



Instytut Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

ul. Kasprzaka 44/52

01-224 Warszawa

**BADANIE SAMOORGANIZACJI OLIGOMERÓW
WYBRANYCH ALKILOWYCH POCHODNYCH
TIOFENU NA POWIERZCHNI MONOKRYSTALU
GRAFITU METODĄ SKANINGOWEJ MIKROSKOPII
TUNELOWEJ**

TOMASZ JAROCH

ROZPRAWA DOKTORSKA

przygotowana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

A-21-7, K-c-130, K-g-161, H-72, K-p-186 K-o-296

Promotor: prof. nadzw. dr hab. inż. Robert Nowakowski

Zakład Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni

Warszawa, sierpień 2015

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.483/16



9000000019277



B. 483/26

Podziękowania

*Składam serdeczne podziękowania wszystkim,
którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy.*

***Przede wszystkim dziękuję mojemu promotorowi
Panu prof. nzw. dr hab. inż. Robertowi Nowakowskiemu***

*za cierpliwość, nieocenioną opiekę mentorską, głębokie dyskusje merytoryczne,
oraz bardzo duży wkład w realizację przedsięwzięć badawczych.
Dziękuję również za wszelką pomoc, na którą zawsze mogłem liczyć, a która często
daleko wykraczała poza obowiązki promotora.
Dodatkowo składam podziękowania za wytworzenie wyjątkowej, niezwykle ciepłej
i przyjaznej atmosfery pracy w zespole.*

*Dziękuję Pani prof. dr hab. Małgorzacie Zagórskiej
za udostępnienie materiału badawczego (nowe półprzewodniki organiczne),
które były przedmiotem niniejszej pracy oraz za wartościowe dyskusje merytoryczne.*

*Panu prof. dr hab. inż. Adamowi Proniowi składam podziękowania
za wszelkie wsparcie merytoryczne.*

*Współpracownikom z grupy badawczej
(Koleżankom: dr inż. Agnieszce Marandzie-Niedbale, mgr Joannie Zapale,
mgr inż. Klaudynie Leniarskiej i Koledze dr inż. Markowi Knorowi) serdecznie dziękuję
za wytworzenie wspaniałej atmosfery naukowej, serdeczność i owocną współpracę
oraz przyjacielskie relacje, również poza murami Instytutu.*

*Koledze dr inż. Markowi Knorowi
dziękuję za współpracę w ramach realizacji wielu przedsięwzięć badawczych.*

*Koledze mgr inż. Marcinowi Dąbrowskiemu
dziękuję za pomoc w przygotowaniu eksperymentu domieszkowania
badanych oligomerów parami jodu oraz za pomoc w analizie wyników pomiarowych.*

*Rodzinie oraz wszystkim Koleżankom i Kolegom z pracy
dziękuję za wszelką życzliwość, ciepłe słowa i wsparcie w chwilach zwątpienia.*

*Pracę dedykuję
moim Rodzicom i Bratu*

Spis treści

1. Wstęp literaturowy	1
1.1. Budowa półprzewodników organicznych	1
1.2. Synteza wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych	9
1.3. Właściwości elektryczne i elektronowe cienkich warstw półprzewodników organicznych	12
1.4. Czynniki wpływające na samoorganizację półprzewodników organicznych	24
2. Cel pracy	41
3. Część doświadczalna – metodyka badań	44
3.1. Opis badanych związków	44
3.1.1. Synteza monomerów i ich polimeryzacja	46
3.2. Stosowane metody badawcze	47
3.2.1. STM – skaningowa mikroskopia tunelowa	47
3.2.2. Stosowany układ badawczy	52
3.2.3. Pozostałe metody	55
4. Wyniki i dyskusja	57
4.1. Oczyszczanie i frakcjonowanie materiału badawczego do faz quasi-monodispersyjnych	57
4.1.1. Optymalizacja procesu frakcjonowania metodą wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej	64
4.2. Samoorganizacja monowarstw monodispersyjnych frakcji wybranych alkilowych pochodnych tiofenu na HOPG	69
4.2.1. Seria pochodnej 4,4''-DOTT	69
Dimer	69
Trimer	85
Tetramer	94
Pentamer	100
4.2.2. Seria pochodnej 3,3''-DOTT	104

