному мікроскопі111   |
| 2.2.4 Спектральний аналіз розчинів 6СНВТ-D4112  |
| 2.3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР  |
| В СУМІШАХ АНТРАХІНОНУ SG3 З НЕМАТИЧНИМИ РІДКИМИ   |
| КРИСТАЛАМИ 6СНВТ, 5СВ та Е7122  |
| 2.3.1 Матеріали та їх властивості122  |
| 2.3.2 Приготування зразків для рентгенівських досліджень  |
| 2.3.3 Експериментальні методи – рентгенівська дифрактометрія та малокутове                            |
| розсіювання рентгенівських променів125  |
| 2.3.4 Дослідження порошкового матеріалу антрахінону SG3126  |
| 2.3.5 Дослідження кристалічних структур антрахінону, отриманих в                                      |
| нематичних РК127  |
| 2.3.6. Дослідження пакування молекул антрахінону в кристалітах  |
| 2.3.7 Результати дослідження методом малокутового рентгенівського                                     |
| розсіювання   |
| 2.4 ДОСЛІДЖЕННЯ АНТРАХІНОНУ (С <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) МЕТОДАМИ |
| СКАНУВАЛЬНОЇ ТУНЕЛЬНОЇ (СТМ) ТА АТОМНО-СИЛОВОЇ  |
| МІКРОСКОПІЇ (АСМ)   |
| Висновки до Розділу 2141  |
| РОЗДІЛ З ТРАНСПОРТ ЗАРЯДУ В ТВЕРДИХ ПЛІВКАХ ЛХРК.   |
| РОЗРОБКА ПРОТОТИПУ ГНУЧКИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ   |
| ВОЛОГОСТІ   |
| 3.1 Вологість - основні положення та параметри її визначення  |
| 3.2 Датчик вологості на ліотропних хромонічних рідких кристалах144                                    |
| 3.3 Гнучкі підкладки, друк сенсорних елементів150   |
| Висновки до Розділу 3159  |
| <b>ВИСНОВКИ</b> 160   |
| ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ163  |

#### ВСТУП

Ліотропні хромонічні рідкі кристали (ЛХРК) утворені плоскими планкоподібними молекулами молекул з ароматичним центральним ядром та з гідрофільними (або водневими) групами на периферії, що робить їх розчинними у воді [1-3]. У воді (чи в подібному полярному розчиннику, гліцерині), молекули об'єднуються в наприклад, агрегати, які потім самозбираються в структури з орієнтаційним порядком, що поширюється на велику відстань, тобто рідкий кристал. Тобто ці молекули утворюють агрегати, які і являють собою «будівельний блок» ЛХРК. Довжина лінійних агрегатів, як відомо з літератури, може сягати кількох десятків або навіть кількох сотень молекул [4-9]. Рідкокристалічний порядок є результатом взаємозалежної взаємодії, яку добре пояснює теорія Онзагера: виключений об'єм та вільна енергія зменшуються із збільшенням орієнтаційного порядку стрижнеподібних агрегатів. Орієнтаційний порядок у ЛХРК завдячує своїм існуванням виключно взаємодії між агрегатами, і, отже, вимагає достатньо великих концентрацій, оскільки в протилежному випадку агрегати є недостатньо довгими для істотного зчеплення [10, 11].

Через поліароматичну молекулярну структуру багато хромонічних матеріалів є барвниками. Агрегація передбачає взаємодію перехідних диполів молекул і, внаслідок цього, може сильно змінити положення смуги поглинання порівняно з окремими неагрегованими молекулами. Останнім часом ліотропні хромонічні РК привертають значну увагу як абсолютно новий тип рідких кристалічних фаз, що значно відрізняється від термотропних та традиційних ліотропних рідких кристалів [12-15].

Хромонічний рідкий кристал є яскравим прикладом, як при внесенні хімічної сполуки у воду ми отримуємо матеріали з новими властивостями. Цей клас матеріалів ідеально підходить для гнучкої електроніки, оскільки їх структура визначається відносно слабкою нековалентною молекулярною взаємодією. При нанесенні по технології друку на гнучкі підкладки ці слабко зв'язані агрегати можуть витримувати деформацію підкладки без втрати їх

орієнтованої структури. Подібне використання даних речовин вимагає, щоб матеріали та процеси були добре охарактеризовані, а однакові вхідні дані завжди повинні давати однакові результати: наприклад, для вказаного випадку, поляризатори з передбачуваними характеристиками. Тому, перш ніж використовувати методи самозбірки для виготовлення нових оптичних матеріалів, потрібно зробити процес агрегування керованим.

Ідея даного проекту — визначення і з'ясування основних принципів і фундаментальних засад агрегації ЛХРК молекул, структур агрегатів і механізмів побудови орієнтаційно впорядкованих фаз із таких агрегатів. Метою проекту є встановити основні механізми впорядкування в ЛХРК на нано-, мікронному і надмікронному рівні і знайти ефективні способи контролювати це впорядкування. Зберігаючи це далекодіюче анізотропне впорядкування під час переходу з рідкокристалічної до твердої фази, утворюється тверда матриця з бажаним структурним порядком i анізотропними властивостями, які зберігаються до макроскопічного рівня.

З практичної точки зору, ми представимо новий тип гнучких електронних компонентів з високорозвиненою електронною системою та вдосконаленою структурою (морфологією). Ми сподіваємось, що датчик вологості стане першою демонстрацією величезного потенціалу ЛХРК як сучасних матеріалів для різноманітних гнучких та гібридних електронних пристроїв.

### **РОЗДІЛ 1**

## ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА НОВІ ЛХРК МАТЕРІАЛИ. ТЕОРІЯ НАНО- ТА МІКРОМАСШТАБНОГО УПОРЯДКУВАННЯ У ЛХРК

# 1. 1 МОЛЕКУЛЯРНА АГРЕГАЦІЯ ХРОМОНІЧНИХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНИХ ТА НЕ ПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКАХ

### 1.1.1 Методи квантово-хімічних розрахунків

Квантово-хімічні розрахунки, а саме оптимізована рівноважна геометрія молекул досліджуваних речовин в основному та збудженому станах, енергії переходу електронів та сили осциляторів, а також візуалізація результатів здійснювалися за допомогою програм HyperChem, Gaussian та GaussianView.

Для обрахунків використовувалися як напівемпіричні наближення, так і методи ab initio:

- напівемпіричний метод AM1 (Austin Model l), оснований на наближенні NDDO;
- Гартрі-Фока орбіталей або метод (метод молекулярних теорія Ж самоузгодженого поля), суть якого полягає у розв'язку рівняння Шредінгера в припущенні, що кожна частка рухається В деякому усередненому самоузгодженому полі, створюваному усіма іншими частинками системи;
- метод DFT (теорія функціонала густини) метод, в якому властивості багатоелекронної системи визначаються функціоналом, який залежить тільки від просторово-неоднорідної електронної густини системи.

### 1.1.2 Матеріали

1.2.1. Натрієва та амонієва солі похідних перилентетракарбонових бісімідів.

Натрієва сіль перилентетракарбонового біс-іміду (барвник 2327) була синтезована за схемою, представленою на Рис.1.2.



Рисунок 1.1. Синтез барвника 2327

Подібний підхід було використано для отримання солі амонію (барвник 2334): замість NaI використовували NH<sub>4</sub>I. Структурна формула барвника 2334 представлена на Рис.3.2. Обидва барвники мають однаковий хромофор і, отже, мають однакові спектри поглинання та флуоресценції. При цьому вони мають різну розчинність у воді.



Рисунок 1.2. Структура барвника 2334

Барвники було розчинено в дистильованій воді, при повільному нагріванні приблизно до 40 °C. Розчинність даних барвників була хорошою, що дало можливість досягнути концентрації до 10 ваг.%. Для кожної концентрації, яка використовувалася в експерименті, був зроблений окремий розчин. Розчини «дозрівали» близько 24 годин у темряві. Кисень видаляли барботуванням азоту через розчин.

#### 1.1.2.2. Спектральні характеристики

Структура молекулярної агрегації впливає на спектри поглинання та флуоресценції системи. Залежно від концентрації молекул спектр змінює як свою інтенсивність, так і довжину хвилі порівняно з спектрами окремої молекули, що дає змогу встановити можливий тип агрегації. Барвники мають погану розчинність у метанолі. Було досягнуто концентрації 10<sup>-4</sup> ваг.%. Спектр поглинання барвника 2327 у метанолі показаний на Рис. 3.3 *(крива а)*. Експериментально визначені положення піків 523 нм, 487 нм, 457 нм відповідають зміщенню вібрації СС-зв'язків, яке зазвичай лежить в діапазоні 1300-1500 см<sup>-1</sup>.

Стаціонарні спектри флуоресценції та спектри з розділенням у часі допомогою SPM-2, реєстрували за монохроматора оснащеного фотоелектричним приладом. Під час вимірювань точність була встановлена на рівні 0,2 нм. Збудження здійснювалось азотним лазером: довжина хвилі збудження становила 337,1 нм, тривалість імпульсу 10 нс, частота імпульсів 100 Гц, потужність в імпульсі 5 кВт. Спектр флуоресценції демонструє подібну до спектра поглинання вібраційну структуру (Рис. 1.3 (крива б)) і показує дзеркальну симетрію між найдовшою довжиною хвилі смуги поглинання та відповідною смугою випромінювання. Примітним є незначний зсув Стокса між кривими та спектрів поглинання та флуоресценції. Таким чином, геометрія станів S<sub>0</sub> та S<sub>1</sub> є досить подібною. Барвник 2334 демонструє подібні спектри поглинання та флуоресценції в розчині метанолу. Низькотемпературні спектри поглинання є ідентичними як для молекул 2327, так і для 2334 барвників. За низької температури спостерігається різка заміна в спектрах флуорисценції. Максимальна смуга випромінювання зміщується на довшу довжину хвилі, λ<sub>max</sub> = 650 нм, що добре видно з Рис.3.3 (крива в). Для вищих температур видимих змін не спостерігалось.



**Рисунок 1.3.** Спектри поглинання та флуоресценції 2327 в метанолі: а) поглинання при T = 293К, б) флуоресценція при T = 293К, в) флуоресценція при T = 4.2 К.

На Рис. 1.4 приведено спектри поглинання барвника 2327 у водному  $10^{-5}$ ваг.% розчині. Ло концентрації приблизно спектри барвника характеризуються інтенсивною смугою поглинання на довжині хвилі приблизно 500 нм (крива а) та додатковим молекулярним піком при 539 нм. Обґрунтування молекулярних (М) та водневих (Н) типів димерних зв'язків стає очевидним із наступного експерименту. Відносну інтенсивність смуг М- та Нтипу можна змінювати, змінюючи склад розчинника. Таким чином, додавання навіть невеликої кількості спирту зменшує інтенсивність Н-смуги, тоді як Мсмуга залишається незмінною (див. Рис. 1.5). Зі збільшенням концентрації барвника на інтенсивність поглинання впливає молекулярна агрегація. Процес агрегації є більш виразним для барвника 2334 (див. Рис. 1.6). Виражені піки на 584, 502 і 485 нм вказують на те, що ми можемо очікувати кількість агрегатів з різною довжиною та / або різних типів. Залежність спектрів поглинання від температури не приводиться, оскільки ці спектри не маюсь суттєвих відмінностей.



**Рисунок 1.4** Залежність поглинання від концентрації для 2327 у воді при T = 293 К:



**Рисунок 1.5** Спектри поглинання 2327 у водних розчинах: **a)** чиста вода, **б)** додано 3 ваг. % спирту, **в)** 10 ваг. % спирту. Концентрація барвника становить 10<sup>-5</sup> ваг. %.



**Рисунок 1.6** Залежність поглинання від концентрації для 2334 у воді при T = 293 К: а) 10<sup>-5</sup> ваг. %, б) 10<sup>-2</sup> ваг. %, в) 10 ваг. %.

флуоресценції Спектри розчину обох барвників для водного ускладняються. Ці спектри показані на Рис. 1.7 для барвника 2327. Далі посилання на барвник 2334 буде приводитися лише у тому випадку, коли виміряні параметри будуть відрізнятися від тих, що отримані для барвника 2327. Водний розчин при концентраціях ~10<sup>-5</sup> ваг. % демонструє молекулярну емісію для обох барвників. Максимум випромінювання знаходиться на довжині хвилі 550 нм, та дещо зсувається в червону область від молекулярної смуги поглинання. Спектр збудження для низької концентрації барвника показаний на Рис. 1.8. Подальше збільшення концентрації призводить до значних змін в спектрах. Молекулярна емісія зменшується, тоді як максимум флуоресценції довжину хвилі близько 700 нм і має припадає на вигляд широкої безструктурної смуги. Зміна спектрів випромінювання відбувається при концентрації близько 10<sup>-2</sup> ваг.%. Починаючи з концентрації ~10<sup>-2</sup> ваг.% можна спостерігати додатковий пік низької інтенсивності на довжині хвилі близько 600 нм. Смугу випромінювання з максимумом на 700 нм були виявлено при низькій температурі. Дана низькотемпературна смуга спостерігалася для всіх досліджуваних концентрацій. Таким чином, перехід, який очікувався при зміні концентрації, може мати ту ж саму природу, що і спостережуваний при зміні температури. Низькотемпературні спектри приведені на Рис. 1.9. Зміни в спектрах, які спостерігаються при зміні температури, відповідають температурі переходу вода - лід.



Рисунок 1.7. Спектри флуоресценції 2327 у водному розчині:



Рисунок 1.8 .Спектри збудження (a) / флуоресценції (б) для концентрації 10<sup>-5</sup> ваг. % 2327 у воді



**Рисунок 1.9.** Спектри флуоресценції барвника 2327 для концентрації 10<sup>-5</sup> ваг.% у воді: **а**) T = 300 K, **б**) T = 4.2 K

### 1.1.2.3 Аналіз та розрахунки

З'ясуємо природу електронного переходу в окремій молекулі барвника 2327. Розрахована рівноважна геометрія барвника 2327 представлена на Рис. 1.10. Розрахунки показують, що молекула є практично плоскою, за винятком двох заміщених залишків фенілу, які знаходяться поза молекулярною площиною та повернуті на кут  $\theta = 46^{\circ}$  до неї. Розрахований енергетичний бар'єр при повороті показаний на Рис. 1.11 і є практично однаковим як для основного, так і для збудженого стану. Збудження призводить до того, що практично всі довжини зв'язків дещо збільшуються, тоді як кути кручення залишаються практично однаковими.



**Рисунок 1.10**. Рівноважна геометрія молекули барвника 2327 в основному та в збудженому станах



Рисунок 1.11. Енергетичний бар'єр повороту фенільного залишку

Спектри поглинання та випромінювання, що спостерігаються для барвника 2327 в розчині метанолу, а також спектри випромінювання при низькій концентрації у водному розчині можна віднести до молекулярних спектрів. Розрахунок показує, що смуга молекулярного поглинання 3 максимальною інтенсивністю, а також максимальна смуга флуоресценції індукується π→π<sup>\*</sup> електронним переходом. Оскільки найвища зайнята молекулярна орбіталь (НОМО) і найнижча незайнята молекулярна орбіталь (LUMO) майже повністю локалізовані у плоскій частині молекули, заміщені залишки практично не впливають на енергію найнижчого переходу електрона [16, 17]. Цей розрахунок узгоджується з нашими експериментальними даними:  $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм та відомими літературними даними  $\lambda_{\text{max}} = 523$  нм [18, 19]. Другий перехід у молекулі 2327 має подвійне виродження, оскільки π-система має D<sub>2h</sub>симетрію. Оскільки фенільна група обертається відносно площини молекули, це приводить до пониження симетрії до C<sub>2v</sub> або до C<sub>2i</sub> i, таким чином, виродження частково знімається. Розрахунки показують, що вироджені переходи мають значно вищу енергію, ніж перехід S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>. У цьому випадку положення другого та третього піків у спектрах поглинання можуть відрізнятися від максимуму смуги поглинання на 80-120 нм [20]. Отже, максимумами при 525, 495 та 460 нм, які спостерігаються в спектрах

поглинання барвника 2327 у розчині метанолу, є вібраційні переходи: 0—1', 0—1'...

Переходи, що відповідають спектрам флуоресценції, можна обчислити з застосуванням квантово-хімічних наближень при рівноважній геометрії молекули в збудженому стані [21-23]. Оскільки довжини хімічних зв'язків істотно не змінюються для збудженого стану S<sub>1</sub>, обчислений зсув Стокса,  $\Delta\lambda_s = 16$  нм, близький до експериментального значення,  $\Delta\lambda_s^{exp} = 11$  нм. Дзеркальна симетрія спектрів поглинання та випромінювання барвника 2327 в метанолі, де барвник існує у молекулярній формі, також свідчить про невеликі геометричні зміни молекули у збудженому стані.

При переході від метанолу до водних розчинів барвника 2327, спектри поглинання та випромінювання значно змінюються навіть для розчинів з низькою концентрацією. Так, для концентрації близько  $10^{-5}$  ваг.% спектр поглинання у водному розчині подібний до спектру поглинання, отриманого в метанолі, але має різну інтенсивність максимумів, а також різну відстань між ними. Для прикладу, відстань між першими двома максимумами становить 1150 см<sup>-1</sup>, що менше, ніж у розчині метанолу, і менше частоти коливань ССзв'язку [24]. Зі збільшенням концентрації зміни форми смуги поглинання є незначними, за винятком відстані між піками, яка демонструє невелике зростання. Для високих концентрації, а також для плівки барвника спектри стають ширшими, а пік довжини хвилі перетворюється на плече. Додаткову і дуже важливу інформацію про молекулярні та асоційовані структури барвника можна отримати із спектрів флуоресценції. У нашому випадку, отримані спектри збудження з піками на 550 і 592 нм (див. Рис. 1.8), майже ідентичні спектрам поглинання в метанолі, тобто відображають молекулярне поглинання.

Отримані експериментально спектри можна пояснити, якщо припустити, що навіть для розчину з низькою концентрацією одночасно існують як димери Н-типу, так і молекулярна форма барвника. Для аналізу димеру та подальшого процесу агрегації повернімося до молекулярної структури барвника 2327. Фенільні залишки, що знаходяться поза молекулярною площиною під кутом рівноваги  $\theta = 46^{\circ}$ , можуть майже вільно обертатися під певним кутом (Рис. 1.9). Обертання фенільної групи відіграє важливу роль в агрегації молекул, оскільки воно обмежує ковзання молекул, і слід враховувати лише два типи димерів: а) молекули розташовані точно паралельно групам SO<sub>3</sub>, локалізованим з іншого боку молекули (Рис. 1.12, паралельний димер); б) молекули обертаються відносно одна одної (Рис. 1.12, поворотній димер). Ці димери мають різне співвідношення інтенсивності піків (див. Таблицю 1.1). Згідно з теорією, вся інтенсивність переходу в паралельному димері зосереджена в короткохвильовій області, тоді як довгохвильовий перехід є забороненим. У поворотніх димерах можливий короткохвильовий, так і довгохвильовий перехід. Їх ЯК інтенсивності,  $f_1$  та  $f_2$ , залежать від кута між векторами дипольних моментів молекул. Як видно з таблиці 1, збільшення кута до 90° дає  $f_1/f_2 = 1$ . Більш того, величина розщеплення Δλ систематично зменшується. Для точного взаємно перпендикулярного положення молекул перехід вироджується, а його енергія еквівалентна енергії переходу в мономері. Отже, той факт, що спектри збудження для концентрації розчину 10-5 ваг. % подібні до спектрів молекулярного поглинання, демонструє, що розчин містить тільки паралельні димери, які знаходяться в рівновазі з молекулярною формою барвника [25, 26]. Це узгоджується з розрахунком, який показує, що паралельний димер є найбільш стабільним, оскільки молекули мають максимальне перекриття. Крім того, паралельний димер також стабілізується водневими зв'язками з чотирма молекулами води (Рис. 1.13). Енергія водневих зв'язків становить 18 Ккал / моль, що значно вище kT [27].

Зростання концентрації супроводжується зростанням числа димерів, а також появою агрегатів з великою кількістю молекул. Просторові перешкоди (великі SO<sub>3</sub>-групи) обмежують створення тримеру, тетрамеру та інших з еквівалентною відстанню між молекулами 3,4 Å. Єдиний тетрамер чи вище поєднує 2N молекул з альтернативними відстанями 3,4 Å та 5,5 Å між молекулами. У цьому випадку одиницею трансляційного порядку є паралельний димер (див. Рис. 1.12).



Рисунок 1.12. Структура димерів

| Tun             | Дистанція, | Перехід               | Δλ, nm | f     | fi/fмономера |
|-----------------|------------|-----------------------|--------|-------|--------------|
|                 | A          |                       |        |       |              |
| Мономер         | -          | $S_0 \rightarrow S_1$ | -      | 1.176 | -            |
| Паралельний     | 3.4        | $S_0 \rightarrow S_1$ | +16    | 0.000 | 0            |
| димер           |            |                       |        |       |              |
|                 |            | $S_0 \rightarrow S_2$ | -35    | 2.273 | 2            |
| Поворотній, 30° | 3.4        | $S_0 \rightarrow S_1$ | +29    | 0.140 | 0.12         |
|                 |            | $S_0 \rightarrow S_2$ | -25    | 2.344 | 1.99         |
| Поворотній, 45° | 3.4        | $S_0 \rightarrow S_1$ | +26    | 0.308 | 0.26         |
|                 |            | $S_0 \rightarrow S_2$ | -18    | 1.955 | 1.66         |
| Поворотній, 60° | 3.4        | $S_0 \rightarrow S_1$ | +18    | 0.546 | 0.46         |

| Таблиця | 1.1.Розщеплення | електронного | переходу в | димерах |
|---------|-----------------|--------------|------------|---------|
| ,       |                 | 1            | 1 ''       | · · 1   |

|                 |     | $S_0 \rightarrow S_2$ | -9 | 1.614 | 1.37 |
|-----------------|-----|-----------------------|----|-------|------|
| Поворотній, 90° | 3.4 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 0  | 1.171 | 1    |
|                 |     | $S_0 \rightarrow S_2$ | 0  | 1.171 | 1    |



Рисунок 1.13 Водневі зв'язки між молекулами барвника та молекулами води



Рисунок 1.14. Структура паралельного тетрамера

Поворотні агрегати можуть утворюватися з окремих молекул (Рис. 1.15). Теоретично існує два можливі типи агрегатів: 1) спіраль, коли кожна молекула повертається на якийсь кут, утворюючи спіралеподібну структуру; 2) альтернативний, коли кут повороту змінюється як  $\theta^-$  і  $\theta^+$  від однієї молекули до іншої. Теоретично розрахований зсув довжини хвилі та сила осцилятора для таких моделей тримерів наведені в Таблиці 1.2, а для тетрамерів – в Таблиці 1.3. Як видно, інтенсивність довжини хвилі переходу зростає із появою агрегації, особливо для альтернативних агрегатів із  $\theta = \pm 60^\circ$ . Існує можливість створення поворотніх агрегатів, утворених з паралельних димерів, але їх довгохвильові переходи також заборонені.



Рисунок 1.15. Структура поворотнього тетрамера

| Tun            | Кут, $	heta^\circ$ | Перехід               | Δλ, nm | f     | fi/fмономера |
|----------------|--------------------|-----------------------|--------|-------|--------------|
| Мономер        | -                  | $S_0 \rightarrow S_1$ | -      | 1.176 | -            |
| Спіраль        | 15°+15°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +49    | 0.026 | 0.02         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +12    | 0.120 | 0.10         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -39    | 2.204 | 1.87         |
|                | 30°+30°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +34    | 0.195 | 0.17         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +11    | 0.301 | 0.26         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -25    | 2.221 | 1.89         |
|                | 45°+45°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +29    | 0.117 | 0.10         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +3     | 0.984 | 0.84         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -13    | 1.760 | 1.50         |
|                | 60°+60°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +30    | 0.044 | 0.04         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | 0      | 1.537 | 1.31         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -6     | 1.175 | 1.00         |
|                | 90°+90°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +13    | 0.001 | 0.00         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +7     | 0.903 | 0.77         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -4     | 2.076 | 1.76         |
| Альтернативний | 30°-30°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +39    | 0.156 | 0.13         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +11    | 0.000 | 0            |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -38    | 3.393 | 2.88         |
|                | 60°-60°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +24    | 0.585 | 0.50         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +15    | 0.000 | 0            |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -10    | 2.989 | 2.54         |
|                | 90°-90°            | $S_0 \rightarrow S_1$ | +14    | 0.000 | 0            |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_2$ | +6     | 0.945 | 0.80         |
|                |                    | $S_0 \rightarrow S_3$ | -4     | 2.065 | 1.76         |

Таблиця 1.2. Розщеплення електронних переходів у поворотніх тримерах

| Tun             | Дистанція,  | Перехід                   | Δλ, nm | f     | fi/fмономера |
|-----------------|-------------|---------------------------|--------|-------|--------------|
|                 | A           |                           |        |       |              |
| Мономер         | -           | $S_0 \rightarrow S_1$     | -      | 1.176 | -            |
| Паралельний,    | 3.4 - 6.8 - | $S_0 \rightarrow S_1$     | +49    | 0.000 | 0            |
|                 | 3.4         |                           |        |       |              |
| димери          |             | $S_0 \rightarrow S_2$     | +44    | 0.000 | 0            |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_3$     | -20    | 0.000 | 0            |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_4$     | -38    | 4.499 | 3.82         |
| Поворотній,     | 3.4 - 3.4 - | $S_0 \rightarrow S_1$     | +52    | 0.011 | ~0           |
|                 | 3.4         |                           |        |       |              |
| димери,         |             | $S_0 \rightarrow S_2$     | +45    | 0.010 | ~0           |
| 60°             |             | $S_0 \rightarrow S_3$     | -17    | 1.180 | 1            |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_4$     | -33    | 2.340 | 1.99         |
| Спіраль,        | 30°+30°+30° | $S_0 \rightarrow S_1$     | +44    | 0.029 | ~0           |
| мономери        |             | $S_0 \rightarrow S_2$     | +23    | 0.007 | ~0           |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_3$     | -12    | 1.314 | 1.12         |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_4$     | -41    | 0.453 | 0.38         |
| Спіраль,        | 60°+60°+60° | $S_0 \rightarrow S_1$     | +33    | 0.014 | ~0           |
| мономери        |             | $S_0 \rightarrow S_2$     | +12    | 0.283 | 0.24         |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_{3,4}$ | -10    | 1.391 | 1.18×2       |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_{5,6}$ | -10    | 2.327 | 1.98×2       |
| Альтернативний, | 60°-60°+60° | $S_0 \rightarrow S_{1,2}$ | +22    | 0.029 | ~0           |
| мономери        |             | $S_0 \rightarrow S_{3,4}$ | +21    | 0.777 | 0.66×2       |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_5$     | +4     | 0.306 | 0.26         |
|                 |             | $S_0 \rightarrow S_6$     | -19    | 2.333 | 1.98         |

# Таблиця 1.3. Розщеплення електронних переходів у тетрамерах

Зі збільшенням концентрації спектри флуоресценції також демонструють деякі зміни. Для розчину з високою концентрацією молекулярне

випромінювання зменшується, тоді як максимум флуоресценції виявляється при 700 нм у вигляді неструктурної смуги, яку можна апроксимувати гаусовим профілем. Основна особливість експерименту, в якому ми спостерігали цю безструктурну смугу - це наявність твердої фази. Даний пік було отримано при низькій температурі навіть для розчину метанолу. У водному розчині з низькою концентрацією цей пік з'являється для всіх температур нижче нуля, тоді як молекулярне випромінювання з'являється відразу після переходу в рідкий стан. Що стосується водного розчину з високою концентрацією, в такому розчині молекули існують у вигляді агрегатів, які самі по собі утворюють жорстку структуру. Це означає, що для окремої молекули вібраційний канал для переходу зі збудженого стану є частково обмеженим. У цьому випадку механізм міжмолекулярного переносу заряду стає домінуючим. Для даних молекул барвника атом азоту має нерозподілену електронну пару і відіграє роль донора. Інша частина молекулярного скелета є акцептором. Крім того, зсув між смугами поглинання та випромінювання, 4267 см<sup>-1</sup>, є занадто великим, щоб бути спричиненим молекулярною агрегацією.

даних барвників експериментальні спектри та Таким чином для порівняння розрахованих енергетичних переходів не дозволяють зробити чіткий вибір між можливими структурами агрегатів. Смуга поглинання з максимумом на 500 нм у водному розчині з низькою концентрацією належить до паралельного або ж Н-типу димеру, максимум на 525 нм - до мономеру. Можливе існування поворотнього димеру, ймовірно, приводить ДО рівномірного розширення спектрів поглинання. Експериментально спостережувані довжини хвиль максимумів у спектрах поглинання барвників 2327 та 2334 із збільшенням концентрації можна пояснити зменшенням кількості окремих молекул барвника та утворенням поворотних агрегатів. Цей факт також відповідає за зміщення та зміну форми спектрів випромінювання (максимум випромінювання на 580-600 нм).

### 1.1.3 Антрахіноновий барвник Solvent Green 3 (SG3, D4)

У роботі використовувався антрахіноновий барвник D4 CAS № 128-80-3 (IUPAC: 1,5-біс(3-метиланіліно)антрацен-9,10-діон), структурна формула якого зображена на Рис. 1.16.



Рисунок 1.16. Хімічна формула антрахенонового барвника D4.

Молекула даного барвника являє собою поліароматичну плоску основу, в якій до одного з блоків приєднано у вигляді двох хвостів дві феніламіно-групи, які можуть створювати певний кут з площиною основи. Матеріал має хорошу розчинність у органічних розчинниках (ацетон) та погану розчинність у воді.

Дослідження проводилися для барвника розчиненого у декількох різних системах. Були приготовані зразки з низькою концентрацією барвника у метанолі для дослідження спектральних характеристик окремих невзаємодіючих молекул. Також досліджувалися властивості барвника у анізотропних розчинниках (термотропних рідких кристалах), більш докладно про що повідомляється нижче. Для кожної концентрації, яка використовувалася в експерименті, був зроблений окремий розчин.

### 1.1.3.1 Спектральні характеристики

У D4 дві N-феніламіно-групи діють як донори електронів, а дві карбонільні групи - як акцептори електронів, тому внутрішньмолекулярний перехід спостерігається у видимій області. В видимій області максимум поглинання SG3 при низькій концентрації у ацетоні припадає на довжину хвилі 644 нм. Як уже було зазначено вище, відомо, що у водних розчинах багато молекул барвника агрегуються у надмолекулярні одиниці різної форми [28-31]. Даний барвник відомий утворенням агрегатів при внесенні його у анізотропний розчинник, а саме нематичний рідкий кристал (НЖК). Більш того, утворення стрижнеподібних агрегатів може приводити до сильного макроскопічного ефекту переорієнтації осі нематичної анізотропії. В анізотропному розчиннику, орієнтаційний порядок молекул розчинника існує без будь-якої розчиненої речовини і, в принципі, може проявлятися навіть при дуже малих концентраціях розчиненої речовини за умови, що цей нематичний порядок якимось чином пов'язаний з орієнтацією розчиненої речовини [32, 33]. Зрозуміло, що особливо сильного ефекту такого роду можна очікувати, якщо молекули розчиненої речовини утворюють видовжені структури-агрегати.

У якості анізотропного розчинника ми використовували відомі нематичні РК 5СВ та 6СНВТ, в які вносився описаний вище барвник D4. Для кращого розчиненняя барвника суміш нагрівалася до температури, що буда вищою точки просвітлення рідкого кристала: 35 °С для 5СВ та 50 °С для 6СНВТ. Розчинність цього барвника була хорошою і була досягнута концентрація SG3 у розчиннику до 2 ваг.%. Розрахована концентрація молекул барвника в, наприклад с = 0.01, для 5СВ, відповідає 1.78 ваг.%). Як уже зазначалося, для кожної концентрації, використаної в експерименті, був зроблений окремий розчин.

Спектр поглинання системи 5CB + D4 показано на Рис. 1.17. Максимум поглинання припадає на довжину хвилі  $\lambda = 656$  нм. Також у спектрі присутні лінії поглинання на довжинах хвиль близько 420 нм та 620 нм. При цьому поглинання пов'язане з молекулами барвника, оскільки нематична матриця фактично не поглинає світло у видимому діапазоні довжин хвиль.