4.2.3. Kontrolowana manipulacja w rozdzielczości cząsteczkowej	112
4.3. Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw monodispersyjnych frakcji 3,3''- i 4,4''-DOTT	117
4.3.1. Preparatyka układów i metodyka pomiarów przewodnictwa elektrycznego	117
4.3.2. Przewodnictwo elektryczne warstw czystych oligomerów	121
4.3.3. Przewodnictwo elektryczne warstw domieszkowanych oligomerów	123
5. Podsumowanie i wnioski	133
6. Bibliografia	141

1. Wstęp literaturowy

1.1. Budowa półprzewodników organicznych

Obserwowany szybki rozwój metod syntezy i badań półprzewodników organicznych [1-6], w tym również wielkocząsteczkowych skoniugowanych polimerów, pozwala obecnie na wytwarzanie materiałów o coraz bardziej pożądanym właściwościach fizykochemicznych. Celem działań syntetyków i „badaczy” jest opracowanie związków charakteryzujących się m.in. możliwie wysokim przewodnictwem elektrycznym (np. kilkaset / kilka tysięcy $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla domieszkowanej formy polikationowej poli(3,4-etylenodioksytiofenu) (PEDOT) i polianiliny (PANI), lub nawet 10^5 - 10^8 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla poliacetyleny (PA) [7]), dużą ruchliwością nośników ładunku (kilkadziesiąt $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [8]) i modulacją (rozseparowaniem stanów: włączonego i wyłączzonego FET I_{on}/I_{off} (do 10^8) [9]). Wiele uwagi poświęca się również optymalizacji właściwości: redox (potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego), optoelektrycznych (fotoprzewodnictwa i elektroluminescencji), jak również magnetycznych (magnetyzacji, ferromagnetycznych oddziaływań spinowych). Niesłabnące zainteresowanie półprzewodnikami organicznymi jest w dużej mierze konsekwencją potencjalnych zastosowań tych związków w szeregu ważnych technologii, jak: elektronika organiczna, fotowoltaika i spintronika.

Istotne, wstępne pytanie dotyczy przyczyn przewodnictwa elektrycznego wykazywanego przez tego typu cząsteczki organiczne. Odpowiedź kryje ich budowa chemiczna, a dokładniej specyficzny rozkład wiązań chemicznych węgiel-węgiel, przyjmujący postać naprzemiennie występujących wiązań pojedynczych (dłuższe) i podwójnych (krótsze). Taki rozkład nierównocennych wiązań, zwany układem sprzężonych wiązań podwójnych, powoduje delokalizację orbitali π (rozmycie Peierla (rys. 1.1.1)) umożliwiając w konsekwencji przemieszczanie się nośników ładunku elektrycznego.



Rysunek 1.1.1 Rozmycie Peierla

Przewodnictwo elektryczne σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ lub $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$], definiowane jako stosunek gęstości prądu J do natężenia pola elektrycznego E (wz. 1.1.1), zależy od koncentracji nośników ładunku, tzn. elektronów (anionów) lub dziur (kationów) oraz szybkości ich przemieszczania w materiale μ (wz. 1.1.2):

$$J = \sigma E \quad (1.1.1)$$

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (1.1.2)$$

gdzie: n_e i n_h - koncentracja odpowiednio elektronów i dziur, e - ładunek elementarny, μ_e i μ_h - ruchliwość odpowiednio elektronów i dziur.