**Рисунок 1.17.** Оптична густина розчинів барвника D4 (молекулярна структура також показана) в рідкому кристалі 6СНВТ. Криві чорного кольору характеризують розчини з високою концентрацією барвника в рідкому кристалі, при якій відбуваються макроскопічні процеси конденсації молекул D4 у вигляді ниток. Світло-коричневі криві це розчини з малою концентрацією D4 (при таких концентраціях нитки не спостерігаються протягом 2 тижнів).



**Рисунок 1.18.** Оптична густина на довжині хвилі 646 пт для багатьох розведених розчинів 6СНВТ-D4 від часу реєстрації спектрів. Діапазон молярних концентрацій барвника D4: 0.21÷63.32 mM.


**Рисунок 1.19.** Кінетика оптичної густини на довжині хвилі 646 пт та молярної концентрації барвника для розчинів 6СНВТ-D4 з концентраціями D4: 12.19mM (квадрат), 37.28 mM(коло), 45.64 mM(шестикутник) при кімнатній температурі  $T=25^{\circ}$ . Апроксимація експериментальних точок у вигляді штрих пунктирних ліній: лінійна залежність (оптична густина не змінюється з часом при концентрації барвника 12.19mM) та експоненційна залежність (зміна оптичної густини з часом) з характерними часами зміни: t = 165 хв (45.64 mM) та t = 1100 хв (37.28 mM).



**Рисунок 1.20.** Коефіцієнти молярної екстинкції отримані на довжині хвилі 646 пт від молярної концентрації розчинів барвника D4 у діапазоні концентрацій: 0.21÷63.32 mM в нематичній та ізотропній фазі.

#### 1.1.3.2 Аналіз та розрахунки

Рівноважна геометрія молекули в основному стані розраховувалася двома способами: методом Гартрі-Фока та методом теорії функціонала густини (DFT). Обидва методи показують дуже близьку структуру молекули. На Рис. 1.21 представлена рівноважна геометрія молекули антрахенонового барвника D4 в основному стані, отримана з допомогою метода DFT. Як видно з рисунка, як і передбачалося, поліароматичний скелет лежить в одній площині, а феніламіно-групи можуть достатньо вільно обертатися – молекула має багато конформацій з близькими енергіями. У основному стані обчислений кут, який утворює феніламіно-група зі скелетом молекули, для мінімальної енергії молекули, складає приблизно  $\theta \approx 38^{\circ}$ . В збудженому стані геометрія молекули фактично не змінюється.



**Рисунок 1.21.** *Рівноважна геометрія молекули барвника SG3 в основному стані.* 

На відміну від молекул солей похідних перилентетракарбонових бісімідів, розглянутих у попередньому розділі, НОМО орбіталь та LUMO орбіталь розділені між поліароматичною частиною молекули та хвостами феніламіногруп (Рис. 1.22). Таким чином, на енергію найнижчого переходу електрона впливають як основа молекули, так і хвостові частини.

Енергія переходів розраховувалася з допомогою метода TD-SCF. Розраховані переходи для окремої молекули антрахенонового барвника D4 представлені у таблиці 1.4. Необхідно відзначити, но у випадку метода Гартрі-Фока, ширина забороненої зони є значно більшою від спостережуваної на практиці [34].

#### НОМО







Рисунок 1.22. НОМО- та LUMO-орбіталі молекули D4

| <b>T /</b> | 1 1  | 05       |          | •            |             |
|------------|------|----------|----------|--------------|-------------|
| Гаолиня    | 1.4. | Обчислен | параметр | и перехолів  | молекули D4 |
|            |      |          |          | in mopeneque |             |

|           | Метод Гартрі-Фока |     |             | Memod DFT |     |             |
|-----------|-------------------|-----|-------------|-----------|-----|-------------|
| Збуджений | Енергія           | 2   | Сила        | Енергія   | 2   | Сила        |
| стан      | переходу,         | Л,  | осцилятора, | переходу, | Λ,  | осцилятора, |
|           | eV                | nm  | f           | eV        | nm  | f           |
| Ι         | 3.56              | 349 | 0.4481      | 2.07      | 600 | 0.2532      |
| II        | 4.44              | 279 | 0.0037      | 2.88      | 431 | 0.0974      |
| III       | 4.60              | 270 | 0.0144      | 3.04      | 408 | 0.0061      |
| IV        | 4.87              | 255 | 0.1188      | 3.23      | 384 | 0.1284      |
| V         | 5.52              | 225 | 0.0133      | 3.41      | 364 | 0.0492      |
| VI        | 5.57              | 222 | 0.1221      | 3.82      | 324 | 0.0215      |

При збільшенні концентрації барвника у розчині утворюються агрегати, які можуть бути як димерами у найпростішому випадку, так і утворювати агрегати зі значно більшим числом молекул. Як правило, структури, подібні до розрахованої геометрії молекули антрахінонового барвника D4, тяжіють до утворення J-агрегатів. При цьому наявність феніламіно-груп робить малоймовірним існування поворотнього агрегата, у якому вісь однієї молекули повернута під певним кутом до осі іншої молекули у агрегаті. Нами було розглянуто кілька видів димерів, вигляд яких представлено на Рис. 1.23. Крім Jагрегатів 1 та 2 також розглянуто димери, у яких молекули антрахінонового барвника утворюють агрегат у положенні «голова» до «хвоста» молекули. Відстань між взаємодіючими молекулами у агрегаті є стандартною і становить 3.4 Å [35, 36].





Рисунок 1.23. Структура димерів

При утворенні димерів відбувається розщеплення енергетичних рівнів молекул, внаслідок чого спектр поглинання може значно змінюватися. В Теоретично розрахований зсув довжини хвилі та сила осцилятора для моделей утворених димерів приведено в Таблиці 1.4. Як видно з таблиці, у випадку утворення J-агрегатів, енергетичний зсув поглинання димером є незначним.

| Tun     | Дистанція, Å | Перехід               | λ, nm | <i>Δλ, nm</i> | f      | fi/fмономера |
|---------|--------------|-----------------------|-------|---------------|--------|--------------|
| Мономер | -            | $S_0 \rightarrow S_1$ | 348.5 | -             | 0.4481 | -            |
| 1       | 3.4          | $S_0 \rightarrow S_1$ | 354.7 | +6            | 0.0704 | 0.16         |
|         |              | $S_0 \rightarrow S_2$ | 347.5 | -1            | 0.6488 | 1.45         |
| 2       | 3.4          | $S_0 \rightarrow S_1$ | 364.5 | +16           | 0.3336 | 0.74         |
|         |              | $S_0 \rightarrow S_2$ | 347.3 | -1            | 0.4458 | 1            |
| 3       | 3.4          | $S_0 \rightarrow S_1$ | 372.1 | +24           | 0.0169 | 0.04         |
|         |              | $S_0 \rightarrow S_2$ | 365.0 | +16           | 0.6220 | 1.39         |
| 4       | 3.4          | $S_0 \rightarrow S_1$ | 347.7 | -1            | 0.9059 | 2            |
|         |              | $S_0 \rightarrow S_2$ | 341.4 | -7            | 0.0005 | 0            |

Таблиця 1.4. Розщеплення електронного переходу в димерах

### 1.1.4 Хромоглікат натрію

Використовувався хромоглікат натрію (DSCG, інша назва – хромолін або

ж хромолін-натрієва сіль), САЅ № 13826-37-6 отриманий від Spectrum Chemical Mfg. Corp. (Кардена, Каліфорнія, США), структурна формула якого представлена на Рис. 1.24.



Рисунок 1.24. Структура кромоглікату натрію

У молекулі хромоліну два кислотні залишки є гідрофільними групами, тоді як ароматична частина представлена двома з'єднаними ароматичними блоками. Таким чином, як слідує з опису вище, розчинена у воді подібна сполука може утворювати і утворює, як відомо з багаточисельних літературних джерел [37-40], ліотропні хромонічні рідкі кристали.

Матеріал має хорошу розчинність у воді. У дисоційованому стані молекула віддає два катіони натрію і є двозарядним аніоном. Діаніон складається з двох жорстких гетероциклічних сполук, з'єднаних гнучким блоком, що дозволяє молекулі приймати безліч енергетично подібних конформацій. Конформації обмежуються лише довжинами хімічних зв'язків та валентними кутами. Оптимізований аніон молекули DSCG є плоским (Рис. 1.25).

Матеріал розчинявся в дистильованій воді, при температурі приблизно 35 °C. Також були приготовані зразки, де розчинником був метанол. Для кожної концентрації, яка використовувалася в експерименті, був зроблений окремий розчин. Розчини «дозрівали» близько 24 годин у темряві при стабільній температурі.



Рисунок 1.25. Оптимізована просторова структура молекули хромоліну

### 1.1.4.1 Спектральні характеристики

DSCG характеризусться інтенсивним поглинанням в УФ-області світла. Спектри поглинання водного розчину DSCG як функція концентрації утворюють сімейство тісно пов'язаних кривих. На Рис. 1.26 представлені спектри поглинання DSCG у водному розчині лише для двох концентрацій: 3·10<sup>-6</sup> ваг.% (крива а) та 8·10<sup>-4</sup> ваг.% (крива б), оскільки залежність від концентрації не показує відчутної різниці в положеннях піків максимального Для меншої концентрації,  $3 \cdot 10^{-6}$ ваг.%, поглинання. спектри DSCG демонструють інтенсивні смуги поглинання поблизу 228 нм та 276 нм (Рис. 1.26(a)) та додатковий пік при 330 нм. Інтенсивність піків зростає із концентрацією, тоді як положення піку на 276 нм зміщується до коротшої області довжин хвиль, 262 нм (Рис. 1.26(б)), що може бути віднесено до молекулярної агрегації. Крива в (Рис. 1.26) представляє собою поглинання DSCG, розчиненого у метанолі для концентрації 5·10<sup>-6</sup> ваг.%.



**Рисунок 1.26.** Залежність поглинання молекули DSCG для різних концентрацій у воді при T = 293 K: a) 3·10<sup>-6</sup> ваг.%; б) 8·10<sup>-4</sup> ваг.% і в метанолі в) 5·10<sup>-6</sup> ваг.%

Спектри флуоресценції водного розчину DSCG показані на Рис. 1.27. Водний розчин при концентрації DSCG близько  $3 \cdot 10^{-6}$  ваг.% демонструє дві подібні широкі смуги в спектрах випромінювання з максимумами на 384 і 485 нм (Рис. 1.27(*a*)). Подальше збільшення концентрації приводить до значної зміни спектрів випромінювання. Інтенсивність випромінювання на довжині хвилі 384 нм зменшується, тоді як максимум флуоресценції локалізується близько 485 нм у вигляді широкої неструктурної смуги. Ця смуга випромінювання спостерігалася для всіх вищих досліджуваних концентрацій. Трансформація спектрів випромінювання відбувається при концентрації близько 2,5·10<sup>-5</sup> ваг.%, що відповідає зсуву смуги 330 нм в спектрах поглинання.

Спектри збудження для низької концентрації DSCG показані на Рис. 1.27 (криві *b* і *c*). Крива *a* являє собою флуоресценцію, яка демонструє наявність двох смуг, як на Рис. 1.26. Отримані спектри збудження для смуг випромінювання 384 нм та 485 нм є незалежними. Крива *c* відповідає максимуму випромінювання на 384 нм, а крива b відповідає максимуму випромінювання на 485 нм. Порівнюючи спектри збудження зі спектрами поглинання, можна побачити, що крива c на Рис. 5 відповідає смузі поглинання (Рис. 1.26, крива a) з максимумом на 276 нм, яка також має місце лише для дуже низьких концентрацій. Крива збудження b на Рис. 1.28 точно відповідає поглинанню висококонцентрованих водних розчинів DSCG із смугою поглинання на 330 нм (крива b на Рис. 1.26). Таким чином, можна зробити висновок, що 384 нм смуга випромінювання, найімовірніше, відповідає молекулярному випромінюванню молекули DSCG, тоді як форма, положення та концентраційна залежність смуги 485 нм свідчить про утворення молекулярних агрегатів і пов'язана з міжмолекулярним переносом заряду.



**Рисунок 1.28.** Концентраційна залежність флуоресценції DSCG у воді при Т = 293 К: а) 3·10<sup>-6</sup> ваг.%; б) 2,5·10<sup>-5</sup> ваг.%; в) 3·10<sup>-4</sup> ваг.%



**Рисунок 1.29.** Флуоресценція а) та спектри збудження для б) 485 нм та в) 384 нм для низької концентрації DSCG (3·10<sup>-6</sup> ваг.%)

#### 1.1.4.2 Аналіз та розрахунки

Щоб правильно пояснити отримані спектральні дані та електронні властивості молекули DSCG, спочатку має бути розглянутий діаніон.

Модель та одиничний хромофор/флуорофор (Рис.1.30). Як одиничний, або елементарний хромофор, слід вибрати гетероциклічну частину молекули. Цей хромофор включає основну  $\pi$ -електронну систему та одиночні електронні пари атомів кисню, які з'єднують гетероцикли між собою; а також  $\pi$ -системи кислотних залишків, СОО<sup>-</sup>. Розрахунки показали, що кон'югація між СОО<sup>-</sup> замісником та основним гетероциклом практично відсутня, оскільки довжина відповідного СС-зв'язку дорівнює 1,54 Å, а отже, бар'єр обертання СОО<sup>-</sup> залишку є малим [41].



Рисунок 1.30 Елементарні складові молекули

Раніше вже було показано в [Dyes and Pigments, 63, 203 (2004)], два  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходи і один  $n \rightarrow \pi^*$  перехід відповідає довгохвильовій смузі в спектрі хромону-2 3 (Рис. 1.30).

Для моделі *I* сполуки розрахунок наступні результати: 326, 307 та 323 нм відповідно (Таблиця 1.5). Як видно з розрахункових даних, введення аніонної групи СОО<sup>-</sup> викликає батохромний зсув для обох  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів, та протилежний ефект для  $n \rightarrow \pi^*$  переходу. Наступні  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходи повинні з'являтися в коротшій спектральній області (250 нм для моделі *I* хромофору та 363 і 257 нм для елементарного хромофору *2*. Сила осцилятора *f* при цьому є більшою, як видно з таблиці 1.5.

| Модель |       | Елементарн | иий хромофор | DSCG     |       |
|--------|-------|------------|--------------|----------|-------|
| (z=0)  |       | (z =       | = -1)        | (z = -2) |       |
| λ, nm  | f     | λ, nm      | f            | λ, nm    | f     |
| 326    | 0.028 | 337        | 0.044        | 337      | 0.086 |
|        |       |            |              | 336      | 0.003 |
| 307    | 0.020 | 318        | 0.044        | 319      | 0.020 |
|        |       |            |              | 318      | 0.062 |
| 323*   | 0.000 | 311*       | 0.000        | 305*     | 0.000 |
|        |       |            |              | 305*     | 0.000 |
| 250    | 0.256 | 263        | 0.052        | 265      | 0.001 |
|        |       | 257        | 0.184        | 263      | 0.106 |
|        |       |            |              | 257      | 0.399 |
|        |       |            |              | 256      | 0.002 |

Таблиця 1.5. Довжина хвилі переходу та сила осцилятора

\*  $n \rightarrow \pi^*$  - nерехід; z - заряд

Мономер. Незаряджений DSCG містить два елементарні (одиничні) хромофори, відстань між якими залежить від конформаційної конфігурації гнучкого ланцюга -OCH<sub>2</sub>COHCH<sub>2</sub>O-. В ідеальному випадку абсолютно плоского конформера (Рис. 1.30) гранична відстань між вуглецевими атомами в кожному гетероциклі, які граничать з гнучким ланцюгом, дорівнює 7.27 А. Як випливає з розрахунків (див. Таблицю 1.5.), взаємодія двох одиничних хромофорів викликає дуже незначне розщеплення електронних переходів одночасно з невеликою зміною їх енергій, тоді як сила осцилятора всієї системи залишається незмінною:  $f_1+f_2\approx 2f_{el}$ , де  $f_{el}$  - сила осцилятора одиничного хромофору. З таблиці 1.5 видно, що практично вся інтенсивність першого переходу (337 нм для елементарного хромофору) при взаємодії зосереджена в

тому розщепленому переході, що має нижчу енергію. Навпаки, взаємодія переходів кожного одиничного хромофору (318 наступних нм). які поляризовані перпендикулярно першим переходам, призводить до того, що короткохвильовий розщеплений перехід (318 нм) стає більш інтенсивним (f = 0.062) відносно довгохвильового (319 нм; f = 0.020). Можна було б очікувати, що величина розщеплення (Δλ) переходів при взаємодії і відношення результуючої інтенсивності можуть змінитися для інших можливих конформерів. Однак аналіз розрахунків показав, що зміни Δλ та  $f_1/f_2$ У порівнянні з «ідеальним» випадком є мінімальними, оскільки відстань між обома одиничними хромофорами в мономері занадто велика, щоб взаємодія була помітною.

Таким чином, можна припустити, що дві групи розрахованих розщеплених  $\pi \rightarrow \pi^*$  - переходів (337, 336 і 319, 318 нм) і пара розщеплених практично вироджених  $n \rightarrow \pi^*$  - переходів (305, 305 нм) відповідають довгохвильовій смузі поглинання з максимумом на 320 нм у метанолі (Рис. 1.29 (*в*)) та 324 нм при низьких концентраціях у воді (Рис. 1.29 (*a*)).

Також можна припустити, що спектральна смуга з максимумом на 384 нм у спектрі флуоресценції (Рис. 1.29 (*a*)) пов'язана з випромінюванням від найнижчого  $\pi \rightarrow \pi^*$  - переходу: розрахункове значення становить 337 нм, а експериментальне - 324 нм. Вимірювання збудження флуоресценції (на 384 нм) (Рис. 1.29 (*в*)) підтверджує цей висновок. Максимум флуоресценції виявляє гіпсохромний зсув (<300 нм) відносно положення смуги поглинання (324 нм), що спричинено зміною рівноважної геометрії молекули в релаксованому збудженому стані.

Ми також вважаємо, що група розщеплених вищих π→π\* - переходів (265 нм і нижче) відповідає плечу (приблизно на 250 нм) короткохвильової смуги поглинання (Рис. 1.29).

Подальші спостережувані зміни в спектрах поглинання при збільшенні концентрації DSCG, ймовірно, будуть викликані агрегацією.

Агрегація. Незважаючи на те, що молекула DSCG вважається плоскою,

розрахунки показали, що стабільні молекулярні агрегати складаються з конформерів з об'ємною конфігурацією гнучкого з'єднуючого ланцюга. Моделюючи можливу структуру агрегатів, слід врахувати, що стабільні молекулярні агрегати повинні давати мінімальну площу контакту з водою, тобто займати мінімальний об'єм у водному середовищі, а також відстань між негативно зарядженим СОО- групами повинні бути максимальними. Крім того, відстань між взаємодіючими π - електронними молекулами становить 3,4 Å. На Рис. 1.31 представлені дві можливі молекулярні збірки: «ідеальний» повністю плоский агрегат (ПП) та компактний плоский (КП) з антипаралельними хромофорами. Можливо, можливі й інші конформації, подібні до КП структури, але з деяким кутом між площинами обох одиничних хромофорів. Розрахунок енергії молекули показав, що повністю плоский мономер є стабільнішим (на 25,51 ккал/моль), ніж мономер-компонент КП агрегату (див. Таблицю 1.6). Однак агрегація КП типу є енергетично більш вигідною, а різниця енергій між обома типами молекулярних агрегатів поступово зростає із зростанням розмірів агрегату.

| Кількість молекул в | Tun aгре         |                       |            |
|---------------------|------------------|-----------------------|------------|
| агрегаті            | повністю плоский | плоский<br>компактний | $\Delta E$ |
| 1                   | -5669.00         | -5643.49              | -25.51     |
| 2                   | -11004.20        | -11167.65             | 160.45     |
| 4                   | -21402.59        | -21830.68             | 428.09     |
| 6                   | -31167.22        | -32167.24             | 1000.02    |

Таблиця 1.6. Енергія молекули хромоліну та її агрегатів (ккал/моль)

Існує два типи взаємодії одиничних хромофорів в агрегатах: взаємодія між двома одиничними хромофорами в кожній розглянутій вище молекулі DSCG та між хромофорами різних молекул. Відстань між молекулами в агрегаті приблизно дорівнює 3.4 А, і є аналогічною до відстані між молекулами в інших відомих агрегатах спряжених систем. Тому взаємодія хромофорів, що належать сусіднім молекулам у агрегаті має бути помітно більшою, ніж взаємодія двох хромофорів у мономері.





Рисунок 1.31. Димери, утворені молекулами DSCG

Збільшення концентрації призводить до зменшення інтенсивності смуги флуоресценції на 384 нм і одночасного збільшення інтенсивності смуги, що демонструє батохромний зсув, на 485 нм. Такий значний зсув смуги флуоресценції (≈100 нм) може свідчити про зміну характеру флуоресценції: замість внутрішньомолекулярної флуоресценції при низькій концентрації спостерігається ексимерна флуоресценція у розчині з високою концентрацією. Ймовірно, зміна природи флуоресценції пов'язана з тим, що найнижчий розщеплений стан в агрегаті не є флуоресцентним (є забороненим), що узгоджується з практично паралельним просторовим розташуванням перехідних дипольних моментів одиничних хромофорів в агрегатах (див., наприклад, октамер, представлений на Рис. 1.32).



Рисунок 1.32. Октамер з компактним розташуванням молекул

Таким чином, водні розчини хромоліну при низьких концентраціях демонструють спектри поглинання, подібні до спектрів поглинання у органічному розчиннику (метанолі): широка смуга низької інтенсивності на 300-350 нм, яка пов'язана з двома  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами, та одним  $n \rightarrow \pi^*$  переходом (для кожного елементарного хромофору); при цьому взаємодія між

обома ароматичними підсистемами в молекулі мономеру порівняно мала. Збільшення концентрації у водному розчині супроводжується утворенням агрегатів, переважно компактного плоского типу. Порівняно значна взаємодія між паралельними одиничними хромофорами в таких агрегатах спричиняє розщеплення електронних переходів, для якого енергетично вищий розщеплений перехід повинен бути інтенсивним, тоді як нижній перехід виявляється практично забороненим. В результаті у висококонцентрованих розчинах лише ексимери спричиняють ефективну флуоресценцію, на відміну від внутрішньомолекулярної флуоресценції у водних розчинах з низькою концентрацією.

### 1.2 АНАЛІТИЧНА КАНОНІЧНА СТАТИСТИЧНА СУМА КВАЗІ-ОДНОМІРНОЇ СИСТЕМИ ТВЕРДИХ ДИСКІВ

#### Вступ

Молекули часто моделюють твердими сферами [42-44]. Простота цієї моделі ілюзорна, точного результату в 2 і 3 вимірах немає, і числові симуляції методами Монте-Карло і молекулярної динамики (МД) є основними інструментами цих студій. Але числові методи обмежені скінченою кількістю частинок N, в той час коли фазові переходи пов'язано з термодинамічною границею, коли *N* нескінченно. Оскільки цю границю можно дослідити лише теоретично, аналітичні результати є винятково важливими. У пошуках інформації, корисної у 2 і 3 вимірах, тверді сфери було досліджено у нефізично великих і навіть нескінченному вимірах [45]. Єдиний точний результат для фізичних вимірів отримав Тонкс 1936 року [46] для чисто одновимірної (1D) системи твердих дисків (ТД). Цей результат став аналітичною платформою для подальшого просування до 2D систем чере певні квазі-одновимірні (q1D) ТД в порах [47]. В найпростіший моделі кожен диск може торкнутись лише одного сусіда з кожного боку (single-file model); ширина такої пори є меншою за  $\sqrt{3}/2+1$  диаметру диска. Аналітичну теорію такої пори розвивали в роботах [48-52]. Кофке і Пост звели проблему до певного інтегрального рівняння, яке втім не можна розв'язати аналітично. Цей підхід пов'язано із (*N*,*P*,*T*) ансамблем, який прямо не дозволяє виразити тиск через довжину L і ширину D пори. В данній роботі отримано точний аналітичний вираз для канонічної статсуми (N, L, D, T). Тиск вздовж і поперек пори, а також розподіл повздовжних контактних відстанів і поперечних координат дисків знайдено аналітично як функції *L* і *D*. Теорія проливає світло на плавлення щільного зігзагу і дозволяє його описати кількісно. Коли густина меншає, у зігзагу з'являються вікна шириною в диаметр диска, крізь які диски обмінюються поперечними координатами і таким чином збільшують ентропію системи. Ці вікно-подібні

дефекти плавно зникають лише в щільному стані, подібно до поведінки дефектів в неперервному переході Костерліца-Таулеса [53]. Цей результат підтвержено числовою МД симуляцією [54, 55].

#### 1.2.1 Статистична сума

Розглянемо пору ширини D і довжини L, наповнену N ТД диаметром d=1, Рис 2.1. Усі довжини будуть в одиницях d=1.  $\Delta = (D-d)/d$  є параметр ширини. Диск *i* має дві координати:  $x_i$  вздовж і  $y_i$  поперек пори; y змінюється в межах  $-\Delta/2 \le y \le \Delta/2$ ; Вертикальна відстань між центрами сусідних дисків,  $\delta y_i = y_{i+1} - y_i$ , визначає контактну відстань  $\sigma_i$  між ними вздовж пори:

$$\sigma_{i} = \min \left| x_{i+1}(y_{i+1}) - x_{i}(y_{i}) \right|,$$

$$\sigma_{i} = \sqrt{d^{2} - \delta y_{i}^{2}},$$

$$(1)$$

$$\sigma_{m} = \sqrt{d^{2} - \Delta^{2}} \le \sigma \le d = 1.$$

Мінімальна  $\sigma, \sigma_m$ , відповідає  $\delta_y = \pm \Delta$ , коли сусідні диски контактують протележні стінки. Таким чином, кожний набір  $\{y\} = y_1, y_2, ..., y_N$  визначає відповідний щільний стан довжини  $L\{y\} = \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i(\delta_{y_i})$ , Рис 2.1, який ми називаєм конденсат. Мінімальна його довжина  $\sigma_m N$ , максимальна сягає Nd, але не перевищує L:  $N\sigma_m < L \le L'_{max}$ , де  $L'_{max} = \min(Nd, L)$ .



**Рисунок 2.1**: Чотири ТД в порі L×D і конденсат (низ), що відповідає їхнім координатам {y}. Внутрішня частина доступна центрам дисків.

Перейдемо від змінних  $y_{1,}y_{2,...,}y_{N}$  до  $y_{1,}\delta y_{1,...,}\delta y_{N-1}$ . Тоді точна конфігураційна статсума q1D систем ТД має таку форму:

$$Z = \int_{-\Delta}^{\Delta} D^{N-1} \delta y \left( L - \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \right)^{N-1} \theta \left( L_{\max} - \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \right) \theta \left( \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i - (N-1)\sigma_m \right).$$
(2)

 $\theta$  функція обмежує інтеграції за *у* так, що  $\sigma$ 's лежать у дозволених межах,  $\sigma_m \leq \sigma_j (\delta y_j) \leq 1$ ,але їхня сума не перевищує  $L'_{max}$ . Замість інтеграції по всьому домену змінної  $\delta y$ , зручно сперше зафіксувати довжину конденсату на певному L' а вже тоді інтегрувату по всіх його значеннях. Це можно зробити завдяки наступному представленню  $\theta$  функції:

$$\theta\left(\vec{L}_{\max} - \sum \sigma_{j}\right) \theta\left(\sum_{i=1}^{N-1} \sigma_{i} - (N-1)\sigma_{m}\right) = \int_{(N-1)\sigma_{m}}^{\vec{L}_{\max}} d\vec{L} \delta\left(\vec{L} - \sum \sigma_{i}\right), \tag{3}$$

Від тепер d = 1. Наступним кроком ми перейдемо від інтегрування за  $\delta y$  до інтегрування за  $\sigma$ ,  $d\delta y_i = d \overset{\Box}{\sigma}_i = \sigma_i d\sigma_i / \sqrt{1 - \sigma_i^2}$ . Тоді, із врахуванням (3), Z стає

$$Z = \int_{N\sigma_m}^{L'_{\text{max}}} dL' (L-L')^{N-1} \int_{\sigma_m}^{1} D^{N-1} \overset{\Box}{\sigma} \delta \left( L' - \sum \sigma_i \right).$$

$$\tag{4}$$

Скористаємося аналітичним представлення дельта-функції в Z:

$$\delta(\dot{L} - \sum \sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha e^{i\alpha \left(\dot{L} - \sum \sigma\right)}.$$
(5)

Тепер можемо виконати інтегрування за  $\sigma$ , яке факторизується у добуток N-1 інтегралів:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{N\sigma_m}^{L'_{\text{max}}} d\dot{L} e^{i\alpha \dot{L}'} (L - \dot{L}')^{N-1} \left( \int_{\sigma_m}^{1} d\sigma e^{-i\alpha\sigma} \right)^{N-1}.$$
 (6)

Доцільно ввести довжини на один диск, l' = L'/N,  $l'_{max} = L'_{max}/N$ , l = L/N, і переписати статсуму в експоненційній формі:

$$Z = \int_{\sigma_m}^{l_{\max}} dl' \int d\alpha e^{Ns}, \tag{7}$$

де ми опустили множник N<sup>N</sup>, i

$$s = i\alpha l' + \ln(l - l') + \ln\left(\int_{\sigma_m}^{1} d \frac{\Box}{\sigma} e^{-i\alpha\sigma}\right).$$
(8)

Тепер ми можемо порахувати статсуму (7) методом перевалу. Зручно ввести реальне  $a = i\alpha$ , так як  $\alpha$  на сідловій точці лежить на від'ємній осі і контур інтегрування потрібно (і можливо) деформувати. В термодинамічній границі сідлова точка визначає статсуму точно. Два рівняння сідлової точки  $\partial s / \partial a = \partial s / \partial l' = 0$  можно звести до одного:

$$\int_{\sigma_m}^1 d\sigma f_\sigma(\sigma, a)\sigma = \overline{\sigma},\tag{9}$$

$$\overline{\sigma} = l - 1/a,\tag{10}$$

де введено функцію

$$f_{\sigma}(\sigma,a) = \frac{\sigma e^{-a\sigma}}{\sqrt{1 - \sigma^2} \int_{\sigma_m}^1 \frac{d\sigma \sigma e^{-a\sigma}}{\sqrt{1 - \sigma^2}}}.$$
(11)

Розв'язок  $\bar{a}$  рівняння (9)залежить від довжини пори на один диск l і, через  $\sigma_m$ , від ширини D, і повністю визначає вільну енергію на диск F per disk:  $F(l,D,T) = -Ts(\bar{a}) = -TS$  де S є ентропія на диск:

$$S = \overline{a\sigma} + \ln(l - \overline{\sigma}) + \ln\left(\int_{\sigma_m}^1 \frac{d\sigma\sigma e^{-\overline{a\sigma}}}{\sqrt{1 - \sigma^2}}\right).$$
 (12)

Остаточно, статсума має форму

$$Z = \exp(NS). \tag{13}$$

#### 1.2.2 Тиск

q1D система є анізотропною і має два тиску, повздовжний

$$P_L = T(\partial S / \partial l)_D / D, \tag{14}$$

і поперечний

$$P_{D} = T(\partial S / \partial D)_{l} / l.$$
(15)

Неважко отримати похідну за *l* в (14):

$$P_L = \frac{T}{D(l - \overline{\sigma})}.$$
(16)

Неважко отримати похідну також і похідну за *D* в (15):

$$P_{D} = \frac{T \exp\left(-\frac{\sigma_{m}}{l-\overline{\sigma}}\right)}{ld \int_{\sigma_{m}}^{1} \frac{d\sigma \sigma e^{-\overline{a}\sigma}}{\sqrt{1-\sigma^{2}}}.$$
(17)

#### 1.2.3 Розподіл поперечних координат у.

Функція  $f_{\sigma}$  (11) є розподіл контактних відстаней між сусідами  $\sigma$  вздовж пори, а 9) дає їх середнє  $\overline{\sigma}$ . Можно також вивести розподіл поперечних координат *y*. Це є середнє значення координати *y* одного диску, наприклад, диску  $k_{,}$ :  $\langle \delta(y-y_k) \rangle$ . Жоб знати це середнє, фіксуємо  $y_k = y > 0$ , і відділяємо інтеграли з  $\delta_y$ ,  $\delta y_{k-1}$  і  $\delta y_k$  від решти N-3 *y* інтегралів у формулі (16):

$$\left\langle \delta(y-y_{k})\right\rangle \propto \int_{-\Delta}^{\Delta} D^{N-1} \delta y \delta(y-y_{k})$$

$$= \left[ \int_{-\Delta/2-y}^{\Delta/2-y} d(y-y_{k-1}) \int_{-\Delta/2-y}^{\Delta/2-y} d(y_{k+1}-y) \right]_{-\Delta}^{\Delta} D^{N-3} \delta y.$$
(18)

Переходимо до інтегрування за  $\sigma$ ,:

$$\int_{\sigma_m}^{1} D^{N-1} \sigma \,\delta(y - y_k) = \int_{\sigma_m}^{1} D^{N-3} \sigma \times I_k I_{k-1}, \tag{19}$$

дe

$$I_{k} = \left[ \int_{\sqrt{1-(y-\Delta/2)^{2}}}^{1} d\sigma_{k-1} + \int_{\sqrt{1-(y+\Delta/2)^{2}}}^{1} d\sigma_{k-1} \right].$$
(20)

Наступним кроком, відділяєм в (??) члени, що залежать від  $\sigma_{k-1}$  і  $\sigma_k$ . В результаті, находим нормовану функції розподілу координат *у* :

$$f_{y}(y) = \frac{1}{A} \left[ \int_{\sqrt{1-(y-\Delta/2)^{2}}}^{1} \frac{\sigma e^{-\bar{a}\sigma} d\sigma}{\sqrt{1-\sigma^{2}}} + \int_{\sqrt{1-(y+\Delta/2)^{2}}}^{1} \frac{\sigma e^{-\bar{a}\sigma} d\sigma}{\sqrt{1-\sigma^{2}}} \right]^{2}, \qquad (21)$$
$$A = \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} dy f_{y} A.$$

Тут  $\bar{a}$  залежить від l і D через рівняння (9). Обидва розподіли  $f_{\sigma}(\sigma)$  і  $f_{y}(y)$  презентовано нижчє для різних густин.



Рисунок 2.2: Функціє розподілу  $f_{\sigma}$  контактних відстаней  $\sigma$  в конденсатах, що відповідають трьом ширинам  $\Delta$  і різним густинам  $\rho$ : a)  $\Delta = 0.0141$ : curve  $1 - \rho = 1.005$ , 2-1.003, 3-1, 4-0.9, 5-0.091. b)  $\Delta = 0.5$ : 1-1.14, 2-1.111, 3- 1.056, 4-1.01, 5-0.79, 6-0.5. Вкладка: криві 1 і 2 біля  $\sigma = 1$ . c)  $\Delta = 0.86$ : 1-1.96, 2-1.8, 3-1.4, 4-1.1, 5-0.8, 6-0.1.



Рисунок 2.3: Функція розподілу f<sub>y</sub> координат у поперек пори шириною Δ і різних густин ρ : a) Δ=0.0141: curve 1- ρ = 1.005, 2-1.003, 3-1, 4-0.9, 5-0.8. b)
Δ = 0.5, 1-1.14, 2-1.111, 3-1.056, 4-1.01, 5-0.79, 6-0.5. c) Δ = 0.866, 1-1.96, 2-1.8, 3-1.4, 4-1.1, 5-0.8, 6-0.5. ρ<sub>max</sub> є густина щільної упаковки.

### 1.3 ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ ПАСТКОВИХ СТАНІВ ДЛЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ОРГІНІЧНИХ ЕЛЕКТРОННИХ МАТЕРІАЛІВ

#### Вступ

Встановлення профілю параметрів функції розподілу густини та електронних станів (ФГС) має фундаментальну важливість для розуміння фізичних закономірностей та коректного моделювання зарядового транспорту в органічних напівпровідниках та пристроях на їх основі. Загальноприйнятою апроксимацією форми ФГС для чистих розупорядкованих органічних матеріалів типу молекулярного скла або напівпровідникових полімерів є функція Гаусса  $\mathbf{g}(\varepsilon) \propto 1/(2\pi\sigma)^{1/2} \times \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2)$  [56-58], де параметр  $\sigma \in$ півшириною ФГС і одним з найважливіших матеріальних параметрів. Недисперсійна форма перехідного фотоструму, яка зазвичай спостерігалась в аморфних органічних матеріалах [58], однозначно свідчить на користь саме гауссової, а не експоненціальної, форми ФГС [59, 60]. Гауссова форма ФГС також безпосередньо випливає з центральної граничної теореми, оскільки енергія взаємодії зарядженої молекули, яка оточена в аморфному твердому тілі досить великою кількістю хаотично розташованих та орієнтованих молекул, є випадковою величиною, що залежить від локальної поляризації [55,56]. Не зважаючи на успіх концепції гауссового розупорядкування, зокрема для чистих органічних напівпровідників, точна форма ФГС може відрізнятись від гауссової, наприклад, в області так званих «хвостових» станів [61] або для допованих органічних плівок, де ФГС спотворена наявністю іонізованих домішок [62]. Саме тому електричні характеристики органічних діодів типу сендвіч часто моделюють в припущенні, що ФГС є суперпозицією гауссового та експоненціального розподілу пасткових станів [63]. Нещодавно Мей зі співавторами [64] показали, що експоненціальні «хвости» у ФГС можуть виникати для випадку молекул з великою зміною поляризовності при переході в заряджений стан. Декілька прямих експериментальних вимірювань форми ФГС також демонструють, що центральна частина ФГС має гауссову форму,

тоді як «хвостові» стани мають більш складну структуру [65,66].

Однак експериментальне визначення форми ФГС є нетривіальною задачею. На відміну від неорганічних напівпровідників, ФГС в органічних системах не підлягає оптичному детектуванню, оскільки прямі оптичні переходи між велентними та провідними станами є слабкими і маскуються сильними екситонними переходами [67,68]. Для дослідження ФГС органічних плівок було використано ряд експериментальних методів, таких як вимірювання [69], струмів обмежених просторовим зарядом ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (УФС) [70], спектроскопія зворотної фотоемісії (СЗФ) [71], силова мікроскопія у варіанті зонда Кельвіна (КЗСМ) [64,65], аналіз характеристик електрохімічно керованого транзистора [72], а також термічно люмінесценція (ТСЛ) [73]. Очевидною стимульована перевагою ТСЛ вважається те, що це чисто оптична та безелектродна методика. Таким чином усуваються ефекти обумовлені інтерфейсом (контактом) з електродами. Важливо, що ТСЛ дозволяє вимірювати параметри ФГС у матеріалах з низькою рухливістю носіїв заряду та в системах 3 великим енергетичним розупорядкуванням, де транспорт заряду має суттєво дисперсійний характер.

ТСЛ реєструється як випромінювання світла внаслідок рекомбінації електронів та дірок, які захоплені на власні або пасткові стани, що відбувається після припинення оптичного збудження при зростанні температури. Спочатку фотогенеровані носії заряду заповнюють пасткові стани, як правило при дуже низьких температурах. При нагріванні зразка, як правило з лінійним зростанням температури, захоплені носії заряду вивільняються, мігрують і рекомбінують, випромінюючи люмінесценцію. З технічної точки зору ТСЛ відносно нескладна методика з прямим аналізом даних. Однак слід зазначити, що механізм формування ТСЛ в аморфних органічних напівпровідниках із широким розподілом енергії сильно локалізованих станів суттєво відрізняється від загальноприйнятого механізму для кристалічних матеріалів із зонним транспортом, де може застосовуватись модель дискретної пастки. Специфічною особливістю аморфного твердого тіла є те, що локалізовані стани в нижній за

енергією частини власної ФГС можуть спричинити неглибоке захоплення носіїв заряду при дуже низьких температурах, і, як наслідок, ТСЛ може спостерігатися навіть у матеріалах, де постулюється режим транспорту «вільний від пасток». Оскільки вимірювання ТСЛ зазвичай проводяться через тривалий час затримки після фотозбудження, і початковий розподіл локалізованих носіїв енергією після заряду за формується ïχ низькотемпературної релаксації в межах гауссової ФГС, отже, перші термічно активовані стрибки релаксованих носіїв розглядаються як етап, що визначає кінетику ТСЛ. Це відрізняє ТСЛ від методики термічно стимульованої провідності, котра визначається рівновагою процесів захоплення та звільнення носіїв [59]. Теоретичні основи застосування ТСЛ для зондування розподілу носіїв за енергією в невпорядкованих органічних системах були розроблені з використанням формалізму стрибків зі змінної довжиною та концепції термічно стимульованих випадкових блукань носія в системі позиційно та енергетично розупорядкованих станів [73,74]. Теорія доводить, що високотемпературне крило кривої ТСЛ в таких матеріалах має бути точною реплікою енергетично найбільш глибокої частини ФГС і відображає її ефективну ширину.

ТСЛ особливо доцільний для тестування ФГС та параметрів невласних пасток у люмінесцентних органічних матеріалах, таких як π- та σ- спряжені полімери [73,75-81], молекулярно доповані полімери [82,83], олігомери [84] та плівки гібридних органічно-неорганічних перовскітів [85]. В даному дослідженні ТСЛ використовується для характеризаії ФГС тонких плівок двох серій органічних напівпровідникових матеріалів різної полярності на основі похідних карбазол-біфенілу (СВР): СВР, тСВР та тСВР-СN (серія 1) та похідні карбазол-фенілу (СР): mCP та mCP-CN (серія 2), хімічна структура яких зображена на Рис. 3.1. Ці матеріали широко використовуються як матриці для синіх триплетних люмінофорів або для випромінювачів на основі ефекту термічно активованої уповільненої флуоресценції (ТАУФ) в органічних світлодіодах (ОСД) завдяки їх широкій смузі пропускання та високій триплетній енергії. Вони також використовуються в якості транспортних шарів

для носіїв заряду як в OLED, так і в гібридних світлодіодних пристроях на основі перовскіту. Контрольована в широких межах полярність цих матеріалів є важливою для оптимізації робочих характеристик ОСД на основі ТАУФ.

В нашому дослідженні дані ТСЛ були проаналізовані з використанням формалізму гауссового розупорядкування заснованого на тепловому вивільненні носіїв заряду зі станів в нижній за енергією частини власної ФГС. Було виявлено, що для матеріалів із подібною хімічною структурою ядра молекули, ФГС розширюється зі збільшенням дипольного моменту однаково в межах обох серій СВР- та СР-похідних, що узгоджується з моделлю дипольного розупорядкування. Систематичні відмінності в параметрах ФГС спостерігаються між цими двома серіями матеріалів. Це пояснюється різним внеском в ширину ФГС неполярної компоненти молекул, яка аналізується з використанням теоретичного підходу, що базується розподіленій на електростатичній моделі. Великі ширини ФГС були виявлені для сильно полярних матриць, і хороша узгодженість між експериментальними та обчисленими результатами доводить, що велике енергетичне розупорядкування в цих матеріалах має власний характер. Вимірювання ТСЛ також показують, що загалом гауссова ФГС для CBP і mCBP характеризується експоненціальним хвостом в області найбільш глибоких станів.



**Рисунок 3.1**. Молекулярна структура сполук використаних в дослідженні. СРпохідні: 1,3-біс(N-карбазоліл)бензол (mCP), 9-(3-(9-карбазол-9-іл)феніл)-9-

карбазол-3-карбонітрил (mCP-CN). CBP-похідні: 4,4'-біс(N-карбазоліл)-1,1'біфеніл (CBP), 3,3'-ді(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (mCBP) та 3',5-ді(9Hкарбазол-9-іл)-[1,1'-біфеніл]-3-карбонітрил (mCBP-CN).

# 1.3.1. Дослідження термічно стимульованої люмінесценції плівок похідних карбазол-біфенілу та карбазол-фенілу.

# 1.3.1.1. Методика термічно стимульованої люмінесценції та особливості її реалізації.

Всі досліджувані сполуки були синтезовані в Lumtec Corp. і використані без додаткового очищення. Тонкі плівки матеріалів наносили центрифугуванням (1000 об/хв) з розчинів у хлороформі (концентрація 20 мг/мл) на очищені кварцові підкладинки, що давало оптично однорідні шари товщиною приблизно 150 нм. Нанесені плівки сушили в печі при 40°С продовж 10 мін., а потім 2 год у вакуумі для видалення залишкового розчинника.

В дослідженні вимірювання ТСЛ даному були проведені на автоматизованій установці для оптичної термоактиваційної спектроскопії в широкому діапазоні зміни температури (4.2÷320 К) з точністю її контролю та вимірювання на рівні 0.2÷0.5 К. Досліджуваний зразок охолоджувався до температури T<sub>exc</sub>=5 K, опромінювався продовж 30-300 с монохроматичним світлом ртутної лампи високого тиску потужністю 250 Вт з довжиною хвилі ( $\lambda_{exc}$ ) 313 або 365 нм, причому для виділення окремої спектральної лінії ртуті використовувався певний набір світлофільтрів. Після опромінення зразок витримувався в темряві продовж певного часу затримки t<sub>dwell</sub>, який складав в наших експериментах щонайменше 10 хвилин, для того, щоб дозволити всім ізотермічним процесам випромінювання, як то фосфоресценція та ізотермічна рекомбінація найближчих зарядових пар, згаснути до незначного рівня. Потім, при подальшому нагріванні зразка, сигнал ТСЛ реєструвався фотоелектронним помножувачем, який працював у режимі лічби фотонів.

Вимірювання ТСЛ проводились або при рівномірному нагріванні з постійною швидкістю *β* 0.15 К/с (режим лінійного нагрівання) або в режимі

фракційного нагріву. Деталі вимірювань ТСЛ докладно описані в роботах [75,76,82]. Методика вимірювання ТСЛ з фракційним нагріванням, котра була вперше запропонована Гобрехтом та Хофманом [88] як розширення методу "початкової ділянки" сигналу, базується на багаторазовому повторенні циклів лінійного нагрівання та охолодження зразка, які накладаються на його загальний однорідний нагрів. Головна причина застосування цього методу полягає в тому, що звичайний кількісний аналіз кривих ТСЛ стає не дуже точним або навіть неможливим, якщо пастки безперервно розподілені за енергією, або якщо їх спектр складається з декількох типів пасток з дискретними, але дуже близькими енергіями активації. В цьому випадку елементарні криві випромінювання, що відповідають різним типам пасток, зливаються друг з другом утворюючи загальну смугу складної природи, при цьому відповідні індивідуальні максимуму сигналу ТСЛ взагалі можуть не розділятися. Загальновизнано, що метод фракційної ТСЛ є вільним від ускладнень та недоліків традиційного вимірювання ТСЛ в режимі лінійного нагрівання, характеризується більшою точністю та роздільною здатністю, а вимагає інформації про частотні фактори та ефективність також не перезахоплення носіїв заряду [87,88]. Головна перевага цього методу полягає в тому, що він дозволяє напряму визначати енергії активації вивільнення носіїв  $(E_a)$  з окремих груп пасток (фактично глибини їх залягання) та залежність  $E_a(T)$ , що дає можливість оцінити форму та параметри ФГС.

Величина середньої енергії активації  $\langle E \rangle$  в кожному циклі лінійного нагрівання-охолодження з амплітудою  $\Delta T$  за умови, що  $\Delta T << T$ , а кількість вивільнених продовж даного циклу носіїв заряду в одиниці об'єму  $\Delta n$  набагато менша, ніж повна густина заповнених пасткових станів даного сорту n, визначається як:

$$\langle \mathbf{E} \rangle (T) = -\mathbf{d} \left[ \ln \mathbf{I}(T) \right] / \mathbf{d}(1/\mathbf{k}T), \tag{1}$$

де I(T) - інтенсивність ТСЛ, T - температура, k - постійна Больцмана. Оскільки температурна осциляція  $\Delta T$  зазвичай набагато менша ніж T, то можна вважати,

що  $\langle E \rangle(T)$  дорівнює  $E_a(T)$ , тобто енергії активації пасток, які вивільнюються при температурі *T*. Дотримання вищезгаданих умов фракційності, тобто малості  $\Delta n$  та  $\Delta T$ , є необхідним для коректного застосування методу "початкового зростання", який є основою для співвідношення (1). Функція розподілу пасток за енергією **H**(*E*) у довільних одиницях визначається як [87-89]:

$$\mathbf{H}(\mathbf{E}) \sim \mathbf{I}(\mathbf{E}) / (\mathbf{d} \langle \mathbf{E} \rangle / \mathbf{d}T), \tag{2}$$

де I(E) - інтенсивність ТСЛ після конвертації температурної шкали в шкалу енергії згідно емпіричній залежності  $\langle E \rangle (T)$  отриманої за допомогою виразу (1). Як видно із співвідношення (2), у досить поширеному випадку, коли  $\langle E \rangle (T)$  є лінійною функцією, а  $d\langle E \rangle / dT$  є константою, температурна залежність інтенсивності ТСЛ I(T) виявляється досить точною реплікою функції розподілу густини пасткових станів. Середній частотний фактор *S* в максимумі (піку) сигналу ТСЛ задається виразом:

$$\langle S \rangle = \langle E_{\rm m} \rangle \cdot \beta / k T_{\rm m}^2 \times \exp(\langle E_{\rm m} \rangle / k T_{\rm m}), \qquad (3)$$

де  $\langle E_{\rm m} \rangle$  та  $T_{\rm m}$  – відповідно, енергія активації та температура в максимумі сигналу ТСЛ.

Додамо, що всі вимірювання ТСЛ проводились в атмосфері гелію.

# 1.3.1.2. Квантово-хімічні розрахунки параметрів міжмолекулярної взаємодії в матриці

Для моделювання морфології було застосоване силове поле OPLS-AA [90-92]. Усі параметри Леннард-Джонса взяті з цього силового поля, також було застосовано правила комбінування OPLS та підгоночний параметр 0.5 для 1-4 взаємодій. Атомні (часткові) заряди обчислено за схемою CHELPG [93]. Молекули розділялись на жорсткі фрагменти: карбазоли та місткові групи між ними. Потенціал взаємодії, що з'єднують ці фрагменти, параметризується, як описано в роботі [94]: для кожного фіксованого значення двогранного кута θ геометрія була оптимізована на рівні m06-2x/6-311g(d,p). Розрахована таким чином залежність потенціалу від θ підгонялась поліномом Рикерта-Беллемана  $V_{rb}(\theta) = \sum_{n=0}^{5} (\cos(\theta))^n$ .

Далекодіюча електростатична взаємодія розраховувалась методом Евальда для сітки гладких частинок. Для незв'язаних взаємодій було зроблене відсікання на рівні 1.3 нм. Рівняння руху інтегрувались з кроком часу 0,002 пс. Моделювання молекулярної динаміки виконувалось в ансамблі NPT з використанням канонічного термостата з масштабуванням швидкості [95] та баростата Беренденсена [96], як це реалізовано в пакеті GROMACS [97,98].

Для отримання аморфної морфології системи 3000 молекул попередньо розташовують в гратці та стискають (анізотропний баростат NPT) при *T*=800 К продовж 1 нс. Потім система охолоджують до 300 К за 1 нс. Швидке охолодження заморожує ізотропну орієнтацію високотемпературної рідини призводячи до аморфного молекулярного впорядкування.

Використовуючи траєкторії молекулярної динаміки, було оцінено енергії аніонів, катіонів та нейтрального стану для кожної молекули ансамблю використовуючи підхід теорії збурень [99-101]. В цьому підході загальна енергія молекули є сумою газофазного, електростатичного та індукційного внесків  $E_{e,h,n} = E_{e,h,n}^{gas} + E_{e,h,n}^{stat} + E_{e,h,n}^{ind}$ . Для оцінки електростатичного вкладу були враховані розподілені атомні мультиполі до четвертого порядку. Внесок індукції в енергію локального стану обчислюється самоузгоджено з використанням режиму Тола [102,103] на основі атомних поляризовностей та розподілених мультиполів, отриманих за допомогою програми GDMA [104] для катіона, аніона та нейтральної молекули. Всі розрахунки проводились із використанням апериодичної схеми підсумовування Евальда [101], як це реалізовано в пакеті програм VOTCA [105].

# 1.3.2 Дослідження ФГС похідних карбазол-біфенілу та карбазол-фенілу методом ТСЛ.

Відносно сильні сигнали термолюмінесценції, індуковані УФ світлом при температурі рідкого гелію, спостерігалися в тонких плівках, виготовлених як з CBP-, так і з CP-похідних. Типова крива ТСЛ для плівки mCBP-CN, виміряна

після фотозбудження з  $\lambda_{exc}=313$  нм при 5К, представлена на Рис. 3.2а. Вона являє собою широку, трохи асиметричну смугу, з максимумом при  $T_{\rm m} \cong 93$  К. Асиметрія кривої ТСЛ може бути обумовлена перекриттям основної високотемпературної смуги (*T*<sub>m</sub>≈93K) з більш слабкою низькотемпературною смугою з максимумом приблизно 40 К, як зображено кривими 1' і 1" на Рис. 3.2а. Сигнал ТСЛ спостерігається відразу, як зразок починає нагріватись і тягнеться до ~220 К, як і очікувалось для невпорядкованого матеріалу позбавленого глибоких пасток для носіїв заряду. Це якісно схоже на сигнали ТСЛ, що спостерігались в інших органічних невпорядкованих системах, і може бути описано вивільненням носіїв заряду з локалізованих станів, які займають найнижчу за енергією частину власної ФГС, що схематично показано на вставці до Рис. 3.2a. Той факт, що сигнал ТСЛ у плівках mCBP-CN поширюється до помірно високих температур, є свідченням відносно сильного енергетичного розупорядкування в цьому матеріалі порівняно, наприклад, зі звичайними напівпровідниковими полімерами, такими як метилзаміщений полімер класу полі-пара-феніленів (MeLPPP) та похідними поліфлуорену (PF), які мають низьке енергетичне розупорядкування.

Подібно до вивчених раніше фотопровідних полімерів, плівка mCBP-CN характеризується квазінеперервним розподілом пасткових станів із середньою енергією активації  $\langle E_a \rangle$ , котра лінійно зростає з температурою, що і підтверджується вимірюваннями фракційної ТСЛ (Рис. 3.2b). З цих даних випливає, що залежність  $\langle E_a \rangle$  (в еВ) від температури може бути описана наступним емпіричним співвідношенням

$$\langle E_a \rangle(T) = 0.0032 \times T - 0.091$$
 (4)

Емпіричний вираз (4) підтверджує основну формулу теорії Сіммонса– Тейлора для термічно-стимульованого струму (ТСС), яка передбачає якісно подібну лінійну температурну залежність видимої енергії активації. Варто зазначити, що такий лінійний характер функції  $\langle E_a \rangle(T)$  також був підтверджений аналітичними розрахунками в наближенні переносу носіїв заряду зі змінною довжиною стрибка для невпорядкованих органічних напівпровідників. Середня енергія активації та частотний фактор в максимумі смуги ТСЛ  $T_{\rm m}$ ~93 К становлять  $\langle E_a \rangle \cong 0,2$  еВ та  $\langle S \rangle = 2.7 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>, відповідно.

Калібрувальне рівняння (4) дозволяє перетворити температурну шкалу в шкалу енергії пастки, після чого, побудувавши для високотемпературної частини сигналу ТСЛ логарифм її інтенсивності log(I<sub>TSL</sub>) від (Е<sub>а</sub>)<sup>2</sup> (Гауссові координати) або (E<sub>a</sub>) (експоненціальні координати) можна проаналізувати високоенергетичне крило кривої ТСЛ, як показано на Рис. 3.2с та 3.2d. Аналіз доводить, межах трьох порядків зміни інтенсивності ЩО В високотемпературний зпад кривої ТСЛ майже ідеально повторює форму функції Гаусса (Рис. 3.2с), тоді як ті ж самі дані наведені в напівлогарифмічних координатах демонструють чітке відхилення від експоненціальної залежності (Рис. 3.2d). Це спостереження є прямим свідченням гауссової форми ФГС у цьому матеріалі. Тангенс нахилу прямої лінії на Рис. 2с є мірою ширини ФГС. Для плівки mCBP-CN був отриманий параметр енергетичного розупорядкування  $\sigma$ =0.151 eB, що дуже близько до відповідного значення 0.15 eB, оціненого для плівок AlQ<sub>3</sub> за допомогою вимірювань транспорту заряду. Такого сильного енергетичного розупорядкування слід очікувати для полярних матеріалів - дипольний момент для AlQ<sub>3</sub> та mCBP-CN становить 4.9 i 4.6 D відповідно (Табл. 1). Зазначимо, що наведений гауссів аналіз концептуально схожий на той, який раніше застосовували Бесслер і Ейерманн з використанням методики ТСС для вивчення ширини розподілу зарядових станів невпорядкованих шарах тетрацену шляхом аналізу V форми високоенергетичного крила смуги ТСС.



**Рисунок 3.2**. (а) Спектрально інтегрована крива випромінювання ТСЛ плівки mCBP-CN виміряна після збудження світлом з  $\lambda_{exc}=313$  нм продовж 3 хвил. при 5 К. Криві 1' і 1" представляють деконволюцію смуги ТСЛ (крива 1) на два Гаусові криві. Вставка показує схематичний вигляд ФГС разом з розподілом захоплених носіїв заряду при температурі 5 К після їх енергетичної релаксації. (b) Температурна залежність середньої енергії активації  $\langle E_a \rangle$  отриманої методом фракційної ТСЛ (символи), і її інтерполяція емпіричним виразом (4) (лінія). На вставці показано ілюстративне зображення принципу керування температурою зразка при фракційному режимі вимірювання ТСЛ. (с,d) Аналіз високоенергетичного крила кривої ТСЛ в Гауссових (с) та експоненціальних (d) координатах.

На Рис. 3.3а порівнюються нормалізовані криві ТСЛ, виміряні в плівках CBP, mCBP та mCBP-CN за однакових умов. Всі ці матеріали виявили характерну смугу ТСЛ, яка мала чіткий зсув та поступове розширення в бік більш високих температур зі збільшенням молекулярного дипольного моменту
(Рис. 3.3а). Пік максимуму ТСЛ (зображений стрілками на Рис. 3.3а) також зміщується від  $T_m \cong 72$  К для СВР до  $T_m \cong 78$  і 93 К для плівок mCBP та mCBP-CN, відповідно (Табл. 3.1). Останній ефект є чіткою ознакою збільшення енергетичного розупорядкування в цьому ряду СВР-похідних, тому що середня енергія активації, яку носії досягають при гелієвій температурі під час стрибкової релаксації вниз по енергії в межах гауссової ФГС, прямо пропорційна параметру енергетичного розупорядкування σ [55].



**Рисунок 3.3.** (а) Нормалізовані криві ТСЛ виміряні після збудження світлом 313 нм продовж 3 хв при 5 К у плівках СВР, тСВР та тСВР-СN (криві 1, 2, 3 відповідно); (b) Гауссів аналіз високотемпературного крила кривих ТСЛ, показаних на рисунку (а). Криві вертикально зміщені по відношенню одна до одної для наочності.

Аналіз високотемпературного крила кривих ТСЛ для плівок СВР, mCBP та mCBP-CN (Рис. 3.3b) з використанням рівняння (4) вказує на гауссів розподіл пасткових станів для всіх зразків, при цьому ширина ФГС зростає зі збільшенням дипольного моменту від 0.125 еВ для неполярного CBP ( $p \cong 0$  D) до 0.131 еВ та 0.151 еВ для mCBP ( $p \cong 2.15$  D) та mCBP-CN ( $p \cong 4.6$  D) відповідно (Табл. 3.1). Це вказує на важливий внесок дипольного розупорядкування у загальне енергетичне розупорядкування в системі зарядових станів для серії CBP-похідних зі збільшенням дипольного моменту молекул. Дещо менше

значення σ=0.112 eB було знайдене для плівок CBP отриманих вакуумним напилюванням із вимірювань транспорту заряду [56], що близько до σ=0.125 eB для наших плівок CBP нанесених із розчину.

Незвичайним результатом цього дослідження виявилась наявність повільно спадаючого експоненціального хвоста в самій високотемпературній ділянці сигналу ТСЛ для плівок СВР і mCBP, що відповідає найбільш глибокій частині  $\Phi\Gamma C$  (Рис. 3.3b). Фітування цієї ділянки експоненціальним розподілом  $g(\varepsilon) \propto \exp(\varepsilon/kT_0)$ , де  $T_0$  - характерна ширина розподілу (для енергій  $\varepsilon$ <0), дає значення  $T_0$  716 і 673 К відповідно для CBP і mCBP плівок (Табл. 1).

Криві ТСЛ похідних СР, виміряні за однакових умов у плівках тСР та mCP-CN, показані на Рисунку 3.4а (криві 1 та 2 відповідно). Хоча ці плівки демонструють сигнал ТСЛ в тому ж самому діапазоні температур від 5 до 200 К, як і похідні СВР (Рис. За), однак форма їх кривих ТСЛ суттєво Апроксимація кривої ТСЛ двома відрізняється. Гауссовими кривимі переконливо показує, що сигнал ТСЛ плівки mCP складається з двох смуг з  $T_{\rm m}$ при 25 і 65 К, котрі в значній мірі перекриваються (криві 1' і 1" на Рис. 4). Причому, по інтенсивності домінує низькотемпературна смуга з  $T_{\rm m} = 25$  K. Подібний профіль ТСЛ характерний і для сильнополярної матриці mCP-CN (p = 6 D) (Рис. 3.4a, крива 2); крива також складається з двох смуг, які сильно перекриваються і зміщені у бік більш високих температур з T<sub>m</sub> при 33 і 78 К. Слід зазначити, що низькотемпературна особливість також помітна на кривих ТСЛ плівок mCBP та mCBP-CN, але вона значно слабша і розглядається як слабке плече (крива 1' на Рис. 3.2а). Додаткові дослідження продемонстрували, що низькотемпературна особливість ТСЛ в цих матеріалах виникає внаслідок неповної енергетичної релаксації носіїв заряду при 5 К, внаслідок чого деякі з них застряють у верхній частині ФГС. Оскільки лише глибока за енергією частина ФГС контролює транспорт заряду в аморфних органічних напівпровідниках, очікується, що саме високотемпературна частина сигналу ТСЛ з максимумом при 65 i 78 K в mCP та mCP-CN має практичне значення i аналізується далі як основна смуга ТСЛ.

**Таблиця 3.1.** Дипольний момент (**p**), поляризовність нейтральної молекули ( $\alpha_{neutr}$ ), поляризовність катіону ( $\alpha_{cation}$ ), ширина гауссової ФГС ( $\sigma$ ) розрахована за даними ТСЛ і комп'ютерним моделюванням за допомогою DFT функціоналу m062x, складова дипольного розупорядкування ( $\sigma_{dip}$ ) і ширина експоненціального хвоста ( $T_0$ ) оцінені за даними ТСЛ.

| Матеріа     |              | $\alpha_{neutr}$   | $\alpha_{cation}$    | ширина        | $\sigma_{dip}$ | <i>T</i> <sub>0</sub> (K) | ширина     |
|-------------|--------------|--------------------|----------------------|---------------|----------------|---------------------------|------------|
| Л           | <b>p</b> (D) |                    |                      | ΦΓC           | (ТСЛ)          | (ТСЛ)                     | ΦΓC        |
|             |              | (Bohr <sup>3</sup> | (Bohr <sup>3</sup> ) | (ТСЛ)         | (eB)           | (K)                       | (розрахуно |
|             |              | )                  |                      | <b>0</b> (eB) |                |                           | к)         |
|             |              |                    |                      |               |                |                           | σ (eB)     |
| CBP         | 0.04         | 670                | 3200                 | 0.125         | 0              | 716 K                     | 0.10       |
| mCBP        | 2.15         | 600                | 3000                 | 0.131         | 0.039          | 673 K                     | 0.12       |
| mCBP-<br>CN | 4.6          | 600                | 3000                 | 0.151         | 0.085          | -                         | 0.20       |
| mCP         | 1.35         | 450                | 1500                 | 0.140         | 0.024          | -                         | 0.16       |
| mCP-CN      | 6            | 540                | 1500                 | 0.177         | 0.111          | -                         | 0.24       |

Середню енергію активації ТСЛ  $\langle E_a \rangle$  як функцію температури було також виміряно в плівках mCP та mCP-CN за допомогою фракційного методу, в обох матеріалах вона виявилась подібною до залежності наведеної в виразі (4). Гауссів аналіз високотемпературного крила кривої ТСЛ був проведений для плівок mCP та mCP-CN аналогічно, як і для інших матеріалів, його результат представлений на Рисунку 4b кривими 1 та 2 відповідно. Обидва матеріали демонструють гаусову форму високотемпературного крила кривих TCЛ в межах 2-3 порядків зміни інтенсивності TCЛ. Результати на Рис. 4b демонструють чіткий вплив величини дипольного моменту на ширину ФГС, яка збільшується від 0.140 еВ для помірно полярного mCB (*p*=1.35 D) до 0.177 еВ у сильно полярному mCP-CN (p=6 D). Це свідчить про досить значне енергетичне розупорядкування, котре властиве CP-похідним.