W dyskusji właściwości elektronowych półprzewodników organicznych przyjęło się częściej wykorzystywać parametr opisujący ruchliwość nośników ładunku elektrycznego (wyrażany w jednostkach $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), niż przewodnictwo materiału. W związku z tym, że w prostych układach półprzewodników przewodnictwo przyjmuje zwykle charakter elektronowy lub dziurowy, wz. 1.1.2 upraszcza się do postaci:

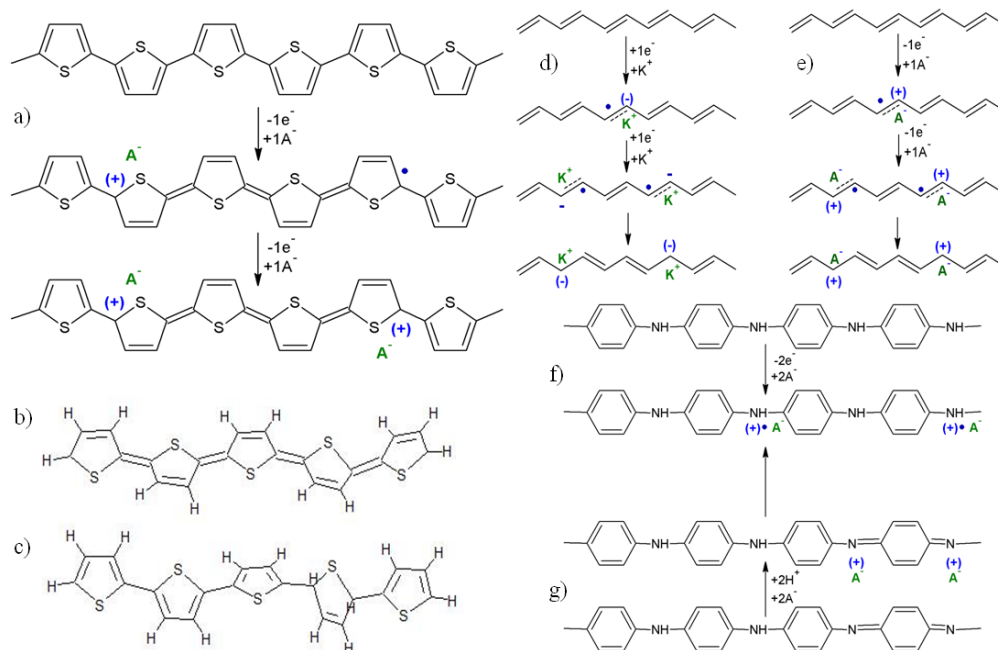
$$\sigma = n e \mu \quad (1.1.3)$$

gdzie: n - koncentracja nośników ładunku, e - ładunek elementarny, μ - ruchliwość nośnika danego typu.

Czynnik ten stanowi jeden z kluczowych parametrów określających wydajność, a więc i użyteczność aplikacji elektronicznych i optoelektronicznych, którego optymalizacja zostanie opisana w dalszej części przeglądu.

Materiały organiczne, tak małe jak i wielkocząsteczkowe, w formie podstawowej zwykle słabo lub bardzo słabo przewodzą prąd elektryczny i jako warstwy elektroaktywne w elektronice, nie mogą konkurować pod względem właściwości elektrycznych i elektronowych z metalami i monokryształami krzemu. Podstawową zasadą jest, iż ekspansja obszaru wiązań skoniugowanych, co realizowane jest w konsekwencji zwiększania ciężaru cząsteczkowego półprzewodników organicznych (w przypadku oligomerów i polimerów – zwiększania liczby merów) poszerza rozmycie

chmury elektronów π wzdłuż rdzenia i prowadzi do wzrostu wartości przewodnictwa elektrycznego. Należy jednak podkreślić, iż stwarza to jedynie dogodne warunki dla transportu nośników ładunku elektrycznego i nie stanowi metody służącej stricte poprawie właściwości elektrycznych i elektronowych materiału. Znaczne zwiększenie przewodnictwa tych związków wymaga wprowadzenia nadmiarowych nośników ładunku elektrycznego, co odbywa się na drodze domieszkowania.