**Рисунок 3.4**. (а) Нормалізовані криві ТСЛ виміряні після збудження світлом 313 нм продовж 3 хв при 5 К у плівках тСР та тСР-СN (криві 1 та 2 відповідно). Криві 1' і 1'' представляють деконволюцію кривої ТСЛ тСР (крива 1) на два смуги Гауса; (b) Гауссів аналіз високотемпературного крила кривих ТСЛ, показаних на рисунку (а).

# 1.3.3 Комп'ютерні розрахунки форми ФГС похідних карбазол-біфенілу і карбазол-фенілу

Для глибшого розуміння структури ФГС та незалежної перевірки адекватності її параметрів, які визначаються методом ТСЛ у вищезазначених матричних матеріалах для ОСД, було проведено комп'ютерне моделювання. Щоб оцінити розподіл ФГС аморфних систем, спочатку було застосоване атомістичне моделювання молекулярної динаміки для створення аморфної морфології. Потім ми використовували квантово-хімічні розрахунки та поляризаційні силові поля для обчислення енергій локальних станів. За допомогою змодельованих аморфних морфологій оцінювали енергії станів усіх молекул, використовуючи параметризовані поляризуючі силові поля. Важливо, що розраховані ФГС, показані на Рис. 3.5, мають гауссову форму з дисперсією о.

Ці значення о, що відповідають ширині ФГС розрахованої за результатами

моделювання, наведені в Таблиці 1. Незважаючи на схожість хімічної структури похідних СВР, енергетичне розупорядкування в цих матеріалах змінюється в широкому діапазоні від 0.10 до 0.12 і 0.20 еВ для СВР, тСВР, і mCBP-CN відповідно. Як і слід було очікувати, найменший енергетичне розупорядкування виявляється у плівках CBP, iцe легко пояснити симетричною молекулярною структурою: дипольний момент основного стану CBP практично дорівнює нулю. Як результат, перший незникаючий електростатичний внесок в енергію поляризації обумовлений взаємодією носія заряду та квадрупольних моментів оточуючих молекул. Оскільки цей внесок набагато менший за взаємодію заряд-диполь, енергетичне розупорядкування для неполярних сполук порівняно невелике, порядку 0.1 eB.



**Рисунок 3.5.** ФГС розраховані (символи) для СВР, тСВР, тСВР-СN, тСР та тСР-СN (криві 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно) з використанням моделювання молекулярної динаміки. Суцільні лінії зображують результат апроксимації даних гауссовою функцією.

Зсув потенціалу іонізації в твердому стані відбувається здебільшого за рахунок індукційної стабілізації, при цьому розподіл густини станів - гауссів. Дипольний момент послідовно зростає у молекулах mCBP і mCBP-CN, що

призводить до збільшення енергії взаємодії заряд-диполь, а отже і збільшує електростатичний внесок в енергетичне розупорядкування в цих матеріалах. Це підтверджує, що сааме дипольне розупорядкування відповідає за значне збільшення енергетичного розупорядкування в серії СВР-похідних. Однак такий висновок справедливий для сполук одного сімейства, в нашому випадку з подібними молекулярними поляризовностями. Дійсно, квантово-хімічні розрахунки підтвердили, що сімейство СВР, mCBP, mCBP-CN має однакову поляризовність катіонів та нейтральних молекул (див. Таблицю 1), отже їх ширина ФГС зростає з молекулярним дипольним моментом. тСР має вдвічи меншу поляризацію катіона порівняно з mCBP (~1500 проти ~3000 Бор<sup>3</sup>, Таблиця 1), поляризовність нейтральної молекули для серії СР-похідних також на 15-30% нижче. Тому екранування (за допомогою індукційного ефекту) електростатичної взаємодії локалізованого заряду з оточуючими постійними та індуваними диполями є меншим, ніж для тСВР, що призводить до більшої ширини ФГС у 0.16 eB для mCP.

#### 1.3.4 Аналіз результатів

Значення ширини ФГС, що визначені методом ТСЛ, в цілому погоджуються з результатами обчислень (див. Табл. 1), правильно передбачаючи значні зміни енергетичного розупорядкування серед розглянутих матеріалів. Незважаючи на те, що експериментальні значення σ дещо відхиляються від розрахованих (переважно в системах із сильним енергетичним розупорядкуванням), вони демонструють надзвичайно подібну тенденцію до зміни енергетичного розупорядкування зi зміною параметрів матеріалів. Порівняння експериментальних та розрахованих параметрів ФГС підтверджує, що велике енергетичне розупорядкування (о від 0.125 до 0,177 eB) характеризує власну ФГС, тобто ФГС хімічно чистого невпорядкованого матеріалу не спотворену впливом пасткових станів, пов'язаних з домішками. Отже очікується, що транспорт заряду в таких матрицях для ОСД буде дуже дисперсійним. Крім того, був виявлений надзвичайно важливий і сильний вплив поляризовності катіона на ширину ФГС, що є ключовим результатом цього дослідження. Як

засвідчують результати комп'ютерного моделювання, фізичною причиною збільшеного енергетичного розупорядкування в похідних СР (порівняно з серією СВР) виступає набагато менша поляризація їх катіонних станів, завдяки більш жорсткій хімічній структурі цих молекул, і, отже, меншому ефекту екрануваня заряду.

Ще одним принциповим результатом є з'ясування впливу дипольного моменту молекули на ширину ФГС. Як пропонувалось раніше, загальна ширина  $\sigma$  у полярній аморфній органічній твердій речовині може бути розкладенаь на дипольний компонент  $\sigma_{dip}$  і так званий ван-дер-ваальсов компонент  $\sigma_{vdW}$ . Якщо різні внески в енергетичне розупорядкування незалежні і слідують Гауссовій статистиці, то загальна ширина становить

$$\sigma^2 = \sigma^2_{vdW} + \sigma^2_{dip} \tag{5}$$

Параметр  $\sigma_{vdW}$  у формулі (5) використовується для позначення всього компонента розупорядкування не пов'язаного 3 наявністю хаотично орієнтованих постійних диполів, незважаючи на те, що його фізичне походження пояснюється виключно варіацією енергії взаємодії зарядженої молекули індукованими дипольними моментами молекулярному 3 В середовищі. Борзенбергер та Вайс припустили, що флуктуації відносної орієнтації та відстані між йоном та оточуючими нейтральними молекулами створюють флуктуації хмари індукованих диполів в молекулах найближчого оточення, що й робить основний внесок у величину  $\sigma_{vdW}$ . Пізніше було визнано, що квадрупольні моменти можуть бути досить високими в неполярних молекулах з нульовим дипольним моментом, а отже, варіація взаємодій заряду і квадруполя може давати суттєвий внесок в енергетичне розупорядкування і величину σ<sub>vdW</sub>.

Дипольний компонент розупорядкування  $\sigma_{dip}$  виникає внаслідок наявності випадково орієнтованих постійних молекулярних диполів, які генерують флуктуації електростатичного потенціалу, що, внаслідок взаємодії заряду з цим полем диполів, спричинює флуктуації енергії на додаток до розупорядкування, яке вже присутнє в неполярних системах. Це призводить до сильного розширення ФГС порівняно із неполярними сполуками і дає суттєвий внесок в загальну величину о в полярних органічних речовинах. В роботі [106] вперше отримано вираз для дипольної складової за допомогою розрахунків методом Монте-Карло. Подальший аналітичний розрахунок Янга [107] підтвердив гауссову форму ФГС у полярних системах, і вираз для о<sub>dip</sub> (в еВ) було одержано у вигляді

$$\sigma_{\rm dip} = (7.04/a^2 \cdot \varepsilon) \times \boldsymbol{c}^{1/2} \cdot \boldsymbol{p} \tag{6}$$

де а – середня міжмолекулярна відстань (постійна гратки) в Ангстремах, є діелектрична проникність, с - частка гратки, зайнята диполями (в нашому випадку c = 1), p - дипольний момент в Дебаях. Хоча нещодавно було визнано [108], що врахування індивідуальних молекулярних поляризовностей та взаємодії з найближчими сусідами може призвести до відхилення від залежності 1/є в рівнянні (6), однак при цьому передбачається, що дипольна складова розупорядкування  $\sigma_{dip}$  лінійно залежить від дипольного моменту. Аналіз, що збазується на виразах (6) та (1), широко використовувався для оцінки внеску дипольної компоненти в загальне енергетичне розупорядкування із даних по вимірюванню транспорту заряду в аморфних плівках на основі невеликих органічних молекул і молекулярно допованих полімерів з різними концентрацією диполів, підтвердило дипольними моментами та що застосовність співвідношення (6).

Припускаючи, що компонент  $\sigma_{vdW}$  є постійним для матеріалів в межах однієї серії похідних, вирази (2) і (3) забезпечують можливість для аналізу впливу дипольного моменту різних сполук на загальну ширину ФГС побудувавши графік залежності  $\sigma^2$  від  $p^2$  (Рис. 6). Крива 1 на Рисунку 6 чітко вказує на лінійний зв'язок  $\sigma^2$  від  $p^2$  для похідних СРВ (суцільні маркери), що свідчить про обгрунтованість аналізу. Неполярна складова розупорядкування  $\sigma_{vdW}$  для цієї серії речовин дорівнює ширині ФГС  $\sigma$ =0.125 еВ для неполярної плівки СВР. Використовуючи  $\sigma_{vdW} = 0.125$  еВ, з рівняння (5) можна знайти дипольну складову  $\sigma_{dip}$  0.039 та 0.085 еВ для полярних похідних mCBP та mCBP-CN відповідно (Таблиця 1). Відстань між молекулами a = 11 Å можна оцінити з тангенсу кута нахилу суцільної лінії 1 на Рисунку 6 використовуючи вираз (6). Це добре узгоджується з ефективною константою гратки a = 12 Å, оціненою нещодавно для плівок CBP за результатами вимірювань транспорту заряду [109, 110].



Рисунок 3.6. Залежність квадрату параметру розупорядкування від квадрату дипольного моменту для двох серій матеріалів - матриць для ОСД: похідних СВР та СР (суцільні кола та трикутники відповідно). Суцільні лінії узгоджують експериментальні дані з рівняннями (5) та (6), використовуючи c = 1 та  $\varepsilon = 3.13$  [71].

Якісно схожа тенденція зміни ширини ФГС зі збільшенням дипольного моменту молекул була виявлена для серії СР-похідних (Рис. 3.6, крива 2), хоча нам були доступні лише два матеріали (mCP та mCP-CN) з цієї серії. Параметр енергетичного розупорядкування продемонстрував значне зростання зі збільшенням дипольного моменту з 1.35 до 6 D для mCP та mCP-CN відповідно (Рис. 3.6, трикутні символи). Визначально, що ця залежність має той же самий нахил, що і лінійна залежність  $\sigma^2$  від  $p^2$  для похідних CBP (лінії 1 і 2, Рис. 3.6), проте зсунута відносно останньої. Це спостереження свідчить, що компонент дипольного розупорядкування збільшується однаковим чином зі збільшенням дипольного моменту молекули для обох серій матеріалів, тоді як неполярний

компонент  $\sigma_{vdW}$  для них істотно відрізняється. Екстраполяцією кривої 2 (Рис. 3юб) до перетину з віссю  $p^2=0$  було визначено значення  $\sigma_{vdW}$  на рівні 0.138 eB для плівок mCP та mCP-CN, яке виявилось значно більше, ніж відповідний параметр для вищезазначеної серії похідних CBP ( $\sigma_{vdW}=0.125$  eB). Використовуючи визначене значення  $\sigma_{vdW}$  з рівняння (5) знаходимо, що  $\sigma_{dip}$  для плівок mCB та mCB-CN дорівнює 0.024 та 0.111 eB відповідно (Табл. 1). Вищенаведені дані свідчать, що збільшене енергетичне розупорядкування в плівках похідних CP порівняю з похідними CBP здебільшого пов'язане з суттєво більшим недипольним компонентом розупорядкування.

Відзначимо кореляцію між впливом дипольного моменту молекули на ширину ФГС, що визначався методом ТСЛ, та передбаченнями моделі дипольного розупорядкування . Звідси випливає, що розглянуті тут матеріали для ОСД матриць поводять себе подібно до звичайних аморфних органічних фотопровідників, вивчених раніше часопролітним методом в формі чистого «молекулярного скла» або молекулярно допованих полімерів. В літературі є численні оцінки ширини ФГС, розраховані з вимірювань рухливості заряду в різних полярних системах. Новим результатом даної роботи є те, що ті самі ефекти спостерігались із використанням чисто оптичного експериментального підходу.

#### Висновки до Розділу 1

Встановлено основні закономірності спектральної поведінки хромонічних молекул в полярних та неполярних розчинниках. Визначено умови та пороги (по концентрації) молекулярної агрегації, встановлено структуру агрегатів. Показано результати квантово-хімічнх розрахунків, а саме оптимізована рівноважна геометрія молекул досліджуваних речовин в основному та збудженому станах, енергії переходу електронів та сили осциляторів. Проведено числові симуляції молекул методами Монте-Карло і молекулярної динамики. Встановлено, що збільшення концентрації хромонічних молекул у супроводжується водному розчині утворенням агрегатів, переважно компактного плоского типу. Порівняно значна взаємодія між паралельними одиничними хромофорами в таких агрегатах спричиняє розщеплення електронних переходів, для якого енергетично вищий розщеплений перехід повинен бути інтенсивним, тоді як нижній перехід виявляється практично забороненим. В результаті у висококонцентрованих розчинах лише ексимери флуоресценцію, спричиняють ефективну на відміну від внутрішньомолекулярної флуоресценції у водних розчинах з НИЗЬКОЮ концентрацією.

Ми отримали прямі докази методом низькотемпературної фракційної термічно-стимульованої люмінесценції щодо покращеного енергетичного впорядкування (меншого ефективного параметра енергетичного розладу) в агрегованих плівках ЛХРК порівняно з їх ізотропним аналогом.

#### **РОЗДІЛ 2**

## ОРІЄНТАЦІЯ, ПОРЯДОК ТА ФАЗОВІ ДІАГРАМИ ЛХРК. СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ПЛІВОК ЛХР

#### 2.1 Матеріали

Двонатрієвий хромоглікат (DSCG) володіє рідкокристалічними фазами, зокрема нематикоподібною N-фазою і більш високовпорядкованою M-фазою. Одновісна N фаза утворюється агрегатами з молекул складених у стовпці. Ароматичні ядра молекул DSCG переважно орієнтовані перпендикулярно до осей агрегатів. N фаза існує при концентраціях від 3 до 16 мас. % DSCG і при температурах приблизно від -4°C і, залежно від концентрації, аж до температур між 5 і 35°C. При кімнатній температурі дана система є в ізотропній фазі для концентрацій с<10% (за вагою); двохфазною І-N при 10<c<12%; нематичною (N) при 12<c<17%, двофазною N-M (стовпцевою) при 17-21% і в M фазі при 21<c<35%.

DSCG характерне інтенсивне поглинання в УФ області світла. Як ми вже демонстрували в попередньому звіті, відстані між молекулами в стовпці вздовж осі агрегатів приблизно рівні 0.34 nm, а середня відстань між хромонематичними агрегатами пропорційна приблизно  $1/\sqrt{c}$  і спадає зі збільшенням температури в напрямі до ізотропної фази.

Вlue 27 (**B27**) та Violet 20(**V20**) є барвниками, котрі було отримано від Орtiva, Inc. (San Francisco, CA). Через поліароматичну будову основи молекули, багато ЛХРК матеріалів поглинають світло видимої та ближньої інфрачервоної області [112]. Навколо гідрофобного скелету молекули розташовані гідрофільні групи, що роблять їх легкорозчинними у воді. В таких розчинах молекули знаходяться в дисоційованому стані втрачаючи два катіони NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. На рис.1.1 зображена структурна формула Blue 27 та двох ізомерів Violet 20. Для обох матеріалів така структура не передбачає конформаційних утворень, оскільки є жорсткою гетероциклічною конструкцією.





Рисунок 1.1. Структурна формула: a) Blue 27 ma b) Violet 20

Молекули Blue27 та Violet 20 було змодельовано в дисоціованому стані (без двох амонієвих катіонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), підрахунки виконані за допомогою програмного пакету PC Spartan Pro використовуючи модуль Semi-Empirical на основі AM1 апроксимації. Отримані моделі представлені на Puc.1.2.



**Рисунок 1.2.** Структурна формула і молекулярна модель: а)Blue27, б) Violet20 (V20).



Рисунок 1.3. Фазова діаграма Blue27 та V20 в водному розчині.

Через довготривалі залежності структурних властивостей ЛХРК з

характерним часом близько 1 місяця про які повідомляється в [111], слід відмітити, що вимірювання спектрів для ізотропних розчинів малої концентрації проводились для свіжих зразків (близько 20 хвилин після виготовлення).

**B27, V20.** На рис.1.4 представлені результати для обраних концентрацій **B27, V20** у воді.



**Рисунок 1.4.** Концентраційна залежність спектрів поглинання розчинів Blue 27 у воді при T=23C для концентрацій: a) 5,1\*10<sup>-3</sup> м.ч.; b) 2,3\*10<sup>-3</sup> м.ч.; c)7,3\*10<sup>-4</sup> м.ч. Спектр поглинання для водного рохчину B27 c=7,3\*10<sup>-4</sup> м.ч. (суцільна лінія) та його модель гаусовою формою піків (штрихові лінії).

Спектри мають складну структуру, для якої досить складно провести детальний аналіз, оскільки смуги поглинання відображені на Рис.1.4 складаються з декількох піків, що перекриваються. Щоб розділити ці піки, ми будемо вважати, що їх уявна частину діелектричної проникності має форму розподілу Гауса:

$$\operatorname{Im} \varepsilon(\nu) = \sum \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\Delta_i} \exp\left\{-\frac{(\nu-\nu_i)^2}{2\Delta_i^2}\right\} ,$$

де  $\nu = \lambda^{-1}$  хвильове число рівне оберненому значенню довжини хвилі,  $A_i$ ,  $\nu_i$ ,  $\nu$  та  $\Delta_I \epsilon$  інтегральною інтенсивністю, хвильове число, що відповідає максимуму та ширина і-того піку відповідно. Гаусова форма піків, як правило, пов'язана з неоднорідним уширенням, що зумовлено кінцевим часом життя збудженого стану в молекулі барвника. Припущення, що піки мають форму розподілу Гауса добре узгоджується з експериментальними даними для Blue 27, тоді як Лоренцева форма апроксимаціїї піків поглинання не дає співпадіння з результатами. Рисунок 1.4. відображає змодельований гаусовими кривим спектр поглинання. Гаусівське наближення не дає зсуву максимумів у всьому діапазоні концентрацій від 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-3</sup> (м.ч.), окрім збільшення інтенсивності піків пропорційного до концентрації. Для аналізу можливого зміщення піків поглинання для різних концентрацій, спектри поглинання було нормалізовано перед розкладом на гаусові криві, про що буде сказано нижче.



**Рисунок 1.5.** Спектр поглинання Blue 27 в етанолі (суцільна лінія) та у воді (штрихова)

Також було виготовлено ряд розчинів з низькою концентрацією В27 в метанолі. Концентрація варіювалась в межах від  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  м.ч. В зазначеному діапазоні барвник легко розчинний, а процедура розчиннея, що супроводжується розмішуванням при кімнатній температурі, не перевищує 20 хв. Розчини вищих концентрацій утворюють осад, що залишаються пілся розмішуваня близько 8 годин при температурі 30°С. Спектр поглинання для розчину в спирті с= $3*10^{-6}$  м.ч. в порівнянні до розчину в воді наведено на

рис.1.5.

Спектри розчинів Violet 20, виготовлені в діапазоні концентрацій від 10-8 м.ч. до 10-3 м.ч., демострують схожу поведінку до спектрів Blue 27. З ростом концентрації форма спектру майже не змінюється, а інтенсивність поглинання зростає (рис. 1.6). На рис. 1.6 відображено спектр поглинання для розчину Violet 20 с=1,1\*10<sup>-3</sup> м.ч. та його модель створена гаусовими кривими. Для всього діапазону виготовлених концентрацій змодельований спектр практично повністю співпадає з експериментально отриманими даними, положення піків гаусових кривих не змінюється.



**Рисунок 1.6.** (а) Концентраційна залежність спектрів поглинання розчинів Violet 20 у воді. Спектр поглинання Violet 20 с=1,1\*10<sup>-3</sup> м.ч. (суцільна лінія) та його модель гаусівськими кривими (штрихові лінії).

Також було виготовлено ряд розчинів низької концетрації в спирті. Передбачалось, що за відсутності водневих звязків, що утримують агрегати, спектри таких розчинів відображають молекулярну структуру. На рис. 1.7 відображено спектр поглинання Violet 20 в метанолі с=3\*10<sup>-6</sup> в порівнянні зі спектром поглинання у воді. Знаючи розклад спектру поглинання, можна сказати, окрім перерозподілу інтенсивності між смугами близько 550 нм та 600 нм, спектр не змінюється.



**Рисунок 1.7.** Спектр поглинання Violet 20 в етанолі (суцільна лінія) та у воді (штрихова лінія). Концентрація барвника у метанолі сладає 3\*10<sup>-5</sup> м.ч., у воді - 10<sup>-6</sup> м.ч.

Вважається, що досліджуючи концентраційну залежність спектрів поглинання для хромонічних розчинів можна встановити тип молекулярної агрегації [112]. Плоскі молекули можуть накладатися одна на одну з або без зсуву молекулярної площини. Зсув молекул в агрегаті еквівалентний нахилу кута у нормалі до площини молекули відносно довгої осі агрегату. Якщо значення у мале агрегати носять назву агрегатів Н-типу. Для великих значень у маємо Ј-тип. Відмінність між Н- та Ј-типами агрегатів, походить від Jelley та Schiebe які незалежно один від одного показали, що агрегація молекул барвника супроводжується гіпсохромним (до синього) чи батохромним (до червоного) зсувом смуг поглинання порівняно з спектром поглинання неагрегованих (вільних) молекул в розчиннику. Зсув максимуму смуги поглинання описані в багатьох наукових роботах (детальні посилання див.[112]). З отриманих спектрів поглинання Blue 27 та Violet 20 видно, що положення смуги максимуму поглинання не змінюється зі зміною концентрації в діапазоні від 10<sup>-8</sup> м.ч. що відповідає сильно розбавленій ізотропній фазі, до 10<sup>-</sup> <sup>3</sup> м.ч.. Через мале відношення сигнал/шум було неможливим дослідити спектри поглинання для концентрацій менше 10<sup>-8</sup> м.ч..

Тепер звернемо увагу на розклад спектру по окремим пікам поглинання. Для перевірки чи змінюється положення піків зі зміною концентрації концентраційні спектри поглинання були нормалізовані та розкладені на піки Гауссової форми. Не було помічено видимого зсуву проаналізованих піків ні для Blue 27, ні для Violet 20. Зсуву піків не відбувається, а помітно лише зміну вкладу сили різних осциляторів. Такі ж результати отримані для смуг поглинання В ультрафіолетовій частині спектру. Ta сама процедура застосовувалася для спектрів поглинання розчинів DSCG де також не помічено зсуву смуг поглинання спектральних максимумів з концентрацією. Це дозволяє нам зробити висновок, що відсутність зсуву в максимумах смуг поглинання показує недосяжність критичної концентрації агрегації в обох хромонічних матеріалах. Це пояснюється ізодесмічною агрегацією хромоніків [112-114]. Відсутність критичної концентрації міцели властива ізодесмічній самоагрегації (чи деагрегації, в випадку плавлення) обмежується для деякого енергетичного опису скінченних стовбців, де, як це не парадоксально зростання довжини вільної стовбця супроводжується зменшенням енергії незалежно від попередньої довжини стовбця.

## 2.2 Вимірювання подвійного променезаломлення, анізотропії поглинання світла і скалярного параметру порядку для нематичної фази та твердих плівок ЛХРК

Напрям натирки (а отже і директор в ЛХРК зразках) орієнтований під кутом 45° по відношенню до паралельних поляризатора та аналізатора. Світловий промінь падає нормально до поверхні зразка. Двопроменезаломлення для оптично прозорих зразків хромоглікату натрію визначалось з спектрів пропускання. Аналізуючи данні по пропусканню зразків різної товщини та під різними кутами падіння променя було зроблено висновок, що набіг фази для зразків близько 15мкм менший ніж 2π в діапазоні досліджуваних довжин хвиль (400-700нм). В такому випадку Δn можна легко

91

визначити з виразу для пропускання  $T = \cos^2 \frac{\Delta \varphi}{2}$ , де  $\Delta \varphi = \frac{2\pi\Delta nd}{\lambda}$ , d це товщина комірки. Абсолютна похибка визначення  $\Delta n$  складає близько 0.001 або 5% для довжин хвиль від 410 до 700 нм, але вона зростає із зменшенням інтенсивності джерела випромінювання. Для ілюстрації процедури підрахунку  $\Delta n$  на рис.1 зображено залежність пропускання T для трьох різних концентрацій 12, 15 та 17% (масових часток у воді). Як і очікувалось мінімуми зсунуті в короткохвильову область для розчинів з меншою концентрацією, що говорить про мале двопроменезаломлення. На рис.1.8 зображено дисперсію коефіцієнта двозаломлення визначену з данних наведених таблиці 1.

В спостережуваному діапазоні довжин хвиль аномальної поведінки двозаломлення не було виявлено,  $\Delta n$  повільно зменшується з довжиною хвилі ( $\Delta$ ) і зростає з концентрацією (с). Ми також виміряли  $\Delta n$  для випадку коли промінь падає під кутом до поверхні зразка, зразок обертали навколо напрямку натирки на 30° по відношенню до напрямку падаючого промення. Обидва методи дають практично однакові значення  $\Delta n$ . Такі результати говорять про те, що даний хромонематик є оптично одновісним.

Ми перевірили отримані значення Δn провівши контрольні вимірювання задопомогою компенсаторів (U-CTB, виробництва Olympus). Знак двозаломлення може бути визначений задопомогою λ-пластинки або кварцового клину. Для цього ми використали планарний зразок хромоглікату натрію товщиною 15 мкм орієнтований під кутом 45° до схрещених поляризаторів

92



**Рисунок 1.8.** (а) Концентраційна (с) залежність пропускання (T=cos<sup>2</sup>(Δφ/2)) планарного зразка хромоглікату натрію при T=20°C. Зразок орієнтований під кутом 45° по відношенню до паралельних поляризаторів. (б)

*Концентраційна залежність дисперсії Дп двозаломлення; с=12% м.ч.* 

(d=13.5мкм), 15% м.ч. (d=14.0мкм) та 17% м.ч. (d=13.4мкм).

Орієнтація кристалу, як правило, описується так званими Ng- та Npвісями: N<sub>2</sub>-вісь лежить вздовж оптичної осі і для кристалу з додатнім двозаломленням відповідає напрямку з більшим коефіцієнтом заломлення. Вісь N<sub>p</sub> перпендикулярна до осі N<sub>g</sub>. Вставляючи λ-пластинку з її N<sub>p</sub>-віссю паралельною до напрямку "натирки" в зразку, бачимо що комірка стає забарвлена зеленим кольором, що говорить про сумарне двозаломлення збільшилось. λ-пластинка - це додатній одновісний кристал з оптичною віссю вздовж Ng-oci. Тому в такій геометрії оптичні осі λ-пластинки та зразка взаємно перепендикулярні, а отже збільшення сумарного двозаломлення говорить пто те, що в комірці хромоглікату натрію двозаломлення від'ємне. Зміна з фіолетового кольору першого інтерференційного порядку на зелений другого інтерференційного порядку, при наявності комірки, говорить що набіг фази 300 нм, що для товщини комірки 15мкм відповідає складає близько двозаломленю близько ∆n=-0.02. Обертаючи комірку на 90° ми спостерігаємо жовтий колір, що узгоджується з двозаломленням близько  $\Delta n = 0.02$ .

Розміщуючи планарну комірку хромоглікату натрію та кварцовий клин вздовж діагоналі між схрещеними поляризаторами, так, що напрям "натирки" паралельний до довшої сторони клину (вздовж  $N_p$ -вісі клину), навіть без мікроскопу можна побачити, що відстань між відповідними інтерференційними кольорами різного порядку зменшується, що підтверджує сумарне збільшення двозаломлення. Темних смуг в такій геометрії не спостерігалось. При обертанні зразка на 90°, можна чітко побачити темну смугу, що відповідає компенсації двозаломлення клину та зразка (сумарне двозаломлення рівне нулю). Темна смуга спостерігалась, коли оптична вісь (напрям "натирки") комірки був паралельним до оптичної осі ( $N_g$ -осі) клину. Отже, ми знову приходимо до висновку, що двозаломлення в зразку хромоглікату натрію є від'ємного знаку. Темна смуга паралельна до коротшої сторони клину і розташована в місці, що відповідає набігу фази клину близько 300нм.

Для визначення двозаломлення та коефіцієнтів поглинання поглинаючих матеріалів Blue 27 комірка ЛХРК розглядалась як поглинаючий одновісний кристал. Пройдена інтенсивність світла для поглинаючої кристалічної пластинки з оптичними вісями орієнтовваними під кутом до двох паралельних поляризаторів має вигляд:

$$T = \frac{e^{-\xi}}{2} \left[ \left( 1 + \cos^2 2\alpha \right) ch\delta - 2sh\delta \cos 2\alpha + \cos \Delta\varphi \sin^2 2\alpha \right]$$
(1)

де  $\xi = 2\pi \left(k_{\parallel} + k_{\perp}\right) \frac{d}{\lambda}$ ,  $k_{\parallel}$  та  $k_{\perp}$  коефіцієнти поглинання вздовж та

перпендикулярно до напрямку директора,  $\delta = \frac{2\pi (k_{\parallel} - k_{\perp})d}{\lambda}$ .

3 формули 1 легко визначити

$$k_{\parallel} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln T_0; \qquad (2a)$$

94

$$k_{\perp} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln T_{90}; \qquad (26)$$

$$\cos \Delta \varphi = \frac{4T_{45} - (T_0 + T_{90})}{2\sqrt{T_0 T_{90}}},$$

$$e^{-\xi} = \sqrt{T_0 T_{90}}$$
(2b)
(2c)

де T<sub>0</sub>, T<sub>45</sub>, T<sub>90</sub> це пропускання при  $\lambda = 0$ , 45 та 90° відповідно. Позначення "ln" відповідає натуральному логарифму, тобто за основою е; символи || та  $\perp$ відповідають паралельному та перпендикулярному напрямкам по відношенню до директора **n**. Вирази 2а-г дозволяють отримати одночасно величину двозаломлення та анізотропію поглинання, користуючись вимірами оптичного пропускання однорідно орієнтованого шару ЛХРК. Анізотропія поглинання представлена на Рис.1.9b, де спектр поглинання був визначений з спектрів поглинання визначених для планарних зразків с=4.5 % м.ч. товщиною d=15мкм та при  $\lambda = 0^{\circ}$ , 45° і 90°.



**Рисунок 1.9.** (а)Пропускання комірки заповненої Blue 27 товщиною d=15 мкм, c=4.5 % м.ч., T=20 °C. (б)Анізотропія поглинання для Blue 27 c=4.5 % м.ч., T=20 °C.

Слід відмітити, що вираз 2в дозволяє визначати фазову затримку з точністю до доданку  $2\pi m$ , де m ціле. Значення m було визначенно з іншого експерименту. Ми провели 3 незалежних експерименти для визначення m.

Ми виготовили "клиновидні" планарні комірки Blue 27 з напрямком "натирки" паралельним до напрямку однакової товщини в комірці. Спейсер Myler'а товщиною 75мкм паралельно до "натирки" з однієї сторони клину та без спейсера з іншої. Якщо для досліджуваного зразка |m|>0, тоді для прямого (без мікроскопа) спостереження комірки розташованої по-діагоналі між спостерігали б декілька схрещеними поляризаторами порядків смуг інтерфереційних кольорів для клину з товщиною спейсера 75мкм. Наприклад, якщо  $\cos\Delta\phi = 1$  відповідає  $\Delta\phi=2\pi$ , тобто m=1 для товщини d=15мкм, тоді повинні спостерігатись 5 порядків інтерфернційних смуг для клину з спейсеом 75мкм. В нашому випадку ми спостерігали плавну зміну кольорів одного порядку від фіолетового біля "вістря" клину до жовтого ближче до спейсера. Через дихроїзм, спостережувані кольори відмінні від тих що зазвичай видно для прозорих кристалів, але не спостерігалось періодичності кольорів різного порядку. Тому можна зробити висновок, що двозаломлення Blue 27 дуже мале і m=0.

Для ЛХРК Violet 20 с=5% м.ч. було проведено аналогічні виміри по визначенню анізотропії поглинання та двозаломлення. Так для зразка Violet 20 з планарною орієнтацією, товщиною d=15 мкм, спочатку було отримано спектри пропускання, рис. З спектрів пропускання для для паралельної та перпендикулярної орієнтації директора по відношенню до поляризаторів було визначено коефіцієнти поглинання, вдовж (k<sub>||</sub>) та перпендикулярно (k<sub>⊥</sub>) напрямку директора, а також різницю між ними ( $\Delta k = k_{||} + k_{\perp}$ ), що приведено на рис.. Максимум поглинання для Violet 20 знаходиться вище 550 нм. Як і для матеріалу Blue 27, анізотропія поглинання від'ємна.



**Рисунок 1.10.** (*a*) Спектр пропускання Violet 20 c=5 % м.ч., d=15 мкм, T=20°C. (б) Анізотропія поглинання Violet 20 c=5 % м.ч., T=20°C

Двозаломлення, як для Blue 27, визначалось з отриманих спектрів пропускання за описаною вище процедурою та за допомогою кварцового клину і оптичних фільтрів. Результати вимірювань приведені на рис.1.10. Величину двозаломлення було оцінено з клиноподібної комірки, де товщина задавалась від 0 до 30 мкм. Набіг фази в такому зразку по всій товщині не перевищував половини довжини хвилі. Знак двозаломлення, як і для хромоглікату натрію та Blue 27 є від'ємним. Значення двозаломлення визначені за допомогою кварцового клину та оптичних фільтрів в межах точності співпадають із значеннями отриманими спектроскопічними вимірами, див. Рис 1.11Як і для барвника Blue 27 абсолютні значення двозаломлення є досить малими, і від хвилі. немонотонно залежать довжини Максимум двозаломлення спостерігається для діапазону 600-650 нм, і становить близько  $\Delta n$ =-0.012



**Рисунок 1.11.** Дисперсія двозаломлення для ЛХРК Violet 20, c=5% м.ч., T = 20° C

Аналізуючи двопроменезаломлення поверхневоактивної речовини (ПАР) в  $L_{\alpha}$  фазі, F.Nallet та Ph. Barois [19] показали, що в ліотропних РК існує по меншій мірі механізми двопроменезаломлення. Перший два механізм стосується анізотропії молекул, в той час другий, як a саме двопроменезаломлення форми, викликаний анізотропією агрегатів. Дійсно, для ламел, що складаються з стержнеподібних молекул ПАР, які орієнтовані перпендикулярно до ламели, очікується позитивний знак анізотропії двопроменезаломлення, в той час як ансамбль паралельних ламел з ізотропного матеріалу і розміщених в ізотропному розчині продукує негативну анізотропію двопроменезаломлення [20]. Взаємну дію між позитивним і негативним вкладами від молекулярної анізотропії та двопроменезаломленням форми було помічено для різноманітних ПАР речовин, які утворюють ламелярну L<sub>α</sub> фазу [21]: для деякого значення концентрації розчину в неорієнтованих зразках з'являються рівномірно темні і трохи забарвлені (фактично сині у більшості експериментів) ділянки, причому при більш низьких концентраціях розчину спостерігаються звичайні яскраві кольори сильно двопроменезаломлюючого матеріалу. Як показано в роботі [19], що аномальне двопроменезаломлення розбавлених ліотропних смектиків може бути просто обумовленим зникненням двопроменезаломлення при деякій специфічній концентрації, при якій

негативна анізотропія двопроменезаломлення форми ансамблю паралельних ламел точно відповідає двопроменезаломленню окремих ламел. Повна відповідність відбувається тільки для певної довжини хвилі, яка залежить від складу.

В випадку хромонічних ліотропних рідких кристалів маємо повністю протилежну ситуацію: плоскі молекули пакуються в стержні і утворюють негативну оптичну анізотропію, що і відображають наші експериментальні результати. Двопроменезаломлення форми від довгих стержнів з ізотропного матеріалу і розміщених в розчиннику продукувало б двопроменезаломлення [20]. Зміна знаку анізотропії позитивне двопроменезаломлення не спостерігається для досліджуваних матеріалів з чого і випливає, що молекулярна анізотропія вносить основний вклад у двопроменезаломлення досліджуваних матеріалів.

#### 2.3 Вимірювання параметру порядку

Відомо, що анізотропія поглинання (лінійний дихроїзм) може бути використано для визначення скалярного параметру порядку нематика S (див. напр. [21])

$$S = \frac{2(gN-1)}{(gN+2)(3\cos^2\beta - 1)}$$
 (2)

де  $N = k_{\rm II}/k_{\perp}$  "параметр дихроїзму",  $\beta$  кут між віссю симетрії молекули і дипольним моментом переходу, що відповідає за поглинання, g "поправочний" коефіцієнт що визначається анізотропією коефіцієнта заломлення і ефектами ближнього поля (екситонами). Аналіз, що базується на формалізмі функції Гріна [115] дає, що S можна визначити з інтегральних моментів поглинання  $M_{\rm II(\perp)}$  точніше, з параметру дихроїзму для вибраної довжини хвилі. Тому для формули (2)  $N = N_M = M_{\rm II}/M_{\perp}$ , де

99

$$M_{\mathrm{II}(\perp)} = \int \mathrm{Im} \left( \varepsilon_{\mathrm{II}(\perp)} \right) d\omega = 2 \int n_{\mathrm{II}(\perp)} k_{\mathrm{II}(\perp)} d\omega$$

інтегрування проводиться по всій області смуги поглинання, а g також замінюється на  $g \rightarrow g_M$ . "Поправочний" коефіцієнт для обох наближень визначається відношенням  $g = g_M n_{\odot}/n_{\perp}$ . Оптичні властивості хромонематиків значно відрізняються від термотропних нематиків, оскільки ближній порядок в хромонематику визначається орієнтацією "колонок" і двозаломлення хроменематика, як правило менше. В результаті, інтегральні моменти поглинання  $M_{II(\perp)}$  в хромонематику, можуть бути визначені через власні інтегральні моменти поглинання  $M_{II(\perp)}^{C}$  колонок орієнтованих паралельно (перпендикулярно) до директора:

$$M_{\rm II} = \frac{C_c}{3} \left[ (2S+1)M_{\rm II}^{c} + 2(1-S)M_{\perp}^{c} \right]$$
  
$$M_{\perp} = \frac{C_c}{3} \left[ (2+S)M_{\perp}^{c} + (1-S)M_{\rm II}^{c} \right]$$
(3)

де  $C_c$  це концентрація колонок.  $M_c = 0$  якщо диполь моменту переходу лежить нормально до осі, тобто  $M_{\Box}^c = 0$  і (3) перетворюється в

$$S = \frac{1 - N_M}{1 + N_M / 2}$$
(4)

Ми порівняли підрахунки параметру порядку відповідно до виразу (4) з використанням інтегрального параметру дихроїзму  $N_M$  з данними параметру дихроїзму N визначеними для різних довжин хвиль. Виявилось, що значення S визначені на довжинах хвиль в діапазоні від 600 до 700 нм відрізняються менше ніж на 1% від значень S визначених за допомогою  $N_M$ . Як правило, із збільшенням дожини хвилі величина S зменшується.



**Рисунок 1.12.** *Температурна залежність параметру порядку на довжині хвилі λ=633нм та λ=546нм для c=4.5% м.ч. Blue 27 в воді.* 

Довжина хвилі 633nm належить до області де виміряні значення параметра порядку не залежать від довжини хвилі при якій проводяться вимірювання.  $\lambda$ =546 nm відповідає максимуму пропускання, що покращує умови для визначення  $\Delta n$ , але погіршує їх для параметру порядку. Проведені вимірювання ∆n та S для двох довжин хвиль і знайшли, що значення S для 546 нм (чорні точки на Рис. 1.12) менші відновідного занчення для 633nm (Рис.1.12). Згідно теорії Mayer-Saupe значення параметру порядку становить S<sub>c</sub> 0.44 [116] і узгоджується з експериментальними значеннями для термотропних нематиків. Наші дослідження показують S<sub>c</sub> = 0.64, що набагато вище чим передбачає теорія Mayer-Saupe але значно менше ніж передбачає теорія Onsager для довгих стержнів (S<sub>c</sub>=0.84) [117]. Спостерігається сильна температурна залежність параметру порядку визначеного для Blue 27, в той час як теорія Onsager передбачає незалежність параметру порядку від температури. Деякі зміни теорії Onsager описані в літературі, які описують взаємодію між стержнями [118], стержнями різного розміру [119], агрегатів різної форми [120] та стержне-пластинчатих сумішей [121], але їх основний результат не сильно

відрізняється від початкової моделі Onsager. Наші дослідження показують, що властивості параметру порядку в хромонематиках не можуть бути задовільно описані чи теорією Onsager чи Mayer-Saupe.

Виявлено, що параметр порядку є дуже високим, в межах від 0,76 у 4 ваг.% розчині до 0,97 у 29 ваг.% розчині.

# 2.4 Оптична характеризація тонких твердих ЛХРК плівок (дисперсія подвійного променезаломлення, анізотропії поглинання світла і скалярного параметру порядку)

2.4.1. Визначення Пропускання

 $T_{\parallel}$  = пропускання при якому лінійно поляризоване світло (вектор електричного поля) паралельне до вісі пропускання поляризатора

 $T_{\perp}$  = пропускання при якому лінійно поляризоване світло (вектор електричного поля) перпендикулярне до вісі пропускання поляризатора

Контраст (співвідношення екстинції) поляризаторів визначено як  $T_{\perp}/T_{\perp}$ 

Для окремого поляризатора. Пропускання променя неполяризованого світла визначається як  $T = \frac{1}{2} (T_{\parallel} + T_{\perp})$ 

Ефективність поляризації визначається формулою  $P_{eff} = \frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}$ 

2.4.2. Визначення Двопроменезаломлення

Ми визначили двопроменезаломлення вимірюючи фазову затримку між звичайною та незвичайною хвилею

$$\cos\Delta\varphi = \frac{4T_{45} - (T_{\parallel} + T_{\perp})}{2\sqrt{T_{\parallel}T_{\perp}}}; \quad \Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta nd;$$

Індекси ||, ⊥, 45 відповідають куту між поляризатором та директором нематика (оптичною віссю твердих плівок)

2.4.3 визначення Параметра порядку.

$$S = \frac{2(gN-1)}{(gN+2)(3\cos^2\beta - 1)};$$

де  $N = \frac{T_{\parallel}}{T_{\perp}}$  співвідношення дихроїзму,  $\beta$  кут між віссю симетрії молекул

та дипольним моментом переходу, що відповідає за поглинання, та g корекційний коефіцієнт, що визначається анізотропією коефіцієнта заломлення та ефектами локального поля (екстинції).

## 2.5 Процедура виготовлення тонких плівок методом пошарової альтернативної адсорбції

Скляна підкладка очищена у спеціальному розчині за допомогою ультразвукової ванни і промита в дистильованій воді поміщалася в ванну з водно-ізопропаноловим розчином КОН 5% для травлення і модифікації поверхні. Після години обробки підкладка промивалася дистильованою водою і висушувалась. Як відомо, така процедура робить поверхню скла негативно зарядженою. Оскільки іонні частини молекул що формують агрегати також негативно заряджені вони не можуть адсорбуватись на поверхню заряджену негативно. Щоб змінити знак заряду поверхні ми помістили підкладку в водний розчин поліїону PDDA. Так як основа полімеру має позитивний заряд у водному розчині, то він адсорбується завдяки електростатичній взаємодії на негативно заряджену скляну підкладку, поверхня підкладки після промивання у воді висихання дистильованій i покривається моношаром позитивно зарядженого полімеру PDDA. Направленим нанесенням хромонематичного розчину на таку підкладку ми формуємо нематичний шар з напрямом директора напряму нанесення.. Після промивання і висушування ми паралельно отримуємо орієнтований моношар ЛХРК агрегатів на поверхні. Хромонічний матеріал електростатично адсорбований на поверхню не може бути змитий, як і шар полііону PDDA. Почергове нанесення полііону PDDA після нанесення моно шару хромоніку дозволяє отримати тверду анізотропну хромонічну плівку з структурою, яка схематично показана на рис 1.13.



**Рисунок. 1.13.** Структура хромонічної (Blue 27) плівки, отриманої методикою пошарового нанесення

#### 2.5.1. Метод направленого нанесення

На скляну підкладку вимиту і очищену, як описувалось раніше, наноситься шар хромонематику направленим змазуванням, як показано на рис. 1.14. Після висихання плівка проявляє в поляризаційному мікроскопі текстуру, яка свідчить що директор вцілому орієнтований в напрямку нанесення, хоча текстура «тигрових смуг» свідчить про наявність численних лінійних дефектів. Використовуючи значення коефіцієнту поглинання для одного моно шару товщиною 2 нм, ми оцінили товщину плівки отриманої методом направленого нанесення, вона становить 850 нм.



Рисунок. 1.14. Методика прямого нанесення.

#### 2.6. Методика визначення оптичних характеристик

Вlue 27 являє собою світло поглинаючий матеріал. Інтенсивність пропускання для поглинаючої кристалічної пластинки з оптичною віссю орієнтованою під деяким кутом до двох паралельних поляризаторів описується

$$T = (T_{\parallel} \cos^4 \alpha + T_{\perp} \sin^4 \alpha + \frac{\sqrt{T_{\parallel} T_{\perp}}}{2} \cos \Delta \varphi \sin^2 2\alpha)$$
(1)

де  $\Delta \varphi = 2\pi \Delta n d / \lambda$  (як у випадку прозорих матеріалів),  $T_{\parallel} = \exp(2\pi \Delta n d / \lambda)$  та  $T_{\perp} = \exp(-4\pi k d / \lambda)$  - пропускання при  $\alpha = 0$  and 90°, відповідно. Використовуючи спектри пропускання  $T_{\parallel}(\lambda)$  та  $T_{\parallel}(\lambda)$  ми визначаємо коефіцієнти поглинання  $k_{\parallel}$  та  $k_{\perp}$  для світла з поляризацією паралельною та перпендикулярною по відношенню до напряму директрора, відповідно. Для визначення  $\Delta \varphi$  та  $\Delta n$  необхідне додаткове вимірювання для кута, що лежить між 0 та 90°. Як видно з рівняння 1, найбільш точно визначається для  $\alpha = 45^{\circ}$ . Таким чином визначається  $\Delta \varphi$  та  $\Delta n$  через додаткове вимірювання пропускання  $T_{45}$  при  $\alpha = 45^{\circ}$  з використанням формули

$$\cos\Delta\varphi = \frac{4T_{45} - (T_{\parallel} + T_{\perp})}{2\sqrt{T_{\parallel}T_{\perp}}}$$
(2)

Ці два рівняння дозволяють одночасно визначити двопроменезаломлення, поглинання та анізотропію поглинання. (Відмітимо, що рівняння 2 дозволяє визначити фазову затримку з невизначеністю 2m, де m – ціле число)



| #        | d     | T.         | Т.      | Т       | S       |
|----------|-------|------------|---------|---------|---------|
| layers   | ,nm   | <b>I</b> ∥ | I⊥      | 1 total | 3       |
| 10       | 20    | 0,97245    | 0,87071 | 0,92158 | 0,72506 |
| 20       | 40    | 0,90733    | 0,69306 | 0,8002  | 0,64871 |
| 30       | 60    | 0,92298    | 0,6579  | 0,79044 | 0,73795 |
| 40       | 80    | 0,90366    | 0,65365 | 0,77866 | 0,68066 |
| 50       | 100   | 0,80713    | 0,49793 | 0,65253 | 0,60046 |
| 60       | 120   | 0,83994    | 0,53336 | 0,68665 | 0,63372 |
| 100      | 200   | 0.72942    | 0.32913 | 0,52927 | 0,52297 |
| 170      | 340   | 0.39106    | 0.03104 | 0,21105 | 0,63479 |
| DD       | 850   | 0,65073    | 0,00164 | 0,32618 | 0,90275 |
| 4.5% Sol | 15000 | 0,8372     | 0,50159 | 0,65561 | 0,77    |

Таблиця 1. Оптичні параметри плівок при 633nm

DD – direct deposition (метод направленого нанесення)

|                 | $\sim$ ·             |           | •          | •         |                  |
|-----------------|----------------------|-----------|------------|-----------|------------------|
|                 | ()<br><b>ПТИЦЦ</b> 1 | параметри | TITIDOV D  | Marchmymi | поглицация       |
| 1 a O M H L A L | OILINAIII            | napamerph | IIJIIDUK D |           | 1101 JIMITAIIIIA |
|                 |                      | 1 1       |            | 2         |                  |
|                 |                      |           |            |           |                  |

| #layers  | d,nm  | $\mathbf{T}_{\parallel}$ | <b>T</b> ⊥ | Ttotal  | S       |
|----------|-------|--------------------------|------------|---------|---------|
| 10       | 20    | 0,96697                  | 0,82653    | 0,89675 | 0,75699 |
| 20       | 40    | 0,89204                  | 0,64983    | 0,77094 | 0,64895 |
| 30       | 60    | 0,91044                  | 0,61284    | 0,76164 | 0,73769 |
| 40       | 80    | 0,88832                  | 0,60872    | 0,74852 | 0,68027 |
| 50       | 100   | 0,78692                  | 0,43755    | 0,61223 | 0,62019 |
| 60       | 120   | 0,81937                  | 0,49665    | 0,65801 | 0,6244  |
| 100      | 200   | 0.70787                  | 0.28851    | 0,49819 | 0,47844 |
| 170      | 340   | 0.37779                  | 0.03143    | 0,20461 | 0,58493 |
| DD       | 850   | 0,64435                  | 0,00477    | 0,32456 | 0,88155 |
| 4.5% Sol | 15000 | 0,82421                  | 0,48953    | 0,63752 | 0,77    |

DD – direct deposition (метод направленого нанесення)

#### 2.2 СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ РОЗЧИНІВ 5CB-D4

Встановлення природи супрамолекулярної агрегації барвників в рідкому кристалі (РК) викликає неабияку зацікавленість багатьох вчених до цієї проблеми [122–125]. Подібна агрегація молекул барвників приводить до появи анізотропії фізичних властивостей наноструктур з можливим утворенням РК фази (ліотропні хромонічні рідкі кристали - ЛХРК) [122,125-129], так і виникнення сильних нелінійно оптичних ефектів в термотропних РК [130-132]. Відомо, що агрегація молекул має багато можливих геометрій агрегації, де молекулярні площини приймають різні орієнтації щодо осей агрегатів званих *H*-агрегатах [122,123]. У так молекулярні площини майже перпендикулярні осі стовпця агрегата, тобто молекули укладені одна на одну, тоді як у *J*-агрегації молекули значно зміщуються одна від одної і таким чином їх площини сильно нахилені до осі агрегату. Два типи агрегації помітно відрізняються за своїми спектроскопічними властивостями [133,134], оскільки молекулярна взаємодія всередині агрегатів змінює властивості поглинання системи порівняно з не агрегованими окремими молекулами. В цьому розділі досліджуються спектроскопічні властивості рідкокристалічних суспензій «гість-господар» на основі термотропних рідких кристалів 5CB (4-Cyano-4'pentylbiphenyl) з домішками барвників D4(1,4 - di(p - aminotoluene) - 9,10 anthraquinone). Метою даної роботи було встановлення природи супрамолекулярної агрегації легуючих молекул барвника D4 в термотропному рідкому кристалі 5СВ.

#### 2.2.1 Приготування сумішей 5*СВ* – *D*4

5СВ є одним з найбільш вивчених рідкокристалічних матеріалів [135]. РК має просту молекулярну структуру (рис.2.1а), хімічну стабільність, високу діелектричну та оптичну анізотропію, слабке поглинання у видимому спектрі електромагнітних хвиль з нематичною фазою при кімнатній температурі. Наведені властивості РК дозволяють успішно використовувати цю сполуку для
дослідження супрамолекулярної агрегації барвників.



Рисунок 2.1. Хімічна формула рідкого кристала 5CB (а) та барвника D4 (b).

Барвник D4 (Solvent Green 3) є похідним від антрахінону (рис.2.1b). Це чорно-синього кольору порошок , добре розчиняється в органічних розчинниках таких як хлороформ, бензол, ксилол, толуол, ДМФ, нерозчинний у воді. Після розведення має синьо-зелений колір. Використовується як барвник для додавання зелених фарб до косметики та ліків, полістеролу, АБС смол, твердого полівінілхлориду та ін.. Додавання барвника D4 може приводити до самоорганізації молекул в надмолекулярні агрегати, які в свою чергу спричиняють появу сильних нелінійно оптичних орієнтаційних ефектів в РК [130,131].

Суміш 5CB - D4 виготовлялася шляхом додавання певної кількості порошку барвника D4 до чистого рідкого кристалу 5CB. Для зважування компонентів суміші використовувалися ваги Denver Instruments APX-60 з похибкою вимірювання 0.1 мг. Однорідне розчинення барвника в рідкому кристалі досягалося нагріванням розчину в пічці до температури T = 50 °C протягом 24 годин. Встановлення вагової, об'ємної та молярної концентрації компонент в розчині відбувалося згідно формул:

$$C_{\text{mac.}}(D4) = C_{\text{mac.чactka.}}(D4) \times \rho_{\text{розчину}}, \quad (1)$$

$$C_{\text{mac.чactka}}(D4) = \frac{m_{\text{порошку}}(D4)}{m(\text{розчину})} 100\%, \quad (2)$$

$$C_{\text{об'} \in \text{мна чactka}}(D4) = \frac{V_{\text{порошку}}(D4)}{V(\text{розчину})} = \frac{C_{\text{mac.чactka}}(D4) \times \rho_{\text{розчину}}}{\rho_{D4}} 100\%, \quad (3)$$

$$C_{\text{молярна}}(D4) = \frac{n_{D4}}{V(\text{розчину})} = \frac{C_{\text{мас.частка}}(D4) \times \rho_{\text{розчину}}}{M_{D4}}$$
(4)

де  $C_{\text{мас.}}(D4)$  – масова концентрація компоненти в розчині ( $\Gamma/_{CM}^{3}$ ),  $C_{\text{мас.частка}}(D4)$  – масова частка компоненти в розчині (мас.%),  $C_{\text{об'} \in \text{мна частка}}(D4)$ – об'ємна частка компоненти в розчині (об.%),  $C_{\text{молярна}}(D4)$  – молярна концентрація компоненти в розчині ( $^{\text{МОЛЬ}}/_{\Lambda}$ ),  $\rho_{\text{розчину}}$  – густина розчину  $\rho_{\text{розчину}} \sim 1$  ( $\Gamma/_{CM}^{3}$ ),  $\rho_{D4}$  – густина порошку D4  $\rho_{D4} = 0.45$  ( $\Gamma/_{CM}^{3}$ ),  $m_{\text{порошку}}(D4)$  – маса порошку D4 ( $\Gamma$ ), m(розчину) - маса розчину 6*CHBT* – D4 ( $\Gamma$ ),  $V_{\text{порошку}}(D4)$  – об'єм порошку D4 ( $CM^{3}$ ), V(розчину) - об'єм розчину ( $CM^{3}$ ),  $M_{D4}$  – молярна маса молекул D4  $M_{D4} = 418.5$  ( $\Gamma/_{MOЛЬ}$ ),  $n_{D4}$  – кількість речовини D4 в розчині (моль).

Експериментальний масив точок з різними концентраціями барвника в розчині наведений в табл.2.1.

**Таблиця 2.1.** Масив точок з різними концентраціями барвника *D*4 в розчині 5*CB* – *D*4.

| N⁰ | С <sub>мас.частка</sub> ( <i>D</i> 4), мас. % | $C_{\text{об}' \epsilon \text{мна частка}}(D4), \text{об.} \%$ | $C_{\text{молярна}}(D4), \frac{MOЛЬ}{Л}$ |
|----|---|--|--|
| 1  | 0.02  | 0.04   | $4.78 \times 10^{-4}$                    |
| 2  | 0.06  | 0.13   | $1.43 \times 10^{-3}$                    |
| 3  | 0.11  | 0.24   | $2.63 \times 10^{-3}$                    |
| 4  | 0.51  | 1.13   | $1.22 \times 10^{-2}$                    |
| 5  | 0.60  | 1.33   | $1.43 \times 10^{-2}$                    |
| 6  | 0.69  | 1.53   | $1.65 \times 10^{-2}$                    |
| 7  | 0.78  | 1.73   | $1.86 \times 10^{-2}$                    |
| 8  | 0.89  | 1.98   | $2.13 \times 10^{-2}$                    |
| 9  | 1.04  | 2.31   | $2.49 \times 10^{-2}$                    |
| 10 | 1.53  | 3.40   | $3.66 \times 10^{-2}$                    |
| 11 | 2.05  | 4.56   | $4.90 \times 10^{-2}$                    |

| 12 | 2.53 | 5.62 | $6.05 \times 10^{-2}$ |
|----|------|------|-----------------------|
| 13 | 3.01 | 6.69 | $7.20 \times 10^{-2}$ |

## 2.2.2 Приготування рідкокристалічних зразків

Рідкокристалічні зразки виготовлялися формуванням «сендвіч комірок» з двох скляних підкладок. Однорідна орієнтація нематичної фази досягалася натертими поліамідними плівками. Для покращення адгезії та досягнення однорідності при нанесенні поліамідної плівки, підкладки проходили спеціальну процедуру приготування. Скло з прозорим покриттям оксиду індію олова промивалося в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин в розчині ізопропілового спирту та деіонізованої води, продувалося азотом та відпалювалося при температурі 300°С протягом 3 годин. Орієнтуючий шар РК задавався нанесенням поліаміду «Compton 1мас.%» у диметилформаміді (ДМФ) методом центрифугування протягом 3 секунд. В подальшому підкладки з шаром поліаміду прогрівалися впродовж 1.5 години за температури 230°С до повного видалення розчинника. Наступне охолодження до кімнатної температури та натирання підкладок відбувалося за стандартною методикою. Рідкокристалічна комірка збиралась з двох підкладок із антипаралельним натирання. Відстань між підкладками контролювалась напрямком за допомогою скляних сферичних кульок. Товщина рідкокристалічного шару становила 22 мкм. Комірки заповнювалися розчинами 5*CB* – *D*4 у всьому діапазоні концентрацій барвника D4 (табл.1) в ізотропній фазі за температури 50°С. Текстури комірок досліджувалися методом оптичної поляризаційної мікроскопії.

# 2.2.3 Текстури комірок 5CB – D4 в поляризаційному мікроскопі

Для дослідження оптичних текстур комірок з розчинами 5*CB* – *D*4 використовувався оптичний поляризаційний мікроскоп *Olympus BX53* із монохроматичною CCD (charge-coupled device) камерою. Камера з'єднувалась

із комп'ютером через швидкісний інтерфейс *FireWire 400 data link (IEEE 1394 interface)*, що дозволяло зберігати фото та відео зображення безпосередньо на комп'ютер. Керування температурою зразків досягалося за допомогою нагрівального каскаду *Instec HS-1*, який забезпечував температурну стабільність і точність до 0.1°C.

На рис.2.2а-b наведені планарні текстури комірок розчинів 5*CB* – *D*4 для двох молярних концентрацій барвника D4 в РК: 49 мМ та 60.5 мМ. Для більшої з цих концентрацій спостерігаються агрегати ниткоподібної форми, які переважно є орієнтованими вздовж директора РК. Середній розмір таких агрегатів порядку 5мм × 15мкм. Агрегація барвника D4 в рідкому кристалі 5*CB* спостерігається при молярній концентрації D4 більше 49 мМ. Подібні агрегати зникають з часом при переході РК суспензії в ізотропний стан.



**Рисунок 2.2.** Текстури комірок розчинів 5*CB* — *D*4 в поляризаційному оптичному мікроскопі при кімнатній температурі *T* = 23 °C з молярними концентраціями барвника D4 в *PK*: *a*) 49 мM; *b*) 60.5 мM.

#### 2.2.4 Спектральний аналіз розчинів 6СНВТ-D4

Всі зміни, які відбуваються у РК зразках під дією тих чи інших факторів, знаходять своє відображення у спектральних особливостях та динаміці їх змін. Для дослідження спектральних параметрів зразків використовувався оптоволоконний малогабаритний спектрофотометр FLAME-S-XR1-ES Ocean Optics (рис.2.3.) з розширеним спектральним діапазоном 190–1100 нм та

поліпшеною чутливістю. Даний прилад дозволяє досліджувати як статичні спектральні характеристики так і динаміку оптичних змін, що відбуваються в зразках з часом.



**Рисунок 2.3.** Загальний вигляд та схематичне зображення будови спектрофотометра FLAME-S-XR1-ES Ocean Optics

Спектрофотометричні дослідження зразків від температури проводилися за допомогою нагрівального каскаду *Instec HS-1* із забезпеченням температурної стабільності та водяного охолодження пічки з точністю до 0.1°С. Реєстрація спектральних характеристик зразків від температури проходила в діапазоні від 22 ÷ 50°С. Швидкість нагрівання та охолодження зразків 1°С/хв. Оптична густина визначалася із експериментально отриманих спектрів. Значення коефіцієнтів молярної екстинкції встановлювалися згідно закону Бугера — Ламберта — Бера [44]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \times d},$$

$$D = \varepsilon \times C_m \times d$$
(5)
(6)

*I* — інтенсивність світла, що пройшло через зразок (від.од.); *I*<sub>0</sub> — інтенсивність світла, що падає на зразок (від.од.); *α* — показник поглинання світла (СМ<sup>-1</sup>); *d* — товщина зразка (СМ); *D* — оптична густина зразка (від.од.); *C*<sub>m</sub> — молярна концентрація компоненти D4 ( $\frac{MOЛЬ}{\pi}$ ); *ε* — коефіцієнт молярної екстинкції (характеризує взаємодію молекули поглинаючої речовини із світлом певної довжини хвилі λ), ( $\frac{\pi}{MOЛЬ}$ ).