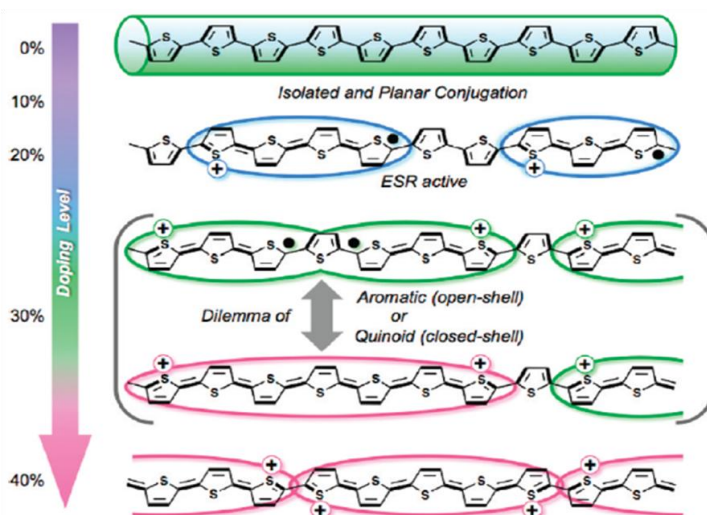


Rysunek 1.1.2 Schematy domieszkowania: a) red-ox, w tym przypadku utlenianie poliotiofenu, b) postać chinoidalna oraz c) benzoidalna, d) red-ox poliacetyleny, redukcja ($+e^-$, półprzewodnik n), e) red-ox poliacetyleny, utlenianie ($-e^-$, półprzewodnik p), f) zasadowego (utlenianie) polianiliny, g) kwasowego (redukcja) polianiliny [89].

W przeciwieństwie do półprzewodników nieorganicznych, nie stosuje się w tym przypadku domieszek pierwiastków bogatych lub ubogich w elektrony. Proces domieszkowania półprzewodników organicznych realizuje się bezpośrednio poprzez częściową redukcję lub utlenienie cząsteczek, co prowadzi do wytworzenia w nich jonorodników. W zależności od sposobu domieszkowania, wyróżniamy n-domieszkowanie (redukcja) oraz p-domieszkowanie (utlenianie). Domieszkowanie może być wykonywane poprzez reakcje: I) chemiczną red-ox z przeniesieniem ładunku, typu p (np. domieszkowanie parami I_2 lub AsF_5 poliacetyleny [10-12] i α, α' -dimetyloheksatofenu [13]) lub typu n (np. domieszkowanie poliacetyleny [12]), II) elektrochemiczną – z przeniesieniem ładunku do cząsteczki (red-ox) i wbudowaniem przeciwjonu z elektrolitu – zarówno typu p jak i n [14], III) kwasowo-zasadową

(np. domieszkowanie polianiliny [15,16]), IV) fotochemicznego domieszkowania red-ox (absorpcja fotonu i separacja ładunku między elektrony i dziury) oraz V) międzyfazowego wstrzykiwania ładunku do zapełnionego pasma π lub wolnego pasma π^* .

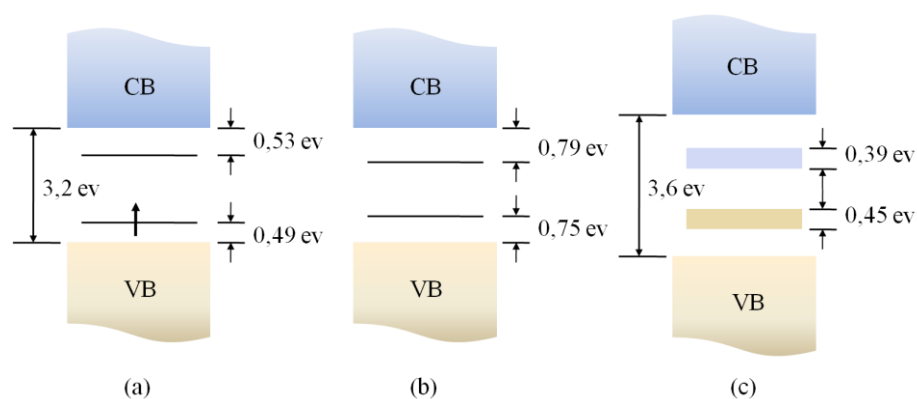
Schematy domieszkowania wybranych polimerów przedstawiono na rys. 1.1.2. W tym miejscu zwróćmy uwagę na fakt, iż równowagowa geometria cząsteczki organicznej w stanach podstawowym i zjonizowanym może być istotnie odmienna. Przykładem jest różna forma obojętnej i zjonizowanej cząsteczki bifenyłu (odpowiednio: benzoidalna i chinoidalna). Analogiczna sytuacja ma również miejsce w przypadku polimerów i oligomerów tiofenu, dla których proces domieszkowania oznacza wzrost udziału formy chinoidalnej kosztem zaniku formy aromatycznej (rys. 1.1.3) [17].