Нами досліджувалися спектри поглинання барвника D4 у нематичній і

ізотропній фазі 5CB з молярними концентраціями барвника 0.48мМ ÷ 72мМ. спектрів поглинання Вимірювання D4 відбувалося В залежності від температури розчину, часу реєстрації спектрів, концентрації барвника в РК. На рис.2.4а, б наведені спектри поглинання D4 від молярної концентрації барвника та часу реєстрації спектрів. Збільшення концентрації барвника в РК приводило до лінійного зростання оптичної густини на довжині хвилі  $\lambda_{\text{макс}} = 646$ нм згідно закону Бугера-Ламберта-Берра (рис.2.5). При молярній концентрації барвника більше 49мМ спостерігалася макроскопічна агрегація молекул барвника D4 у вигляді ниток (рис. 2.26) та часткове зменшення оптичного поглинання. Через місяць досліджень процес агрегації сповільнювався та виходив у своє стаціонарне положення. Середній розмір таких агрегатів був порядку 5мм × 15мкм. Для молярних концентрацій більше 49мМ нами спостерігалося незначне зростання оптичної густини на довжині хвилі  $\lambda = 720 \div 1000$ нм (рис. 2.4б). Цей процес зростання ми пов'язуємо з розсіянням світла на макроскопічних агрегатах.

Також ми досліджували кінетику коефіцієнту молярної екстинкції барвника D4 на довжині хвилі 646 нм для трьох молярних концентрацій  $49 \div 72$  мМ при кімнатній температурі T = 23 °C.



Рисунок 2.4. Оптична густина барвника D4 в діапазоні молярних концентрацій 0.48мM ÷ 72мM. Час реєстрації спектрів від моменту заповнення комірок РК розчинами: a) 10 хв.; b) 35 днів.

Встановлено, що коефіцієнт молярної екстинкції для гомогенного розчину з концентраціями барвника нижче 49мМ від часу реєстрації спектрів має сталу величину порядку  $4.5 \times 10^4 \, M^{-1} \, cm^{-1}$ . Натомість, для великих концентрацій барвника, що знаходяться в діапазоні макроскопічної агрегації (рис. 2.5) спостерігалося зменшення величини коефіцієнту екстинкції. На рис.6 наведені результати апроксимації експериментальних точок у вигляді штрих пунктирних ліній, де слабка зміна оптичної густини з лінійною залежністю проявляється при молярній концентрації барвника 49 мМ та помітна зміна оптичної густини, що має експоненційну залежність з характерними часами: t = 18000 хв та t = 2200 хв спостерігається для концентрацій 60.5 мМ, 72 мМ.



Рисунок 2.5. Оптична густина барвника D4 на довжині хвилі 646 нм в діапазоні молярних концентрацій 0.48мM ÷ 72мM.

Відомо, що спектри можуть демонструвати складну поведінку, яка виражена набором кількох піків поглинання з гауссовою формою, що між собою перекриваються. Форму кожного з гауссових піків можна виразити через уявну частину діелектричної проникності [6]:

$$Im \,\varepsilon(E) = \sum_{i} \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\Delta_i} \exp\left(-\frac{(E/\hbar c^{-E_i}/\hbar c)^2}{2{\Delta_i}^2}\right) \tag{7}$$

де  $E = v \hbar c$  – енергія (eB), v – хвильове число,  $\hbar \Box$  – постійна Дірака, с – швидкість світла,  $A_i$  – інтегральна інтенсивність,  $E_i$  – енергія, що відповідає максимуму та  $\Delta_i$  – півширина і-го піку відповідно. Неоднорідність розширення гауссових піків зазвичай пояснюється різним збудженням молекул які можуть перебувати в різних околицях, а їх розподіл енергій збудження має кінцеву ширину. На рис. 7а,6 продемонстрована деконволюція спектрів поглинання барвника D4 з молярною концентрацією в розчині 72 мМ при кімнатній температурі  $T = 23 \, ^{\circ}$ С. Час реєстрації спектрів від моменту заповнення комірок РК розчинами складав 10 хв та 35 днів відповідно. Спектр поглинання добре розкладається на 5-ть гауссових піків з характерними параметрами фітування кривої, де  $E_{cp}$  – максимальна енергія піка (eB),  $D_{макс}$  – максимальне значення оптичної густини піка (од.), FWHM — півширина піка (еВ),  $S_{\pi}$  – площа піка (од.). Кумулятивна функція дає хорошу відповідність експериментальним спектрам.



Рисунок 2.6. Кінетика коефіцієнту молярної екстинкції барвника D4 на довжині хвилі 646 нм для трьох молярних концентрацій: 49 мМ (квадрат), 60.5 мМ(коло), 72 мМ(шестикутник) при кімнатній температурі T = 23 °C.

Супрамолекулярна агрегація молекул барвника D4 повинна приводити до зміни деконволюційних спектральних характеристик, таких як зсув гауссових піків та звуження, розширення півширини. Після деконволюції спектрів D4 в діапазоні молярних концентрацій  $0.48 \text{ мM} \div 72 \text{ мM}$  при температурі T = 23 °C нами було проведено детальний аналіз кожного з цих гауссових піків (рис. 2.8). Для 1-го піку зростання концентрації барвника приводить до незначного зсуву максимальної енергії в довгохвильову область спектра та розширення півширини. 2, 3-ій піки мають подібні характеристики, що супроводжуються сильним зсувом максимальної енергії в короткохвильову область спектра та звуженням півширини в діапазоні концентрацій, для котрих характерна макроскопічна агрегація барвника у вигляді ниток. Для 4,5-го піків в області

концентрацій без макроагрегатів характерний слабкий зсув максимальної енергії в довгохвильову область спектра та розширення півширини. Натомість, в діапазоні концентрацій макроскопічної агрегації для цих піків відбувається сильний інверсний зсув максимальної енергії у короткохвильову область спектра.



**Рисунок 2.7**. Деконволюція спектрів барвника D4 з молярною концентрацією в розчині 72 мМ при температурі T = 23 °C. Час реєстрації спектрів від моменту заповнення комірок РК розчинами: а) 10 хв.; b) 35 днів.



Рисунок 2.8. Характеризація піків після деконволюції спектрів D4 для розчинів в діапазоні молярних концентрацій 0.48мМ ÷ 72мМ при температурі T = 23 °C. Час реєстрації спектру від моменту заповнення комірок РК розчинами 10 хвилин.



Рисунок 2.9. Залежність оптичної густини барвника D4 з молярною концентрацією 72мМ від температури 22 ÷ 50°С.

Також, нами були проведені спектроскопічні дослідження розчинів 5CB - D4 в залежності від температури для різних молярних концентрацій барвника в розчині(рис. 2.9). Характеризація піків після деконволюції спектрів D4 для розчину з молярною концентрацією барвника 72 мМ в діапазоні температур  $22 \div 50$  °C представлена на рис. 2.10. В нематичній фазі суспензій 5CB - D4 переважно для всіх піків проявляються процеси зсуву максимальної енергії в довгохвильову область спектра та розширення півширини. В області переходу нематик-ізотроп спостерігається аномальний зсув максимальної енергії в короткохвильову область спектра з подальшим виходом в ізотропній фазі на стаціонар. Максимальна енергія практично не змінюється із збільшенням температури.



Рисунок 2.10. Характеризація піків після деконволюції спектрів D4 для розчину з молярною концентрацією барвника 72мМ в діапазоні температур 22 ÷ 50 °С.

# 2. 3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР В СУМІШАХ АНТРАХІНОНУ SG3 3 НЕМАТИЧНИМИ РІДКИМИ КРИСТАЛАМИ 6СНВТ, 5СВ та **Е7**

# 2.3.1 Матеріали та їх властивості

Дослідження оптичних, електричних та структурних властивостей органічного барвника антрахінону (solvent green 3, SG3; див. рис. 3.1) проводиться не одне десятиліття [137-139].



Рисунок 3.1. Структурна формула молекули антрахінону SG3 [140] (a) та 3D зображення її кристалічної структури (б), отримане з ідентифікаційного файлу 4001652.cif відкритої кристалографічної бази даних COD [141] за допомогою програмного забезпечення Mercury 3.8 [142].

Рентгеноструктурний аналіз монокристалів антрахінону, одержаних вирощуванням з насиченого розчину в толуолі вперше було проведено Т. Saito із співавторами в роботі [138]. Описані в даній публікації монокристали мали голчатоподібну форму, а детальний аналіз дифракції рентгенівських променів кристалі. пакування молекул вказує на колончате В За даними кристалографічних баз, утворені структури належать до просторової групи Р1 21/С 1 за класифікацією Германа-Могена [140] та мають наступні параметри елементарної комірки: a=3.95Å; b=26.39 Å; c=19.93 Å; α=90°; β=95.3°; γ=90°.

На рис. 3.2 представлено відповідну рентгенівську дифрактограму

полікристалічного антрахинону. Більш детальна структурна інформація міститься в таблиці 3.1.

В нашій роботі методами порошкової рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіювання проведено дослідження кристалічних структур, що утворюються в сумішах антрахінону SG3 в різних нематичних рідких кристалах.



 $2\theta$ , degrees

**Рисунок 3.2.** Порошкова рентгенограма кристалічного антрахінону, одержаного з насиченого розчину толуолу [138].

| Таблиця 3.1. | Кристалографічні   | дані утворених  | кристалів   | антрахінону у |
|--------------|--------------------|-----------------|-------------|---------------|
|              | відповідності до р | сентгенограми н | а рис. 3.2. |               |

| -  |                 | _        |         |         |
|----|-----------------|----------|---------|---------|
| 2  | Кристалог       | Інтенс   | d       | d       |
| θ, | рафічні площини | ивність, | обчисл, | теорет, |
| 0  | hkl             | імп/с    | (Å)     | (Å)     |
| 5  | 011             | 5.4      | 15      | 15      |
| 6  | 020             | 145.3    | 13      | 13      |
| 8  | 002             | 4.4      | 11      | 9.      |
| 8  | 012             | 39.5     | 9.      | 9.      |
| 9  | 012             | 22.2     | 9.      | 9.      |
| 1  | 041             | 82.4     | 6.      | 6.      |
| 1  | 023             | 7.3      | 6.      | 5.      |
| 1  | 023             | 22.2     | 5.      | 5.      |
| 1  | 051             | 17.9     | 5.      | 5.      |
| 1  | 004             | 15.2     | 5.      | 4.      |
| 1  | 024             | 9.2      | 4.      | 4.      |
| 2  | 053             | 5.9      | 4.      | 4.      |
| 2  | 120             | 5.5      | 3.      | 3.      |
| 2  | 071             | 14.7     | 3.      | 3.      |

| 2 | -123 | 92.3 | 3. | 3. |
|---|------|------|----|----|
| 2 | -141 | 13.1 | 3. | 3. |
| 2 | -133 | 22.8 | 3. | 3. |
| 2 | -133 | 8.4  | 3. | 3. |
| 2 | 142  | 19.1 | 3. | 3. |
| 3 | 124  | 12.1 | 2. | 2. |
| 3 | 124  | 7.4  | 2. | 2. |

## 3.3.2 Приготування зразків для рентгенівських досліджень

На основі нематичних рідких кристалів 6СНВТ, 5СВ та Е7 були приготовлені розчини антрахінону SG3 фірми Sigma Aldrich з ваговими концентраціями барвника 1÷2 %.

Для ширококутового рентгенівського аналізу дані суміші в ізотропному стані (при t≥ 45°С для 6СНВТ і 5СВ та при t≥ 90°С для Е7) набирали в плоскі капіляри з орієнтуючими шарами товщиною ~ 20мкм. Після цього зразки охолоджувались до температури нематичного стану відповідних РК та залишались на 72÷120 годин, протягом яких відбувався ріст кристалічних структур голкоподібної форми. Зразки для рентгеноструктурного аналізу були відібрані та промиті слабо-полярним розчинником – гексаном. Достатню кількість матеріалу отримували, промиваючи вміст двох-трьох плоских капілярів фільтруючи його через паперовий фільтр. Після та чого досліджуваний матеріал у вигляді порошку збирали в круглу кювету діаметром 14 мм та висотою 0.5 мм, виготовлену з поліметилметакрилату, який дуже слабо розсіює рентгенівські промені і дає мінімальний фон при вимірюваннях.

Зразки для малокутового рентгенівського розсіювання одержували, натягуючи з ізотропного стану композити досліджуваних матеріалів в ліндеманівські капіляри діаметром 1 мм і товщиною стінок 0.01 мм. Одержували рівномірно заповнену частину капіляра довжиною близько 15 мм після чоготорці капіляра заклеювали епоксидним клеєм і зразок поміщався в нагрівну камеру мало кутового дифрактометра. Досліджуваний композит знову нагрівали до температури плавлення і витримували півгодини. В подальшому відбувалось охолодження розплаву до кімнатної температури, в ході якого

124

спостерігалася початкова стадія утворення нанокристалітів з молекул барвника.

# 3.3.3 Експериментальні методи – рентгенівська дифрактометрія та малокутове розсіювання рентгенівських променів

Дослідження молекулярної і кристалічної структури експериментальних зразків проводилось на порошковому рентгенівському дифрактометрі ARXD фірми PROTO з лінійним детектором DECTRIS® MYTHEN2 R 1D, що було придбано на кошти НФДУ в 2021 році про проєкту 2020.01/0144 «Гнучкі друковані сенсори вологості на основі ліотропних хромонічних рідких кристалів». Дифрактограми одержували в області широких кутів  $2\theta = 4 \div 36^{\circ}$ . Використовували СиКа випромінювання ( $\lambda = 1.54056$ Å), напруга на аноді трубки була U = 30 кВ, струм I = 20 мА, геометрія Брега-Брентано, режим сканування  $\theta/2\theta$ , крок вимірювання  $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$ . Для усереднення вимірювань по площі зразка застосовували режим обертання кювети навколо своєї осі із швидкістю n =2 об/сек. Управління дифрактометром та первинна обробка даних відбувалась за допомогою оригінального програмного забезпечення PROTO XRDWinPD. Для розрахунку кутових положень, параметрів дифракційних максимумів та фазового і структурного аналізу використовували програму PROTO PDAnalysis. При аналізі експериментальних рентгенограм проводили їх порівняння з даними, що відповідають ідентифікаційному файлу антрахінону 4001652.cif [141] відкритої кристалографічної бази даних СОД. Модельні 3D зображення кристалічних структур та структурне пакування молекул отримували за допомогою програмного забезпечення Mercury 3.8 [142].

Оцінку розмірів і форми нанокристалітів здійснювали з використанням малокутового рентгенівського розсіювання. Експериментальні вимірювання проводились на автоматичному дифрактометрі, зібраному на базі гоніометра AMUR-1 з щілинною колімаційною системою і сцинтиляційним детектором. Ми використовували монохроматизоване СиКα випромінювання рентгенівської трубки потужністю 1,2 кВт. Розмір штрихового фокуса становив 0.4 × 8 мм<sup>2</sup>,

відстань від трубки до зразка – 500 мм, від зразка до детектора – 350 мм. Інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання вимірювалась в геометрії на проходження, діапазон кутів  $2\theta = 0.10 \div 3.75^{\circ}$ , крок вимірювання  $\Delta 2\theta = 0.01^{\circ}$ , час набору імпульсів для кожної точки – 60 с. Первинну обробку експериментальних вимірювань, вирахування фонового розсіювання та введення колімаційних поправок робили з використанням програмного забезпечення ATSAS 3.0 [143]. Для оцінки розмірів і форми утворюваних в РКсуміші агрегатів молекул застосовували алгоритм Монте-Карло і програму McSAS 1.3.1 [144].

## 3.3.4 Дослідження порошкового матеріалу антрахінону SG3

При порівнянні кутових положень дифракційних максимумів на дифрактограмі досліджуваного порошку антрахінону відносно відповідних піків для еталонного зразку з кристалографічної бази даних спостерігається їх зміщення на ~ 0.15÷0.20°, що значно перевищує похибку вимірювань.

Це може бути пов'язано з недостатньою хімічною чистотою нашого матеріалу або з його підвищеною вологістю і наявністю молекул води в міжшаровому просторі. Внаслідок цього параметри кристалічної гратки у досліджуваному порошку антрахінону трохи збільшуються (положення дифракційних максимумів зміщені до менших кутів, див рис.3.3). Цим же та наявністю мікронапружень можна пояснити трохи більшу ширину дифракційних максимумів.



**Рисунок 3.3.** *Рентгенівські дифрактограми еталонного (синя лінія) та досліджуваного (червона лінія) порошку антрахінону.* 

# 3.3.5 Дослідження кристалічних структур антрахінону, отриманих в нематичних РК

Після розчинення досліджуваного порошку антрахінону в 6СНВТ через деякий час відбувається формування агрегатів молекул у вигляді голчатих структур. Як видно з наведеної дифрактограми, ці агрегати дають чіткі максимуми, що свідчить про виражену кристалічну структуру. Положення дифракційних максимумів і відповідно параметри кристалічної гратки тепер добре співпадають з еталонним зразком з кристалографічної бази даних (див. співвідношення інтенсивностей 3.5). Зауважимо, ЩО піків рис. V «перекристалізованому» зразку суттєво відрізняється від того, що було в нашому вихідному порошку антрахінону (і еталонному). Це пояснюється різною формою і огранкою кристалітів. В 6СНВТформуються дуже витягнуті голчаті мікрокристаліти, а в порошковому антрахіноні кристаліти були більш об'ємної форми. Тому при зйомці дифрактограм наших зразків інша кількість кристалографічних площин потрапляє у відбиваюче положення, що дає різні співвідношення інтенсивностей.



**Рисунок 3.4.** Рентгенівські дифрактограми еталонного порошку антрахінону (синя лінія) та кристалічних структур голкоподібної форми, утворених в 6СНВТ (червона лінія).

Після розчинення антрахінону в інших двох рідкокристалічних матеріалах (5CB та E7) через деякий час також відбувається формування подібних голчатих мікрокристалів антрахінону. Як видно, їх дифрактограми дуже подібні до отриманої для 6CHBT (див. рис 3.5). Наявність дифузного максимуму (20 ~ 19°) для зразка, одержаного з суміші E7 можна пояснити недостатньою «очищеністю» його від рідкокристалічної фази. Такі широкі максимуми характерні для нематичних фаз ціанобіфенілів і відповідають латеральним відстаням між молекулами ~ 4,5 Å.



**Рисунок 3.5.** *Рентгенівські дифрактограми кристалічних структур* антрахінону, отриманих в 5CB (червона лінія) та в E7 (синя лінія).

# 3.3.6. Дослідження пакування молекул антрахінону в кристалітах

Прості геометричні обчислення (див. рис 3.6) при аналізі пакуванні молекул досліджуваного матеріалу дають змогу визначити дві важливі відстані, які характеризують взаємне розташування сусідніх молекул антрахінону.



**Рисунок 3.6.** Фрагмент пакування молекул антрахінону в елементарній комірці та схематичне зображення відстаней d i l.

Міжплощинний період d характеризує відстань між молекулами в стеках:

Інша відстань І показує взаємне зміщення сусідніх молекул:

На рис. 3.7 більш наглядно представлено 3D зображення упаковки двох шарів молекул антрахінону. При цьому вісь *а* кристалічної структури є майже перпендикулярною до площини друкарського листа.



Рисунок 3.7. Фрагмент пакування молекул антрахінону, що відповідає подвійному шару молекул кристалу і, відповідно, зображення елементарної комірки.

# 3.3.7 Результати дослідження методом малокутового рентгенівського розсіювання

З метою оцінки форми і розмірів молекулярних агрегатів на початковій кристалітів ми досліджували стадії утворення зразки антрахінону в рідкокристалічній матриці 6CHBT (вагова концентрація 1%).  $\sim$ Експериментальне вимірювання інтенсивності рентгенівського розсіювання проводилось в діапазоні кутів 20 = 0.10 ÷ 3.75°, що дозволяло отримувати інформацію про розміри частинок від 1 нм до 50 нм. Підбір по моделях сферичних, core-shell і плоских дископодібних частинок погано узгоджується з експериментальною кривою розсіювання. Модель довгих ізотропних циліндрів дає значно кращі результати (див. рис 3.8).



**Рисунок 3.8.** Експериментальна інтенсивність малокутового рентгенівського розсіювання зразка 6СНВТ + 1% антрахінону і підбір по методу Монте-Карло для моделі довгих циліндричних частинок.

Найбільшу достовірність розрахунки дають для полідисперсних циліндричних частинок середньою довжиною L ~ 27 нм і радіусом R ~ 0.5 нм (див. рис 3.9).



**Рисунок 3.9.** Функція розподілу за розмірами радіусів і довжин циліндрів для зразка 6CHBT + 1% антрахінону, розраховані методом Монте-Карло.

# 2.4 ДОСЛІДЖЕННЯ АНТРАХІНОНУ (С<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) МЕТОДАМИ СКАНУВАЛЬНОЇ ТУНЕЛЬНОЇ (СТМ) ТА АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ (АСМ)

Використовуючи методи сканувальної зондової мікроскопії – ACM і СТМ, ми визначили розміри, структуру і механічні властивості ниток антрахінону (AX), вирощених в рідкокристалічних (PK) комірках. Однак для з'ясування характеру міжмолекулярної взаємодії AX і подальшого аналізу впливу PK у комірках в першу чергу було проведено структурні дослідження шарів чистого AX, осаджених на атомно-гладенькі підкладки.

Виконані АСМ-дослідження субмоношарових покриттів чистого АХ на підкладці слюди при різних поверхневих концентраціях дозволили з'ясувати динаміку утворення агрегатів АХ (рис. 4.1.). Спочатку спостерігається об'єднання молекул в окремі острівці висотою ~ 1.1 нм (рис. 4.1а). Як правило, вони мали асиметричну витягнуту форму з максимальним латеральним розміром < 50 нм. Разом із тим спостерігався ріст молекулярних ланцюгів висотою ~ 0.6 нм, вздовж яких утворення острівців було найбільш інтенсивним. Збільшення поверхневої концентрації призводило до злиття острівців у неперервні смуги, їх розширення і об'єднання у суцільну структуру типу «павутина» (рис. 4.16). На прикінцевому етапі формування суцільного покриття перший моношар товщиною ~ 1.1 нм виявлявся майже повністю заповненим (рис. 4.1в).



**Рисунок 4.1.** *АСМ* зображення шарів *АХ*, осаджених з водного розчину на поверхню слюди (зверху) та їхні Z-профілі (знизу) вздовж ліній, позначених на зображеннях.

Такий механізм росту вказує, що при адсорбції молекули на поверхні підкладки зберігають рухливість і під впливом притяжних сил міжмолекулярної взаємодії при зіткненні молекул утворюються острівці. Анізотропія цих сил пояснює витягнуту форму острівців і утворення молекулярних ланцюгів. Характерним є те, що лінії ланцюгів були викривлені і, зазвичай, їх напрямок був випадковим. Але іноді спостерігалась кореляція напрямків ланцюгів з рухом границі краплі розчину при висиханні.

При СТМ-дослідженнях чистого АХ на підкладці графіту в рідкісних випадках ми спостерігали прямі або ламані нитки АХ довжиною ~ 1 мкм і висотою в кілька нанометрів (рис. 4.2). Це відбувалось на тлі суцільного шару АХ, про що свідчать розмитість контурів атомних сходинок підкладинки та розрив шару вздовж нитки. Глибина розриву вказує, що товщина шару > 1 нм (рис. 4.2б). На жаль, нам не вдалось візуалізувати субмоношарові покриття, ймовірно тому, що вони є нестійкими в електричному полі СТМ-вістря.

Загалом, дані СТМ досліджень дозволяють зробити висновок про пошаровий ріст плівки АХ. Проте на даний момент неможливо чітко стверджувати, які саме фактори ініціюють механізм самозбирання молекул у нитки і задають напрями їх росту на поверхні графіту, оскільки об'ємна частка таких ниток мізерна у порівнянні з об'ємом осадженого АХ. Можна припустити, що нитки були сформовані ще до осадження, наприклад, на стінках кювети для зберігання розчину або у середовищі тетрадекану, яким вкривалася поверхня графіту для створення квазівакуумних умов.



Рисунок 4. 2. СТМ зображення шару АХ, осадженого з водного розчину на поверхню графіту (а) та його Z-профіль (б) вздовж лінії, позначеної на зображенні.

Вивчення ниток, вирощених в РК-комірках, ми розпочали з найбільш великих зразків, довжина яких сягала 1 см, а діаметр — > 1 мкм. Такі об'єкти було добре видно в оптичному мікроскопі і їх можна було перенести на чисту підкладку за допомогою лабораторного інструменту. Для відмивання від РК використовувався метанол або гексан. АСМ-зображення демонструє, шо такі об'єкти є джгутами, що складаються з ниток (або дрібніших джгутів) діаметром ~ 100 нм (рис. 4.3).



Рисунок 4. 3. АСМ зображення фрагменту джуту АХ мікронного діаметру, вирощеного в ЖК-комірці і перенесеного на поверхню скла: (a) – топографічне зображення; (б) – відповідна мапа сигналу розузгодження; (в, г) – Z-профілі топографічного зображення вздовж ліній, позначених на (a).

вивчення об'єктів субмікронної висоти ми провели АСМ Для вимірювання безпосередньо на стінці РК-комірки – поверхні ІТО після її розпакування. РК субстанція з поверхні видалялась змиттям краплями метанолу з подальшим осушенням за допомогою фільтрувального паперу. Ця процедура повторювалась багаторазово, але навіть після цього залишки РК, які скупчувались поблизу ниток, суттєво обмежували чутливість методу АСМ і тривалість вимірювань. За цією методикою було отримано зображення ниток висотою від 60 нм і довжиною до кількох десятків мікрон (рис. 4.4). За формою нитки можна умовно розділити на три групи. До першої з них відносяться нитки, прямолінійні на всій довжині (рис. 4а). До другої віднесені нитки, прямолінійність яких обмежена ділянками довжиною до 10-15 нм, які розділеними точками перегину (рис. 4.46,в). Характерно, що обидві групи ниток були вирощені в одній комірці і мали співмірну довжину і діаметр, наприклад представлені на рис. 4.4а і 4.4в. Ми вважаємо, що довжина прямолінійних ділянок відповідає розмірам РК доменів. Молекули РК співнаправлені в межах одного домену, але при переході в сусідній домен їх орієнтація змінюється. Таким чином, точка перегину нитки відповідає границі між доменами. Розміри доменів в різних точках комірки певно залежать від технологічних факторів, вплив яких виходить за рамки даного дослідження.

Для вивчення механічних властивостей ми спробували зігнути нитку, представлену на рис. 4.4в, за допомогою АСМ зонда. Для цього було виконане маніпуляційне сканування ділянки поверхні, на якій була розташована нижня частина нитки. Маніпулювання проведене в контактному режимі АСМ, в якому зонд постійно притиснутий до поверхні. Це забезпечує значно більшу силу взаємодії вістря зонда з об'єктами на поверхні підкладки у порівнянні з напівконтактним режимом, що використовувався для запису зображень. Маніпулювання було здійснене у межах растру, виділеного квадратом на рис. 4.4г, в результаті чого нитка піддалась впливу серії бокових поштовхів з боку АСМ зонду зліва-направо, починаючи з її нижнього кінця і закінчуючи точкою, що відповідає верхній строці растру. Результат згинання представлено на рис. 4.4г. Ми очікували рівномірне згинання нитки на певній ділянці, що цілком логічно при умові приблизно однакової механічної міцності по всій довжині. Виявилось, що нижній сегмент зберіг свою прямолінійність і був повернутий відносно інших сегментів як на «шарнірі» в точці перегину між нижнім і середнім сегментами. Це вказує, що механічна міцність ниток на вигин мінімальна в точках перегину. Крім того, напрям повернутого сегменту точно проходить повз верхній правий кут маніпуляційного скану, що вказує на непружність (пластичність) деформації.



Рисунок 4. 4. (а – в) – АСМ зображення різних ниток АХ, вирощених в одній ЖК-комірці і осаджених на одну із її стінок – поверхню ІТО. Числами при стрілочках вказані мінімальні і максимальні висоти ниток. (г) – повторне зображення нитки (в) після її цільової деформації за допомогою АСМ зонда. Смислове значення виділеної квадратної ділянки розкрите в основному тексті. Пунктирними лініями на зображеннях виділені прямолінійні ділянки ниток, які були змішені відносно ниток для зручності читання.

Повертаючись до класифікації ниток за формою, можна виділити групу, в якій нитки рівномірно вигнуті на частині довжини без різких перегинів. Це було характерно для найбільш довгих ниток з малим діаметром. Так, зігнута нитка на рис. 4.5 при своєму відносно невеликому діаметрі 80 – 140 нм мала рекордну довжину ~ 75 мкм. Ми вважаємо, що по суті такі нитки належать до першої групи, тобто вирощені у межах одного домену із співнаправлених РК і початково мали повністю прямолінійну форму. А отже, в них відсутні дефекти, що виникають на границі доменів. Зокрема, міцність на вигин у таких ниток має бути однаковою по всій довжині. Ось чому такі нитки згинаються рівномірно під дією зовнішніх сил, що виникають при підготовці до вимірювань, наприклад, при видаленні РК. Імовірно, що дана деформація є пружньою і зберігається завдяки фіксації нитки на поверхні підкладки. Так, нитка на рис. 4.5 пересікається з іншими нитками, які забезпечують її фіксацію та можуть перешкоджати поверненню до початкової прямолінійної форми.



Рисунок 4.5. АСМ зображення ниток АХ, вирощених в ЖК-комірці і перенесених на поверхню слюди. Справа приведено Z-профіль вздовж лінії, позначеної на зображенні.

Варто відзначити, що зображення на рис. 4.5 отримано при вимірюванні на атомно-гладенькій поверхні слюди, а не безпосередньо на поверхні розпакованої комірки РК. Для переносу ниток свіже сколота підкладинка легенько притискалась до поверхні Р комірки, а після роз'єднання поверхонь РК субстанція видалялась з поверхні слюди за допомогою гексану і фільтрувального паперу.

За використання даної методики вимірювань різко підвищувалась якість зображень завдяки атомній гладкості підкладинки слюди, практично повному видаленню з неї РК, і при цьому більшість ниток не зазнавали деформації.

Це дозволило дослідити навіть найменші нитки, мінімальний діаметр яких становив ~ 15 нм. Наприклад, представлена на рис.4.6 нитка зберегла прямолінійність і при цьому мала рекордно високе співвідношення довжини (~ 40 мкм) до середнього діаметру (~ 20 нм) – 2,000.



Рисунок 4.6. (a) – АСМ зображення нитки АХ, вирощеної в ЖК-комірці і перенесеної на поверхню слюди. (б) – її Z-профілі вздовж ліній, позначених на зображенні.

На прикладі цієї нитки АХ можна спостерігати квантування висоти і ширини. Так, в одній точці на ділянці «5–4» видно стрибкоподібне збільшення ширини, а на ділянках «4–3» і «1–2» висота збільшується рівно в два рази. Такий феномен можна якісно пояснити тим, що для зміни будь-якого з розмірів нитки має бути задіяна мінімально допустима кількість молекул АХ. Енергія, що вивільняється при цьому, необхідна для роз'єднання молекул РК. Але підтвердження даної гіпотези потребує подальших експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків.

АСМ-вимірювання, окрім випадку вивчення механічних властивостей нитки АХ і застосування контактного режиму, проводили також у

напівконтактному режимі (tapping-mode) з використанням ACM-зондів типу RTPESPA150 (Bruker, 6 N/m, 150 kHz). Для CTM-досліджень у якості атомногладкої підкладки використовували поверхню високоорієнтованого піролітичного графіту. Типові значення тунельного струму та напруги складали 0,037-0,085 нА та 0,3-1,0 В відповідно. Усі вимірювання були виконані на системах «Solver Pro M» (NT-MDT)

## Висновки до Розділу 2

Проведено вимірювання оптичної анізотропії  $\Delta n$  і її залежності від температури T, концентрації c, та довжини хвилі  $\lambda$  для орієнтовних зразків водних розчинів ЛХРК та відповідних твердих плівок. Ми визначили подвійне заломлення цих ЛХРК матеріалів у N та двофазних N-ізотропних областях і виявили, що воно є негативним і значно нижчим за абсолютним значенням порівняно з подвійним променезаломленням типових термотропних низькомолекулярних нематичних матеріалів.

Для поглинаючих світло барвників ми також виміряли анізотропію поглинання  $\Delta k(T,c,\lambda)$ . Дані з поглинання були використані для визначення скалярного параметра порядку ЛХРК і його залежності від температури. У поглинаючих матеріалах залежність подвійного променезаломлення від довжини хвилі є немонотонною через ефект аномальної дисперсії поблизу смуг поглинання. Нарешті, ми визначили скалярний параметр порядку N-фази та твердих плівок ЛХРК і виявили, що він є відносно високим, у діапазоні 0,72–0,79, що може описуватись загальною моделлю Онзагера.

Методом рентгенівського дифракційного аналізу встановлено деякі структурні параметри кристалітів, які утворюють молекули антрахінону в нематичних РК (6CHBT, 5CB та E7). Зокрема, що відстань між молекулами в стеках d = 3.421 Å, а взаємне зміщення сусідніх молекул 1 = 1.975 Å. Методом рентгенівського малокутового розсіювання проведено оцінку розмірів агрегатів молекул на початковій стадії утворення кристалітів. Найбільш імовірною є модель полідисперсних циліндричних частинок середньою довжиною L ~ 27 нм і радіусом R ~ 0.5 нм.

Таким чином, ми розробили способи конструювання ЛХРК зразків з наперед заданими і контрольованими властивостями та відповідною орієнтацією. Оскільки саме рідкокристалічна фаза є досконалим попередником твердих кристалічних оптичних плівок, можна вважати, що отримані тверді ЛХРК плівки демонгструють оптимальні оптичні параметри.

141

### РОЗДІЛ З

# ТРАНСПОРТ ЗАРЯДУ В ТВЕРДИХ ПЛІВКАХ ЛХРК. РОЗРОБКА ПРОТОТИПУ ГНУЧКИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ

# 3.1 Вологість - основні положення та параметри її визначення

Датчики вологості — незалежно від технології виготовлення — широко використовуються в промислових та побутових цілях як прилади або додаткове обладнання для забезпечення комфорту людини чи умов технологічного певного процесу. У зв'язку з різними умовами роботи датчиків вологи в різних сферах застосування, від використання всередині приміщень до використання на відкритому повітрі, були розроблені різні типи приладів для визначення вологості на основі різних принципів роботи та різноманітних гігроскопічних сенсорних матеріалів [145–150]. Серед різних термінів і одиниць оцінки вологості найбільш поширеними є абсолютна і відносна вологість. Вологість визначається як кількість водяної пари в атмосфері повітря або інших газів. Характеризація вологості відбувається різними способами, а відповідні одиниці вимірювання базуються на методиці оцінювання. Зазвичай використовуються такі поняття як «Відносна вологість (RH)», «Вологість в одиницях концентрації у мільйонних частках за вагою або об'ємом (PPM)» та «Точки Роси/Замерзання РТ», два останні поняття яких відносяться до «Абсолютної вологості (D/F)(AB)». Одиниці абсолютної вологості застосовують для оцінки первинних результатів вимірювання, оскільки можна безпосередньо виміряти значення вмісту водяної пари. Натомість, вимірювання відносної вологості має рацію у випадку вторинних результатів вимірювання, через те що визначення величини водяної пари є опосередкованим.

Абсолютна вологість (густина пари) це відношення маси водяної пари у повітрі до об'єму повітря, виражається в одиницях грам на кубічний метр або гран на кубічний фут (1 гран =  $1/_{7000}$  фунта lb) як:

$$AB = \frac{m_W}{v} \tag{1}$$

142

де AB - абсолютна вологість ( $\Gamma/M^3$  або гран/фут<sup>3</sup>),  $m_w$  - маса водяної пари (грам або гран) та  $\nu$  - об'єм повітря ( $M^3$  або фут<sup>3</sup>).

Відносна вологість (скорочено RH) характеризується як відношення кількості води, що міститься в повітрі до її максимального значення (насичення водою) рівня вологості, що може утримувати повітря при заданій температурі та тиску газу. RH є величиною, яка залежить від температури, через це має відносний характер вимірювання. Величина RH вказується у відсотках і визначається виразом:

$$RH\% = \frac{P_V}{P_S} \times 100 \tag{2}$$

де  $P_v$  – це фактичний парціальний тиск водяної пари в повітрі, а  $P_s$  – тиск насиченої водяної пари при певній температурі (обидва в барах або кПа).

Насиченість вологою визначається як відношення маси водяної пари до об'єму повітря:

$$SH = \frac{m_{WS}}{v} \tag{3}$$

де SH – насиченість вологою ( $\Gamma/M^3$ ),  $m_{WS}$  – маса водяної пари при насиченні ( $\Gamma$ ), v – об'єм повітря ( $M^3$ ). Насиченість вологою є функцією температури та характеризує максимальну кількість вологи (маси) в одиниці об'єму газу при даній температурі.

У відповідності до рівняння (3), відносну вологість можна представити в іншому вигляді, розраховуючи її як відношення абсолютної вологості до вологості насичення у відсотках наступним чином:

$$RH\% = \frac{AB}{SH} \times 100 \tag{4}$$

Вологість в одиницях концентрації у мільйонних частках за об'ємом  $(PPM_v)$  визначається як відношення об'єму водяної пари до об'єму сухого газу, та вологість в одиницях концентрації у мільйонних частках за вагою  $(PPM_w)$  одержується шляхом множення  $PPM_v$  на молярну масу води до молярної маси цього газу або повітря.  $PPM_v$  та  $PPM_w$  є одними з величин вимірювань абсолютної вологості.

Точка роси визначається як температура (вище 0 °С), при якій вміст водяної пари в газі починає конденсуватися в рідку воду, та точка замерзання — це температура (нижче 0 °С), при якій водяна пара в газі конденсується в лід. Параметри точок D/F є функціями тиску газу, які не залежать від температури та є одними з величин для визначення абсолютної вологості. Іншими словами, точка роси - це температура, при якій тиск насичення водяної пари дорівнює парціальному тиск водяної пари (в атмосфері повітря). Різниця між температурою навколишнього середовища та температурою точки роси є мірою відносної вологості навколишнього середовища [151, 152].

#### 3.2 Датчик вологості на ліотропних хромонічних рідких кристалах

Ми пропонуємо для виготовлення гнучкі датчики вологості, друкуючи їх на підкладки з електродами у вигляді тонких плівок ліотропних хромонових рідких кристалів. ЛХРК - це дисперсії дископодібних органічних молекул у воді, які утворюють щільно упаковані стовпчасті агрегати, пов'язані між собою слабкими гідрофобними взаємодіями та вирівняними паралельно один одному. Друковані та висушені плівки ЛХРК зберігають агрегований молекулярний упаковка та орієнтаційний порядок. Наша ідея полягає в тому, що цей широкий клас матеріалів ідеально підходить для застосувань електроніки, оскільки їх структура формується відносно слабкими нековалентними молекулярними взаємодіями. Якщо вони наносяться на гнучку підкладку, ці слабозв'язані агрегати можуть витримати деформацію підкладки, не втрачаючи орієнтованої стовпчастої структури. У той же час структура зі слабко взаємодіючими молекулами повинна демонструвати сильну реакцію на зміни навколишнього середовища, наприклад, на зміну вологості. Оцінюючи структурну реакцію плівок ЛХРК на зміни навколишнього середовища, наприклад, за допомогою вимірювань електричного струму, можна розробити різні пристрої зондування та особливо датчики вологості.

Ми працювали з забарвленим ЛХРК матеріалом Violet 20 (V20, Рис. 3.1а). Перед осадженням барвник розчиняли в дистильованій воді при нагріванні
приблизно до 40 ° С. Розчини витримували для стабілізації близько 24 годин у темряві. Кисень видаляли пропускаючи азот через розчини. Барвник демонструює нематичну N фазу при розчиненні у воді з концентрацією приблизно 7,4–8,0 мас.%. Коли V20 розчиняється у воді, іонна група NH4 + залишає молекулу, а іонні залишки самозбираються в агрегати, що призводить до великого перекриття молекулярних  $\pi$ - орбіталей та утворення сильно зв'язаних систем (Рис. 3.1в). Скляні підкладки з золотими грибінцевими електродами (довжина і ширина каналу були L = 15 мкм і W = 40 мм відповідно, Рис. 3.1г) промивали в ультразвуковій ванні з мильним миючим засобом, потім промивали в дистильованій воді і опускали у ванну з розчином для травлення скла (суміш 5% водного розчину, промивали під дистильованою водою і сушили.

Шар ЛХРК наносився на підкладку методом направленого зсуву. Після висихання текстура плівки, що спостерігалася в поляризаційному мікроскопі, вказує на те, що директор ЛХРК в середньому орієнтований уздовж напрямку зсуву (Рис. 3.1б). Загальна утворена мережа агрегатів добре з'єднана та орієнтована вздовж напрямку рідкокристалічного директора. Всі вимірювання проводилися в камері при кімнатній температурі та контрольованому рівні вологості.

Нами були використані дві методики вимірювання для дослідження таких параметрів датчика, як чутливість, реакція та час відновлення. У першому випадку, для ЛХРК характерні вимірювання прямого електричного струму при фіксованому рівні вологості. Після кожного вимірювання зразку давали релаксувати протягом 10 хв, а потім вимірювання проводили знову для іншого рівня вологості. Повний набір характерних реакцій як функції вологості представлений на Рисунку 3.2а) при напрузі зміщення постійного струму 2В. Ми спостерігали, що питомий опір зразка різко зменшувався зі збільшенням рівня вологості. Струм через зразок збільшився приблизно з 10 мкА до 50 мА. Спостережувана реакція струму досить висока порівняно з іншими зондуючими пристроями, що свідчить про існування стабільних каналів провідності у шарі ЛХРК, хоча відстань між електродами велика (15 мкм). Найімовірніше, на меншій відстані можна отримати підвищену чутливість до змін вологості.



Рисунок 3.1. а) Молекулярна структура ЛХРК; б) мікроскопічна текстура плівки V20, утвореної методом направленого зсуву, фото зроблено між двома схрещеними поляризаторами P і A з директором n, паралельним поляризатору P (ліва сторона) і під кутом 45° (права сторона); в) ілюстрація π-зв'язку у сполученому молекулярному агрегаті, міжмолекулярне перекриття таких зв'язків є джерелом властивостей провідності та напівпровідності; г) детальне креслення геометрії бічного зазору двох електродів.

Другий підхід полягає в застосуванні різних напруг зміщення постійного струму та швидку зміну концентрації водяної пари. Ми фіксували мінімальний та максимальний струм через шар ЛХРК як функцію часу. Зразок поміщали в камеру з фіксованою температурою (T = 22 C) і вологістю (RH = 45%).

Вологість повітря (RH = 95%) періодично нагніталася безпосередньо на чутливий елемент. Записані залежності представлені на Рис. 3.26). Наведені графіки показують, що електрична реакція виявляє посилений струм з пропусканням вологого повітря через зразок. Ці результати дозволяють отримати швидкість відгуку чутливого елемента ЛХРК, яка коливається від 50 мс для напруги зміщення від 5 В до 300 мс для Vbias = 0,2 В (Рис. 3.2 в, d). Для більш високої напруги зсуву для повного відновлення датчика потрібно більше часу, до 10 с (Vbias = 0,2 В). Знизивши напругу зміщення до 0,2 В, зразок демонструє час відновлення, який майже дорівнює часу відгуку (300 мс) та 100% зротність (Рис. 3.2 с).



Рисунок 3.2. Характеристика датчиків вологості. а) Струм як

функція різного рівня вологості (застосовується зміщення = 2 В, температура = 22 ° С). b) Швидкість реагування та час відновлення при імпульсному потоці вологого повітря (застосований зміщення = 5 В, температура = 22 ° С, зміна вологості від RH = 45% до RH = 95%). с) Динамічні реакції струму на зміни РЗ в дослідженні дихання (застосовується зміщення = 0,2 В, температура = 22 ° С). d) Швидкість відгуку як функція напруги зсуву (зміна вологості від RH = 45% до RH = 95%).

Точний інтервал між надійними вимірюваннями вологості залежить від багатьох факторів [153, 154], одним з яких є поляризація електричного просторового заряду. Дійсно, LCLC складаються з поліароматичних молекул з іонними групами на периферії. Заряджені периферії молекул відповідають за впорядковану морфологію. Однак роль заряджених кінців в електронних властивостях повністю не зрозуміла. Час повторення сенсорних елементів LCLC зазвичай знаходиться в діапазоні 5–10 с. Хоча цього достатньо для багатьох застосувань, він занадто довгий для інших застосувань, таких як датчики дихання [155, 156]. Рисунок 3.2(с) демонструє реакцію чутливого елемента на дихання людини. Для напруги зміщення 0,2 В зразок має час відновлення, який майже дорівнює часу відгуку. Крім того, він повністю оборотний. Хоча амплітуда електричного сигналу не повністю відповідає змінам вологості і далека від насичення, компроміс між товщиною виготовлених пристроїв і часом відгуку може вирішити цю проблему.

Як правило, вологість пари «вбиває» провідність чистих органічних плівок, а наявність полярних молекул води створює низку пасток для електричних зарядів, що призводить до зниження рухливості заряду і тим самим до зменшення струму. Однак для ЛХРК матеріалів молекули води відіграють дуже особливу і чітку роль у побудові фази ЛХРК. Молекули води забезпечують необхідний приріст енергії для молекул ЛХРК, що об'єднуються в 1D-архітектури з визначеною відстанню між молекулами, яка дорівнює

148



**Рисунок 3.3**. Рентгенограми твердої плівки ЛХРК для різної величини вологості. Дані зняті для RH: (a) 35%, (b) 55%, (c) 75%, and (d) 95%.

Ця відстань зберігається навіть тоді, коли зразок готують у вигляді сухої плівки на твердій поверхні. Кількість поглиненої води пропорційна відносної середовища. Вода змушує решітку вологості навколишнього зворотно розширюватися, особливо вздовж довгої осі агрегатів, і це призводить до помітних змін дифракційної картини рентгенівських променів, щільності та фізичних властивостей [157-159]. Результати інших експериментів 3 розсіювання рентгенівських променів висушеною плівкою ЛХРК представлені на Рис. 3.3. Рентгенограма твердої плівки ЛХРК має яскраво виражений пік, який приблизно відповідає відстанню ~3,7 Å між молекулами ЛХРК уздовж директора. При впливі вологи відстань *п*-л укладання твердих плівок

неухильно зменшується, Рис. 3.3а–3.3г]. Середнє значення варіюється від ~3,77 Å для RH = 35% до ~3,74 Å для RH = 95%. Різниця між міжмолекулярними відстанями для водного розчину V20 (~3,6 Å) [159] і для твердої плівки може бути викликана вараціями орієнтації в площині плівки, яка виникає після осадження плівки та під час висихання [160].

Ці спостереження повністю узгоджуються з тими, які викладені у роботі [161], де вивчався вплив водної вологи на супрамолекулярні нановолокна (активний резистивний сенсорний матеріал). Нановолокна були побудовані шляхом самоскладання донорних і акцепторних молекул (коронентетракарбоксилат і додецилметилвіологен відповідно), що беруть участь у взаємодії з перенесенням заряду. Під впливом вологи відстань  $\pi$ – $\pi$ перекривання між молекулами зменшувалася, що призвело до різкого збільшення провідності чутливих елементів. Така поведінка подібна до ЛХРК плівок.

Таким чином ми можемо характеризувати чутливі властивості твердих плівок ЛХРК, як функції вологи в навколишньому повітрі. Датчик вологості на основі ЛХРК демонструє високу чутливість, яка перевищує 5000% при 30% -80% відносної вологості, а також час реакції та відновлення в межах 1 мс. Запропонований спосіб приготування матеріалів з розчину відіграє у цій розробці особливу роль, оскільки він за своєю суттю дешевший, ніж вже існуючі.

## 3.3 Гнучкі підкладки, друк сенсорних елементів

У адитивному виробництві, також відомому як 3D-друк, об'єкти виготовляються пошарово на основі моделі автоматизованого проектування (CAD), що дозволяє швидко створювати складні геометрії. Крім того, такий друк не вимагає використання форм або штампів і не створює зайвих відходів, тим самим привертаючи увагу як виробників високотехнологічної продукції, так і наукових кіл. За останні роки було розроблено широкий спектр методологій 3D-друку, що робить його універсальним і легко адаптованим для

150

майбутнього виробництва [162]. Для виробництва м'яких матеріалів популярний 3D-друк на основі екструзії, що значною мірою пояснюється численними варіантами екструдованих матеріалів [163, 164].

Зокрема, полімерні матеріали інтенсивно використовуються в 3D-друці на основі екструзії, завдяки широким можливостям зшивання, напр. температурою [165], ультрафіолетовим світлом [166], з часом [167] або завдяки ультразвуковій обробці [168], а також можливість створювати складні функціональні системи. Широкий спектр систем, включаючи гідрогелі, колоїди та рідкі кристали, виявилися придатними матеріалами для 3D-друку на основі екструзії, та критично важливими для таких застосувань, як оптично чутливі пристрої [169], створення композитів зі складною ієрархічною структурою [170], біо-чорнила, здатні включати до свого складу живі клітини для тканинної інженерії [171] та призначені, зокрема, для доставки ліків [172]. Щоб фарби були придатними для 3D-друку на основі екструзії, вони повинні мати добре контрольовану реологію, бути розробленими для конкретних параметрів друку та для конкретного кінцевого застосування. Властивості матеріалу та його реакція на зусилля, накладені установкою та параметрами 3D-друку, визначать остаточну структуру та властивості чорнила. Було показано, що фарби, які мають неньютонівську поведінку, такі як кремнієві чорнила [173] та суспензії оксиду графену [174], як правило, бажані для 3D-друку. Графік плинності має бути достатньо високим, щоб екструдована нитка та кінцевий тривимірний об'єкт зберігали свою форму перед процесом зшивання [175]. Однак високі межі плинності можуть призвести до засмічення або потребувати високого тиску.

Серед різних фарб ліотропні рідкі кристали на основі хромонічних молекул можуть створювати колоїдні структури, які самозбираються в упорядковані системи з чітко визначеним кристалічним порядком [176]. Цей порядок сильно залежить від складу, що дає можливість вивчати фарби різних самоорганізованих структур включаючи біоміметичні композити [177, 178]. Точний контроль анізотропії є важливою вимогою для успішної роботи

ієрархічних матеріалів [179, 180], тому необхідна оптимізація процесу 3Dдруку до високого ступеня орієнтації та однорідності по всій нитці. Керування анізотропією на нанорозмірі дозволяє створювати ієрархічні матеріали з чітко визначеними анізотропними фізичними властивостями.

3D-друк хромонічних ліотропних рідких кристалів (загалом, як і всіх ліотропних рідкокристалічних середовищ) на основі екструзії є потужною технологією для виробництва ієрархічних матеріалів з чітко визначеною анізотропною структурою. Досягнення необхідних об'ємних властивостей 3D-друкованих об'єктів вимагає точного контролю наноструктури; проте досить високий ступінь анізотропії часто не досягається. У цьому дослідженні ми визначили параметр порядку екстрагованих твердих плівок хромонічного рідкого кристалу під час 3D-друку.

Хромонічні ліотропні рідкі кристали для 3D-друку були виготовлені за допомогою специфічних сумішей молекул барвника В27 (близько 10 ваг.%), води (клас milli-Q) та невеликої кількості (0,1 ваг.%) триблок-кополімеру полі(етиленоксид)-полі(пропіленоксид)-полі(етиленоксид). Отримана суміш інтенсивно перемішувалась при температурі 40 °С кілька хвилин та була залишена для врівноваження на 24 години у темряві. Згодом рідкі кристали завантажували в друкарські картриджі та центрифугували при 2500 об/хв протягом 10 хв, щоб видалити можливі бульбашки повітря. Комерційно доступні картриджі для 3D-друку використовувалися з циліндричними насадками діаметром 40 мкм і 260 мкм (SonoPlot, USA). Прилад Microplotter здатний наносити піколітри рідини на поверхню, щоб створити об'єкти шириною до 50 мікрометрів. Нанесення відбувається завдяки використанню новітньої форми викиду рідини на основі ультразвукової накачки. Матеріал яких наносить поміщається до дозуючої системи Microplotter. Головними компонентами системи є п'єзоелектричний елемент до якого жорстко прикріплена порожниста звужена скляна голка (дозатор), та система механічного мікро позиціонування, див. Рис. 3.4. Коли на п'єзоелектрик подається змінний струм, він вібрує. На певних резонансних частотах рідина

152

розпилюється з кінця голки. Поєднання механічного мікро позиціонування та п'єзоелектричного розпилювача матеріалу дає можливість наносити мікронні елементи на різні поверхні (скло, пластик, напівпровідник і т. д). Система має унікальну систему очищення, дозволяє швидко перемикатися між різними розчинами, мінімізуючи перехресне забруднення. Система мікроплотера також має унікальну можливість друку безперервних ліній. Це досягається тим, що створюється пляма на поверхні, але по закінченню її формування дозатор не дезактивується. Натомість дозатор рухається вздовж поверхні прямолінійно або по заданій траєкторії залишаючи плавну лінію. Лише коли лінія закінчена, дозатор дезактивується і відводиться від поверхні.



**Рисунок 3.4**. *а)* Схематичне зображення дозатора та системи ультразвукової накачки. б) Нанесення рідинного розчину (нанесення у вигляді точок).

Для нанесення хромонічні ліотропні рідкі кристали були утворені шляхом регулювання співвідношення між концентрацією матеріалу і розчинником. Підтримуються фарби (суспензії) з в'язкістю від 0 до 450 мПа·с. Для суспензій в основі яких лежать частинки, розміром останніх може варіюватися від нанометрів до 15 мкм. Типовий вигляд плівки для різних зразків показано на Рис. 3.5 а-г.



**Рисунок 3.5.** а) Фото провідних електродів 260 мкм б) Процес нанесення IPS електродів; в) Вигляд IPS електродів; г) Фото сенсорного елемента з нанесеним чутливим шаром ЛХРК. Лінійні розміри шару PK — 7 400 x 4 400мкм (7,4 x 4,4мм), лінійні розміри гребінки електродів — 7 000 x 150мкм, міжелектродна відстань — 450мкм, розміри області перекриття PK та електродів 6 500 x 4 400мкм (6,5 x 4,4мм).

Отримані дифракційні піки довели, що матеріали мають далекий орієнтаційний порядок. У нематичній фазі молекули барвника агрегують таким чином, зо заряджені кінці молекул звернені до зовнішнього водного середовища, а середній гідрофобний блок звернений до такого ж блоку сусідньої молекули. Циліндри самостійно збираються в нематичну орієнтовану фазу з середньою міжциліндричною відстанню 167,1 Å та щільною міжмолекулярною упаковкою з відстанню між молекулами 3,4 Å. У нематичній фазі орієнтовані рівновіддалені циліндри утворюють анізотропну картину розсіювання, перпендикулярну довгій осі циліндрів, тобто в напрямку орієнтації.

Було побудовано спеціальну експериментальну установку для вимірювання анізотропії оптичної поляризації світла на виході хромонічної плівки (Рис. 3.6).



**Рисунок 3.6.** Схема експериментальної установки для вимірювання анізотропії пропускання. Стрілками вказано орієнтації оптичних осей усіх елементів та поляризацію світла на всьому шляху лазерного променя.

Світло з лазера проходить через поляризатор і акусто-оптичний модулятор (AOM). АОМ керується генератором прямокутних імпульсів з частотою  $f_m$ , а його амплітуда фазової затримки  $\pm \lambda/4$ . У цьому режимі лінійно–поляризоване падаюче світло перетворюється у циркулярно поляризоване

світло. Під час одного керуючого півперіоду поляризація світла на виході змінюється з правосторонньої на лівосторонню. Після цього світло проходить через чвертьхвильову пластинку. Її оптична вісь встановлена паралельно до оптичної осі АОМ. В результаті на виході з пластинки світло стає позмінно лінійно поляризованим вздовж двох взаємно перпендикулярних напрямів — вертикального і горизонтального (ми позначили їх як p- і s-напрями). Цей цикл переключення поляризації повторюється з частотою  $f_m$ .

Далі промінь світла проходить через зразок, вісь якого встановлена під кутом  $\varphi$  відносно p-напряму, і другий поляризатор (аналізатор). Цей аналізатор служить компенсатором і спочатку знаходиться під кутом ±45° до p і s напрямів. Напрям поляризації компенсатора можна змінювати на кут  $\phi$ , необхідний щоб досягти повного затемнення фотопомножувача. Кут  $\phi$  потім перетворюється в електричний сигнал і подається до комп'ютеризованої системи збору даних.

Інтенсивність світла вимірюється за допомогою фотопомножувача. Якщо коефіцієнт пропускання світла різний для світла, поляризованого вздовж p і s напрямів, у зареєстрованому сигналі з'явиться компонента з частотою  $f_m$ . Цей сигнал з частотою  $f_m$  підсилюється селективним вольтметром, на який також подано опорний сигнал від того самого генератора, який керує АОМ. До виходу селективного вольтметра приєднано кроковий двигун, який повертає аналізатор–компенсатор. Аналізатор повертається, поки складова компонента із частотою  $f_m$  не зникне. При цьому кут  $\phi$  між напрямом p поляризації та віссю аналізатора визначається співвідношенням

$$\phi = \arctan \sqrt{\frac{T_s}{T_p}},\tag{1}$$

де  $T_p$  та  $T_s$  — коефіцієнти пропускання для світла поляризованого вздовж p та *s* напрямів відповідно. Таким чином, вимірюючи кут повороту  $\phi$  аналізатора можна отримати величину анізотропії оптичного поглинання. У випадку, коли величина анізотропії поляризації є дуже малою, встановлюємо аналізатор вздовж напряму p чи s поляризації. Повертаючи зразок на 360, сигнал на виході селективного вольтметра буде мати мінімальне і максимальне значення  $U_{\min}$  і  $U_{\max}$ .

Ми проводили вимірювання двозаломленнгя твердих плівок B27 нанесених методом друку з водного розчину для різних концентрацій барвника, різної швидкості нанесення та різної кількості нанесених шарів. На Рис. 3.7 наведені відповідні спектри поглинання та порахований параметер порядку плівок.



Рисунок 3.7. Спектри пропускання друкованих a)плівок для світла поляризованого вздовж та поперек напряму нанесення (штрих крива – Тл паралельно напрямку нанесення, пунктирна T⊥ пропускання крива пропускання перпендикулярно напрямку нанесення). б) Залежність дихроїчного пропускання як функція довжини хвилі та параметр порядку друкованих плівок ліотропного хромонічного рідкого кристалу (штрих крива – **D**<sub>II</sub> оптична густина паралельно напрямку нанесення, пунктирна крива –  $D_{\perp}$  оптична густина перпендикулярно напрямку нанесення, штрих пунктирна крива –  $D_r = D_{II}/D_{\perp}$  дироїчне відношення, суцільна крива –  $S=(D_{II}-D\perp)/(D_{II}+2D\perp)$ параметр порядку).

Параметр порядку в наших експериментах для різної кількості проходів істотно не змінюється. Середній кут орієнтації нематичного директору знаходиться в діапазоні ± 5° у всіх випадках, що відповідає орієнтації довгої осі молекулярних агрегатів у напрямку руху диспенсера. Зміна кута орієнтації поперек нитки відчутно залежить від діаметра сопла. Нитки, вироблені найбільшим соплом (260 мкм), мали більш однорідну орієнтацію в напрямку екструзії, з кутом орієнтації, близьким до нуля. Менші насадки створювали чіткий шаблон орієнтації, де сопло діаметром 180 мкм створило досить різку зміну в середині, утворюючи V-подібну форму. Таку структуру можна пояснити більшою швидкістю зсуву поблизу стінок, ніж у середині, що суттєво впливає на в'язкість та параметр порядку в ліотропних рідких кристалах. Крім того, очевидний ефект ковзання стінки можна було виявити в рідких кристалах у простому зсувному потоці для швидкостей зсуву вище  $\gamma = 0.01$  с<sup>-1</sup>. Зісковзування стінок може статися до кінця сопла, коли ізотропний тиск наближається до умов атмосферного тиску. У рідинах з великою межею текучості, таких як висококонцентровані суспензії, спостерігається ковзання стінки. викликане великими швидкостями 3CVBV, створює ЩО високоорієнтований зовнішній шар у нитці. Підсумовуючи, в'язкопружність матеріалу відіграє дуже важливу роль в однорідності та впливу діаметра друкарського сопла. Використання більших діаметрів сопел дозволило досягти більшого ступеня анізотропії, тобто більшого параметра орієнтації та більш однорідного розподілу кутів.

Структура чорнила, що містить леткі розчинники, схильна до випаровування в процесі виробництва. Випаровування може змінити їх властивості через зміну складу, що у випадку ліотропних рідких кристалів має вирішальне значення для визначення їх остаточної твердої структури. Цьому може протидіяти контрольована атмосфера під час друку.

У цій роботі анізотропія, створена шляхом самоорганізації молекул в хромонічному рідкому кристалі, та орієнтація, наведена за допомогою 3Dдруку на основі екструзії, була візуалізована за допомогою поляризаційної мікроскопії та вимірюванням подвійного променезаломлення. Кут орієнтації та ступінь анізотропії вимірювали в матеріалах, орієнтованих у напрямку потоку. Виявлено, що загальна орієнтація конструкції – у напрямку друку. Більш

158

однорідніша орієнтація була досягнута за допомогою більших насадок. У надрукованих плівках виявлено структуру ядро-оболонка з високоорієнтованим зовнішнім шаром і низькоорієнтованою середньою областю. Використання менших насадок утворило нитки з більш широким розподілом кутів, що робить їх менш придатними для орієнтованих плівок з контрольованою анізотропією.

## Висновки до Розділу 3

Розроблено технологію 3D-друку хромонічних ліотропних рідких кристалів на основі екструзії для виробництва ієрархічних матеріалів з чітко визначеною анізотропною структурою. Проведено вимірювання двозаломлення твердих плівок ЛХРК нанесених методом 3D-друку з водного розчину для різних концентрацій барвника, різної швидкості нанесення та різної кількості нанесених шарів. Картографування екструдованих ниток під час друку показало, що більша швидкість нанесення призводила до менш анізотропних структур з більш широким розподілом кутів орієнтації директора по поперечному перерізу, тоді як менша швидкість (більші діаметри сопла) призвела до більш анізотропних структур із вищим загальним ступенем орієнтації. Надруковані плівки ЛХРК демонструють однорідну орієнтацію в напрямку екструзії, з кутом орієнтації, близьким до нуля. Визначено параметр порядку та процеси переносу електричного заряду екстрагованих твердих плівок. Параметр порядку в наших експериментах для різної кількості проходів істотно не змінюється. Встановлено залежність провідності твердих плівок ЛХРК, як функції вологи в навколишньому середовищі. Отриманий сенсор вологості на основі хромонічного рідкого кристалу демонструє високу чутливість, яка перевищує 5000% при 30% - 80% відносної вологості, а також час реакції та відновлення в межах 1 мс.

## ВИСНОВКИ

Встановлено основні закономірності спектральної поведінки хромонічних молекул в полярних та неполярних розчинниках. Визначено умови та пороги (по концентрації) молекулярної агрегації, встановлено структуру агрегатів. Показано результати квантово-хімічнх розрахунків, а саме оптимізована рівноважна геометрія молекул досліджуваних речовин в основному та збудженому станах, енергії переходу електронів та сили осциляторів. Проведено числові симуляції молекул методами Монте-Карло і молекулярної динамики. Встановлено, що збільшення концентрації хромонічних молекул у водному розчині супроводжується утворенням агрегатів, переважно компактного плоского типу. Порівняно значна взаємодія між паралельними одиничними хромофорами в таких агрегатах спричиняє розщеплення електронних переходів, для якого енергетично вищий розщеплений перехід повинен бути інтенсивним, тоді як нижній перехід виявляється практично забороненим. В результаті у висококонцентрованих розчинах лише ексимери спричиняють ефективну флуоресценцію, на відміну від внутрішньомолекулярної флуоресценції у водних розчинах з низькою концентрацією.

Ми отримали прямі докази методом низькотемпературної фракційної термічно-стимульованої люмінесценції щодо покращеного енергетичного впорядкування (меншого ефективного параметра енергетичного розладу) в агрегованих плівках ЛХРК порівняно з їх ізотропним аналогом.

Проведено вимірювання оптичної анізотропії  $\Delta n$  і її залежності від температури Т, концентрації с, та довжини хвилі λ для орієнтовних зразків водних розчинів ЛХРК та відповідних твердих плівок. Ми визначили подвійне заломлення цих ЛХРК матеріалів у N та двофазних N-ізотропних областях і виявили, що воно є негативним і значно нижчим за абсолютним значенням порівняно подвійним променезаломленням 3 типових термотропних матеріалів. Для низькомолекулярних нематичних поглинаючих світло барвників ми також виміряли анізотропію поглинання Δk(T,c,λ). Дані з

160

поглинання були використані для визначення скалярного параметра порядку ЛХРК і його залежності від температури. У поглинаючих матеріалах залежність подвійного променезаломлення від довжини хвилі є немонотонною через ефект аномальної дисперсії поблизу смуг поглинання. Нарешті, ми визначили скалярний параметр порядку N-фази та твердих плівок ЛХРК і виявили, що він є відносно високим, у діапазоні 0,72–0,79, що може описуватись загальною моделлю Онзагера. Методом рентгенівського дифракційного аналізу встановлено деякі структурні параметри кристалітів, які утворюють молекули антрахінону в нематичних РК (6СНВТ, 5СВ та Е7). Зокрема, що відстань між молекулами в стеках d = 3.421 Å, а взаємне зміщення сусідніх молекул 1 = 1.975 Å. Методом рентгенівського малокутового розсіювання проведено оцінку розмірів агрегатів молекул на початковій стадії утворення кристалітів. Найбільш імовірною є модель полідисперсних циліндричних частинок середньою довжиною  $L \sim 27$  нм і радіусом  $R \sim 0.5$  нм.

Таким чином, ми розробили способи конструювання ЛХРК зразків з наперед заданими і контрольованими властивостями та відповідною орієнтацією. Оскільки саме рідкокристалічна фаза є досконалим попередником твердих кристалічних оптичних плівок, можна вважати, що отримані тверді ЛХРК плівки демонгструють оптимальні оптичні параметри.

Розроблено технологію 3D-друку хромонічних ліотропних рідких кристалів на основі екструзії для виробництва ієрархічних матеріалів з чітко визначеною анізотропною структурою. Проведено вимірювання двозаломлення твердих плівок ЛХРК нанесених методом 3D-друку з водного розчину для різних концентрацій барвника, різної швидкості нанесення та різної кількості нанесених шарів. Картографування екструдованих ниток під час друку показало, що більша швидкість нанесення призводила до менш анізотропних структур з більш широким розподілом кутів орієнтації директора по поперечному перерізу, тоді як менша швидкість (більші діаметри сопла) призвела до більш анізотропних структур із вищим загальним ступенем орієнтації. Надруковані плівки ЛХРК демонструють однорідну орієнтацію в напрямку екструзії, з кутом орієнтації, близьким до нуля. Визначено параметр порядку та процеси переносу електричного заряду екстрагованих твердих плівок. Параметр порядку в наших експериментах для різної кількості проходів істотно не змінюється. Встановлено залежність провідності твердих плівок ЛХРК, як функції вологи в навколишньому середовищі. Отриманий сенсор вологості на основі хромонічного рідкого кристалу демонструє високу чутливість, яка перевищує 5000% при 30% - 80% відносної вологості, а також час реакції та відновлення в межах 1 мс.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.

[1] J. Lydon, in Handbook of Liquid Crystals, edited by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Vol. 2B, pp. 981–1007.

- [2] J. Lydon, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 3, 458 (1998); 8, 480 (2004].
- [3] A. S. Vasilevskaya, E. V. Generalova, and A. S. Sonin, Russ. Chem. Rev. 58, 904 (1989).
- [4] J-Aggregates, edited by T. Kobayashi World Scientific, Singapore, 1996.
- [5] W. J. Harrison, D. L. Mateer, and G. T. Tiddy, J. Phys. Chem. 100, 2310 (1996).
- [6] R. F. Pasternack and P. J. Collings, Science 269, 935 (1995).
- [7] P. Camorani, M. Furier, O. Kachkovskii, Yu. Piryatinskiy, Yu. Slominskiy, and V. Nazarenko, Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron. 4, 229 (2001).
- [8] Yu. A. Nastishin, H. Liu, S. V. Shiyanovskii, O. D. Lavrentovich, A. F. Kostko, and M. A. Anisimov, Phys. Rev. E 70, 051706 (2004).
- [9] P. K. Maiti, Y. Lansac, M. A. Glaser, and N. A. Clark, Liq. Cryst. 29, 619 (2002).
- [10] V. R. Horowitz, L. A. Janowitz, A. L. Modic, P. A. Heiney, and P. J. Collings, Phys. Rev. E 72, 041710 (2005).
- [11] Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers, edited by W. M. Gelbart, A. Ben-Shauk, and D. Roux, Springer- Verlag, New York, 1994.
- [12] J. T. Kindt and W. M. Gelbart, J. Chem. Phys. 114, 1432 (2001).
- [13] I. I. Potemkin, R. E. Limberger, A. N. Kudlay, and A. R. Khokhlov, Phys. Rev. E 66, 011802 (2002).
- [14] F. A. Escobedo, J. Chem. Phys. 118, 10262 (2003).
- [15] K. Ghosh and M. Muthukumar, Phys. Rev. Lett. 91, 158303 (2003).
- [16] J. F. Dreyer and C. W. Ertel, J. Phys. Colloid Chem. 52, 808 (1948).
- [17] T. Sergan, T. Schneider, J. Kelly, and O. D. Lavrentovich, Liq. Cryst. 27, 567 (2000).
- [18] Y. Bobrov, C. Cobb, P. Lazarev, P. Bos, D. Bryant, and H. Wonderly, SID Int. Symp. Digest Tech. Papers 31, 1102 (2000).
- [19] W. C. Wip, H. S. Kwok, V. M. Kozenkov, and V. G. Chigrinov, Displays 22, 27

(2001).

[20] R. C. Advincula, E. Fells, and M.-K. Park, Chem. Mater. 13, 2870 (2001).

[21] S.-W. Tam-Chang, W. Seo, I. K. Iverson, and S. M. Casey, Angew. Chem., Int. Ed. 42, 897 (2003).

[22] C. Ruslim, M. Hashimoto, D. Matsunaga, T. Tamaki, and K. Ichimura, Langmuir 20, 95 (2004).

[23] I. G. Khan, S. V. Belyaev, N. V. Malimonenko, V. F. Kleptsyn, M. L. Kukushkina, N. N. Masanova, V. V. Solovei, and G. N. Vorozhtsov, SID Int. Symp. Digest Tech. Papers 35, 1316 (2004).

[24] Y. Bobrov, O. Kuchenkova, M. Kouznetsov, P. Lazarev, A. Manko, V. Nazarov,

N. Ovchinnikova, M. Paukshto, P. Protsenko, and S. Remizov, J. Soc. Inf. Disp. 12 2, 125 (2004).

[25] Y. Ukai, T. Ohyama, L. Fennell, Y. Kato, M. Paukshto, P. Smith, O. Yamashita, and S. Nakanishi, SID Int. Symp. Digest Tech. Papers 35, 1170 (2004).

[26] T. Schneider, A. Golovin, J.-C. Lee, and O. D. Lavrentovich, J. Inf. Display, Korean Inf. Display Soc. 52, 27 (2004).

[27] M. D. Lavrentovich, T. Sergan, and J. R. Kelly, Liq. Cryst. 30, 285 (2003).

[28] S. V. Shiyanovskii, T. Schneider, I. I. Smalyukh, T. Ishikawa, G. D. Niehaus, K.

J. Doane, C. J. Woolverton, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E 71, 020702 (2005).

[29] T. Schneider, K. Artyushkova, J. E. Fulghum, L. Broadwater, A. Smith, and O. D. Lavrentovich, Langmuir 21, 2300 (2005).

[30] O. D. Lavrentovich and T. Ishikawa, U.S. Patent No. 6,411,354 (2002); U.S. Patent No. 6,570,632 (2003).

[31. J. S. G. Cox, G. D. Woodard, and W. C. McCrone, J. Pharm. Sci. 60, 1458 (1971).

[32] N. H. Hartshorne and G. D. Woodard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23, 343 (1973).

[33] D. Perahia, D. Goldfarb, and Z. Luz, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 108, 107 (1984).

[34] D. Goldfarb, Z. Luz, N. Spielnerg, and H. Zimmermann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 126, 225 (1985).

[35] K. Ichimura, T. Fujiwara, M. Momose, and D. Matsunaga, J. Mater. Chem. 12,

3380 (2002).

- [36] T. Fujiwara and K. Ichimura, J. Mater. Chem. 12, 3387 (2002).
- [37] T. J. Sluckin, Liq. Cryst. 6, 111 (1989).
- [38] P. A. Buining and H. N. W. Lekkerkerker, J. Phys. Chem. 97, 11510 (1993).
- [39] R. M. L. Evans, Phys. Rev. E 59, 3192 (1999).
- [40] A. Speranza and P. Sollich, J. Chem. Phys. 117, 5421 (2002).
- [41] H. H. Wensink and G. J. Vroege, J. Chem. Phys. 119, 6868 (2003).
- [42] J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic, London 1986).

[43] I.R. Yukhnovski and M.F. Holovko. *Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems* (Naukova Dumka, Kyiv 1980) (in Russian).

- [44] *Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems*, Lect. Notes Phys. (Springer, Berlin 2008).
- [45] C. L. Hicks, M.J. Wheatley, M.J. Godfrey, and M.A. Moor, Phys. Rev. Lett.120, 225501 (2018).
- [46] P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, and F. Zamponi, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 8, 265 (2017).
- [47] L. Tonks, Phys. Rev. 50, 955 (1936).
- [48] J.A. Barker, Aust. J. Phys. 15 127 (1962).
- [49] K.W. Wojciechowski, P. Pieranski, and J. Malecki, J. Chem. Phys. **76**, 6170 (1982).
- [50] D.A. Kofke and A.J. Post, J. Chem. Phys. 98, 4853 (1993).
- [52] I.E. Kamenetskiy, K.K. Mon, and J.K. Percus, J. Chem. Phys. 121 7355 (2004).
- [53] S. Varga, G. Balló, and P. Gurin, J. Stat. Mech. Theory Exp. P11006 (2011).
- [54] K.K. Mon, Phys. Rev. E 97, 052114 (2018).
- [55] J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless, J. Phys. C 6, 1181(1973).

[56] H. Bässler, Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study, Phys. Status Solidi B **175**, 15 (1993).

[57] A. Köhler and H. Bässler, Electronic processes in organic semiconductors: An introduction (John Wiley & Sons, 2015).

[58] P. M. Borsenberger and D. Weiss, Organic photoreceptors for xerography (CRC Press, 1998).

[59] S. D. Baranovskii, Mott lecture: Description of charge transport in disordered organic semiconductors: Analytical theories and computer simulations, Phys. Status Solidi A **215**, 1700676 (2018).

[60] J. Oelerich, D. Huemmer, and S. Baranovskii, How to find out the density of states in disordered organic semiconductors, Phys. Rev. Lett. **108**, 226403 (2012).

[61] S. V. Novikov, Far tails of the density of states in amorphous organic semiconductors, J. Chem. Phys. **143**, 164510 (2015).

[62] V. Arkhipov, P. Heremans, E. Emelianova, and H. Baessler, Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors, Phys. Rev. B **71**, 045214 (2005).

[63] S. Van Mensfoort, J. Billen, S. Vulto, R. Janssen, and R. Coehoorn, Electron transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: Quantitative analysis of the effects of disorder and electron traps, Phys. Rev. B **80**, 033202 (2009).

[64] F. May, B. Baumeier, C. Lennartz, and D. Andrienko, Can lattice models predict the density of states of amorphous organic semiconductors?, Phys. Rev. Lett. **109**, 136401 (2012).

[65] O. Tal, Y. Rosenwaks, Y. Preezant, N. Tessler, C. Chan, and A. Kahn, Direct determination of the hole density of states in undoped and doped amorphous organic films with high lateral resolution, Phys. Rev. Lett. **95**, 256405 (2005).

[66] K. Celebi, P. Jadhav, K. Milaninia, M. Bora, and M. Baldo, The density of states in thin film copper phthalocyanine measured by Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. **93**, 317 (2008).

[67] M. Pope and C. E. Swenberg, Electronic processes in organic solids, Annu. Rev. Phys. Chem. **35**, 613 (1984).

[68] H. Bässler, Exciton and Charge Carrier Transport in Random Organic Solids. In: Richert R., Blumen A. (eds) Disorder Effect on Relaxational Processes (Springe-Verlagr, Berlin Heidelberg New York, 1994, p. 485-507).

[69] F. Schauer, S. Nešpůrek, and H. Valerián, Temperature dependent space-charge-limited currents in amorphous and disordered semiconductors, J. Appl. Phys. **80**, 880 (1996).

[70] S. Olthof, S. Mehraeen, S. K. Mohapatra, S. Barlow, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, S. R. Marder, and A. Kahn, Ultralow doping in organic semiconductors: evidence of trap filling, Phys. Rev. Lett. **109**, 176601 (2012).

[71] V. Y. Aristov, O. Molodtsova, V. Maslyuk, D. Vyalikh, V. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, and M. Knupfer, Electronic structure of pristine CuPc: Experiment and calculations, Appl. Surf. Sci. **254**, 20 (2007).

[72] I. Hulea, H. Brom, A. Houtepen, D. Vanmaekelbergh, J. Kelly, and E. Meulenkamp, Wide energy-window view on the density of states and hole mobility in poly (p-phenylene vinylene), Phys. Rev. Lett. **93**, 166601 (2004).

[73] A. Kadashchuk, Y. Skryshevskii, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V. Arkhipov, E. Emelianova, and H. Bässler, Thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials, Phys. Rev. B **63**, 115205 (2001).

[74] V. Arkhipov, E. Emelianova, A. Kadashchuk, and H. Bässler, Hopping model of thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials, Chem. Phys. **266**, 97 (2001).

[75] A. Kadashchuk, A. Vakhnin, Y. Skryshevski, V. Arkhipov, E. Emelianova, and H. Bässler, Thermally stimulated luminescence in  $\pi$ -conjugated polymers containing fluorene and spirobifluorene units, Chem. Phys. **291**, 243 (2003).

[76] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, V. Zaika, and S. Nešpurek, Low-temperature thermoluminescence in poly (methyl-phenylsilylene), Chem. Phys. **234**, 285 (1998).

[77] A. Kadashchuk, Y. Skryshevski, Y. Piryatinski, A. Vakhnin, E. Emelianova, V. Arkhipov, H. Bässler, and J. Shinar, Thermally stimulated photoluminescence in poly (2, 5-dioctoxy p-phenylene vinylene), J. Appl. Phys. **91**, 5016 (2002).

[78] S. A. Patil, U. Scherf, and A. Kadashchuk, New conjugated ladder polymer

containing carbazole moieties, Adv. Funct. Mater. 13, 609 (2003).

[79] A. Kadashchuk, S. Schols, A. Vakhnin, J. Genoe, and P. Heremans, Triplet dynamics and charge carrier trapping in triplet-emitter doped conjugated polymers, Chem. Phys. **358**, 147 (2009).

[80] A. Kadashchuk, V. I. Arkhipov, C.-H. Kim, J. Shinar, D.-W. Lee, Y.-R. Hong,J.-I. Jin, P. Heremans, and H. Bässler, Localized trions in conjugated polymers, Phys.Rev. B 76, 235205 (2007).

[81] I. Fishchuk, A. Kadashchuk, A. Vakhnin, Y. Korosko, H. Bässler, B. Souharce, and U. Scherf, Transition from trap-controlled to trap-to-trap hopping transport in disordered organic semiconductors, Phys. Rev. B **73**, 115210 (2006).

[82] A. Kadashchuk, D. Weiss, P. Borsenberger, S. Nešpurek, N. Ostapenko, and V. Zaika, The origin of thermally stimulated luminescence in neat and molecularly doped charge transport polymer systems, Chem. Phys. **247**, 307 (1999).

[83] A. Kadashchuk, D. Weiss, P. Borsenberger, N. Ostapenko, V. Zaika, and Y. Skryshevski, Effect of extrinsic traps on thermally stimulated luminescence in molecularly doped polymers, Synth. Met. **109**, 177 (2000).

[84] P. V. Soroka, A. Y. Vakhnin, Y. A. Skryshevskiy, O. P. Boiko, M. I. Anisimov, Y. L. Slominskiy, V. G. Nazarenko, J. Genoe, and A. Kadashchuk, Charge carrier trapping in highly-ordered lyotropic chromonic liquid crystal films based on ionic perylene diimide derivatives, Eur. Phys. J.-Appl. Phys., **68**, 30201 (2014).

[85] A. Fakharuddin et al., Reduced Efficiency Roll-Off and Improved Stability of Mixed 2D/3D Perovskite Light Emitting Diodes by Balancing Charge Injection, Adv. Funct. Mater. **29**, 1904101 (2019).

[87] I. Tale, Trap spectroscopy by the fractional glow technique, Phys. Status Solidi A **66**, 65 (1981).

[88] H. Gobrecht and D. Hofmann, Spectroscopy of traps by fractional glow technique, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 509 (1966).

[89] Y. Gorohovatsky and H. Bordovsky, Thermally activational current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics, Izd. Nauka, Moscow (1991).

[90] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, Potential energy functions for atomiclevel simulations of water and organic and biomolecular systems, Proc. Natl. Acad. Sci., **102**, 6665 (2005).

[91] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin, J. Am. Chem. Soc. **110**, 1657 (1988).

[92] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11225 (1996).

[93] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis, J. Comput. Chem. **11**, 361 (1990).

[94] C. Poelking, E. Cho, A. Malafeev, V. Ivanov, K. Kremer, C. Risko, J.-L. Brédas, and D. Andrienko, Characterization of charge-carrier transport in semicrystalline polymers: electronic couplings, site energies, and charge-carrier dynamics in poly (bithiophene-alt-thienothiophene)[PBTTT], J. Phys. Chem. C **117**, 1633 (2013).

[95] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, J. Chem. Phys., **126**, 014101 (2007).

[96] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, J. Chem. Phys., **81**, 3684 (1984).

[97] B. Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, and E. Lindahl, GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation, J. Chem. Theory Comput., **4**, 435 (2008).

[98] S. Pronk *et al.*, GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit, Bioinformatics **29**, 845 (2013).

[99] A. Stone, The theory of intermolecular forces (Clarendon Press, Oxford, 1997).[100] G. D'Avino, L. Muccioli, F. Castet, C. Poelking, D. Andrienko, Z. G. Soos, J. Cornil, and D. Beljonne, Electrostatic phenomena in organic semiconductors:

fundamentals and implications for photovoltaics, J. Phys.: Condens. Matter., 28, 433002 (2016).

[101] C. Poelking and D. Andrienko, Long-range embedding of molecular ions and excitations in a polarizable molecular environment, J. Chem. Theory Comput., **12**, 4516 (2016).

[102] B. T. Thole, Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction, Chem. Phys., **59**, 341 (1981).

[103] P. T. Van Duijnen and M. Swart, Molecular and atomic polarizabilities: Thole's model revisited, J. Phys. Chem. A, **102**, 2399 (1998).

[104] A. J. Stone, Distributed multipole analysis: Stability for large basis sets, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1128 (2005).

[105] V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. r. Baumeier, and D. Andrienko, Microscopic simulations of charge transport in disordered organic semiconductors, J. Chem. Theory Comput., **7**, 3335 (2011).

[106] A. Dieckmann, H. Bässler, and P. Borsenberger, An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids, J. Chem. Phys., **99**, 8136 (1993).

[107] R. H. Young, Dipolar lattice model of disorder in random media analytical evaluation of the gaussian disorder model, Philos. Mag. B **72**, 435 (1995).

[108] C. Madigan and V. Bulović, Charge carrier energy disorder in polar amorphous organic thin films, Phys. Rev. Lett. **97**, 216402 (2006).

[109] N. B. Kotadiya, A. Mondal, S. Xiong, P. W. Blom, D. Andrienko, and G. J. A. Wetzelaer, Rigorous characterization and predictive modeling of hole transport in amorphous organic semiconductors, Adv. Electron. Mater. **4**, 1800366 (2018).

[110] P. K. Nayak and N. Periasamy, Calculation of ionization potential of amorphous organic thin-films using solvation model and DFT, Org. Electron. **10**, 532 (2009).

[111] Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems, Lect. Notes Phys. (Springer, Berlin 2008).

[112] J.E. Lydon, Mol Cryst Liq Cryst Lett 64, pp. 19–24 (1980).

[113] Heung-Shik Park, Shin-Woong Kang, Luana Tortora, Yuriy Nastishin, Daniele Finotello, Satyendra Kumar, and Oleg D. Lavrentovich, J. Phys. Chem. B, **112**, No. 51, 16319 (2008)

[114] Prasad, S. K.; Nair, G. G.; Hegde, G.; V. Jayalakshmi. J. Phys. Chem. B 111, 9741(2007)

[115] T. Schneider, A. Golovin, J.-C. Lee, and O. D. Lavrentovich, J. Inf. Display, Korean Inf. Display Soc. **5**(2), 27 (2004).

[116] T. J. Sluckin, Liq. Cryst. 6, 111 (1989).

[117] J. S. G. Cox, G. D. Woodard, and W. C. McCrone, J. Pharm. Sci. **60**, 1458 (1971).

[118] N. H. Hartshorne and G. D. Woodard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23, 343 (1973).

[119] R. M. L. Evans, Phys. Rev. E 59, 3192 (1999).

[120] A. Speranza and P. Sollich, J. Chem. Phys. 117, 5421 (2002).

[121] H. H. Wensink and G. J. Vroege, J. Chem. Phys. 119, 6868 (2003).

[122] P. J. Collings, J. N. Goldstein, E. J. Hamilton, B. R. Mercado, K. J. Nieser, and M. H. Regan, *TLiq. Cryst. Rev.* 3, 1 (2015).

[123] M. M. J. Smulders, M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. de Greef, P. van der

Schoot, A. P. H. J. Schenning, and E. W. Meijer, Chem. Weinh. Bergstr. Ger. 16, 362 (2010).

[124] T. T. Do, R. Van Hooghten, and G. Van den Mooter, Int. J. Pharm. **521**, 318 (2017).

[125] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, and F. Würthner, Chem. Soc. Rev. **38**, 564 (2009).

[126] V. R. Horowitz, L. A. Janowitz, A. L. Modic, P. A. Heiney, and P. J. Collings, Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. **72**, 041710 (2005).

[127] Yu. A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E **72**, 041711 (2005).

[128] R. Vasyuta, O. Boiko, Yu. Piryatinskiy, V. Nazarenko, and A. Kachkovsky, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **426**, 117 (2005).

[129] P. Camorani, Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. 4, 229 (2001).

- [130] V. M. Pergamenshchik, V. V. Multian, V. Y. Gayvoronsky, V. A. Uzunova, S.V. Kredentser, and V. G. Nazarenko, Soft Matter 15, 8886 (2019).
- [131] V. Gayvoronsky, S. Yakunin, V. Pergamenshchik, and V. Nazarenko, Laser Physics Letters **3**(11):531 - 535 (2006).
- [132] V. M. Pergamenshchik, V. Ya. Gayvoronsky, S. V. Yakunin, R. M. Vasyuta,
- V. G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **454**, 145/[547] (2006).
- [133] F. Panzer, H. Bässler, and A. Köhler, J. Phys. Chem. Lett. 8, 114 (2017).

[134] F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakkat, and A. Köhler,

Macromolecules 48, 1543 (2015).

[135] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics: Chemistry and Physics* (CRC Press, London, 2017).

[136] PubChem, Solvent Green 3,

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31416.

[137] M. G. Clark, & F. C. Saunders, Asymmetric Orientational Distribution of an Anthraquinone Dye in Nematic Liquid Crystal Hosts, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 82(8), 267–276 (1982)

[138] T. Saito, C.-Y. Liu, V. M. Lynch, and A. J. Bard, Orientational Dependence of the Color and Photoconductivity of 1,4-Di-p-toluidinoanthraquinone Single Crystals, Chem. Mater. **9** (6), 1318-1327 (1997)

- [139] V. P. Shapkin, S. I. Popov, & V. V. Marshalova, Russian Journal of Applied Chemistry, **77**(5), 801–803 (2004),
- [140] http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29146.html
- [141] http://www.crystallography.net/cod/4001652.html

[142] https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/

[143] K. Manalastas-Cantos, P.V. Konarev, N.R. Hajizadeh et al.,

ATSAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis J. Appl. Cryst. 54, (2021),

[144] I. Bressler, B. R. Pauw and A. F. Thu<sup>¨</sup>nemann, McSAS, J. Appl. Cryst., 48, 962 (2015)

- [145] Pokhrel, S.; Jeyaraj, B.; Nagaraja, K.S. Humidity-Sensing Properties of
- ZnCr2O4-ZnO Composites. Mater. Lett. 2003, 22–23, 3543–3548.
- [146] Chen, Y.S.; Li, Y.; Yang, M.J. Humidity Sensitive Properties of
- NaPSS/MWNTs Nanocomposites. J. Mater. Sci. 2005, 40, 5037-5039.
- [147] Zhang, Y.; Yu, K.; Jiang, D.; Zhu, Z.; Geng, H.; Luo, L. Zinc Oxide Nanorod and Nanowire for Humidity Sensor. Appl. Surf. Sci. 2005, 242, 212–217.
- [148] Kuang, Q.; Lao, C.; Wang, Z.L.; Xie, Z.; Zheng, L. High-Sensitivity Humidity

Sensor Based on a Single SnO2 Nanowire. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6070-6071.

[149] Kassas, A. Humidity Sensitive Characteristics of Porous Li-Mg-Ti-O-F

Ceramic Materials. Am. J. Anal. Chem. 2013, 04, 83-89.

- [150] Wang, K.; Qian, X.; Zhang, L.; Li, Y.; Liu, H. Inorganic-Organic P-N
- Heterojunction Nanotree Arrays for a High-Sensitivity Diode Humidity Sensor. ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 5825–5831.

[151] Fraden, J. Handbook of Modern Sensors; Springer New York: New York, NY, 2010; pp. 445–459.

- [152] HIH Series Humidity Sensors; Psychrometrics and Moisture, Reference and Application Data. Honeywell: Morristown, NJ, USA; pp. 145–147.
- [153] H. Yan, L. Zhang, P. Yu, and L. Mao, Anal. Chem. 89(1), 996-1001 (2016).
- [154] A. Castaldo, L. Quercia, G. Di Francia, A. Cassinese, and P. D'Angelo, J. Appl. Phys. 103, 054511 (2008).
- [155] S. A. Kolpakov, N. T. Gordon, C. Mou, and K. Zhou, Sensors 14, 3986-4013(2014).
- [156] J. T. Mabeck, and G. G. Malliaras, Anal. Bioanal. Chem. 384, 343 (2006).
- 13. J. S. G. Cox, G. D. Woodardt, and W. C. McCrone, J. Pharm. Sci. 60, 10, 1458 (1971).
- [157] N. H. Hartshorne, and G. D. Woodard, "Mesomorphism in the system disodiurn chromoglycate-water," Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23, 343 (1973).
- [158] D. J. Edwards, J. W. Jones, O. Lozman, A. P. Ormerod, M. Sintyureva, and G.
- J. T. Tiddy, J. Phys. Chem. B 112, 46, 14628 (2008).
- [159] K. V. Kaznatcheev, P. Dudin, O. D. Lavrentovich, and A. P. Hitchcock, Phys.

Rev. E 76, 061703 (2007).

[160] Yu. A. Nastishin, H. Liu, T.Schneider, V.Nazarenko, R. Vasyuta, S.

V.Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E 72, 041711 (2005).

[161] U. Mogera, A. A. Sagade, S. J. George, and G. U. Kulkarni, Sci. Rep. 4, 4103(2014).

[162] R.L. Truby, J.A. Lewis, Printing soft matter in three dimensions, Nature 540(7633) (2016) 371-378.

[163] L.-Y. Zhou, J. Fu, Y. He, A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials, Adv Funct Mater 30(28) (2020) 2000187.

[164] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: Areview and prospective, Composites Part B: Engineering 110 (2017) 442-458.

[165] J. Go, A.J. Hart, Fast Desktop-Scale Extrusion Additive Manufacturing, Additive Manufacturing 18 (2017) 276-284.

[166] M. Müller, J. Becher, M. Schnabelrauch, M. Zenobi-Wong, NanostructuredPluronic hydrogels as bioinks for 3D bioprinting, Biofabrication 7(3) (2015) 035006.[167] S.H. Ahn, H.J. Lee, J.-S. Lee, H. Yoon, W. Chun, G.H. Kim, A novel cell-

printing method and its application to hepatogenic differentiation of human adipose stem cell-embedded mesh structures, Scientific Reports 5(1) (2015) 13427.

[168] S. Das, F. Pati, Y.-J. Choi, G. Rijal, J.-H. Shim, S.W. Kim, A.R. Ray, D.-W. Cho, S. Ghosh, Bioprintable, cell-laden silk fibroin–gelatin hydrogel supporting multilineage differentiation of stem cells for fabrication of three-dimensional tissue constructs, Acta Biomaterialia 11 (2015) 233-246.

[169] B.B. Patel, D.J. Walsh, D.H. Kim, J. Kwok, B. Lee, D. Guironnet, Y. Diao, Tunable structural color of bottlebrush block copolymers through direct-write 3D printing from solution, Science Advances 6(24) (2020) eaaz7202.

[170] A.K. Rajasekharan, A. Lotsari, V. Lutz-Bueno, M. Liebi, M. Andersson,Bioinspired Structural Hierarchy within Macroscopic Volumes of SyntheticComposites, Advanced Healthcare Materials 7(18) (2018).

[171] N. Beheshtizadeh, N. Lotfibakhshaiesh, Z. Pazhouhnia, M. Hoseinpour, M.

Nafari, A review of 3D bio-printing for bone and skin tissue engineering: a commercial approach, J Mater Sci 55(9) (2020) 3729-3749.

[172] E. Mathew, G. Pitzanti, E. Larraneta, D.A. Lamprou, 3D Printing of Pharmaceuticals and Drug Delivery Devices, Pharmaceutics 12(3) (2020).

[173] M. Schaffner, J.A. Faber, L. Pianegonda, P.A. Rühs, F. Coulter, A.R. Studart,3D printing of robotic soft actuators with programmable bioinspired architectures,Nature Communications 9(1) (2018) 878.

[174] A. Corker, H.C.H. Ng, R.J. Poole, E. García-Tuñón, 3D printing with 2D colloids: designing rheology protocols to predict 'printability' of soft-materials, Soft Matter 15(6) (2019) 1444-1456.

[175] M.K. Hausmann, P.A. Rühs, G. Siqueira, J. Läuger, R. Libanori, T.Zimmermann, A.R. Studart, Dynamics of Cellulose Nanocrystal Alignment during 3D Printing, Acs Nano 12(7) (2018) 6926-6937.

[176] R. Ivanova, B. Lindman, P. Alexandridis, Modification of the lyotropic liquid crystalline microstructure of amphiphilic block copolymers in the presence of cosolvents, Advances in Colloid and Interface Science 89-90 (2001) 351-382.

[177] R. Rajabalaya, M.N. Musa, N. Kifli, S.R. David, Oral and transdermal drug delivery systems: role of lipid-based lyotropic liquid crystals, Drug Des Devel Ther 11 (2017) 393-406.

[178] A.K. Rajasekharan, R. Bordes, C. Sandstrom, M. Ekh, M. Andersson, Hierarchical and Heterogeneous Bioinspired Composites-Merging Molecular Self-Assembly with Additive Manufacturing, Small 13(28) (2017).

[179] N.S. Hmeidat, R.C. Pack, S.J. Talley, R.B. Moore, B.G. Compton, Mechanical anisotropy in polymer composites produced by material extrusion additive manufacturing, Additive Manufacturing 34 (2020) 101385.

[180] K. Sapouna, Y.P. Xiong, R.A. Shenoi, Dynamic mechanical properties of isotropic/anisotropic silicon magnetorheological elastomer composites, Smart Mater Struct 26(11) (2017) 115010.