Rysunek 1.1.3 Ewolucja struktury politiofenu z aromatycznej do chinoidalnej w konsekwencji procesu domieszkowania [17].

Fakt sprzężenia wprowadzanego ładunku ze zmianą geometrii cząsteczki ma istotne konsekwencje na wzrost przewodnictwa cząsteczek organicznych w wyniku ich domieszkowania. Domieszkowanie powoduje zlokalizowaną deformację struktury cząsteczki, związaną z wprowadzonym ładunkiem. Mówimy wtedy o generacji zlokalizowanego polaronu. W trakcie kolejnych etapów dalszego domieszkowania mogą tworzyć się w cząsteczce kolejne polarony lub bipolarony. Znanym faktem jest, że w przypadku częściowego utlenienia (domieszkowania) półprzewodnika krótkie, skoniugowane segmenty zdominowane są przez polarony, podczas gdy długie skoniugowane fragmenty cząsteczki preferują bezspinowe bipolarony. W przypadku szczególnym jakim jest poliacetylen (polimer ze zdegerowanym stanem podstawowym)

proces domieszkowania prowadzi do samorzutnej separacji ładunków w cząsteczce i generacji defektu wiązania w postaci solitonu. Istotną konsekwencją wszystkich z wymienionych zmian struktury cząsteczki, jest pojawianie się w przerwie energetycznej nowych poziomów elektronowych. Przykładem tego procesu może być ewolucja struktury pasmowej polipirolu w funkcji stężenia domieszki (rys. 1.1.4) [18].



Rysunek 1.1.4 Poziomy energetyczne zlokalizowanych stanów w polimerach skoniugowanych na przykładzie polipirolu: a) stan podstawowy i efekt wytworzenia nowych stanów elektronowych – polaronu, b) stan bipolaronu po zwiększeniu ilości domieszki, c) pasma bipolaronu po zmieszaniu nowych poziomów elektronowych i wytworzeniu odpowiednich pasm [18].

Przerwa energetyczna dla badanego związku – polipirolu, w postaci czystej nie domieszkowanej wynosi 3,2 eV. W przypadku małych stężeń domieszki (typu p, np. tlenu), tworzone są polarony związane z relaksacją geometrii struktury do formy chinoidalnej. W konsekwencji tego generowane są dodatkowe poziomy elektronowe o różnicy energii ok. 0,5 eV względem krańców przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym i przewodnictwa. Dalsze zwiększanie stężenia domieszki prowadzi do tworzenia energetycznie preferowanych bipolaronów i odpowiednich dla tej kwazicząstki pasm elektronowych (o większej różnicy energii względem krańców przerwy energetycznej ok. 0,75 eV). W przypadku wystarczająco dużego stężenia domieszki i w konsekwencji nakładania się stanów bipolaronowych, generowane są w przerwie energetycznej pasma bipolaronowe (o szerokości ok. 0,4 eV). Uwagę zwraca fakt, iż w trakcie domieszkowania rośnie bazowa przerwa energetyczna (z 3,2 do 3,6 eV), co jest konsekwencją tego iż stany bipolaronowe tworzone są z krańcowych stanów pasm walencyjnego i przewodnictwa. Powyższa ewolucja struktury pasmowej może być dobrze obserwowana eksperymentalnie poprzez pomiar zmian widm absorpcji optycznej w trakcie domieszkowania makrocząsteczki w funkcji stężenia domieszki [19]. Podobne do zachowania polipirolu wykazuje szereg innych makrocząsteczek, w tym polimery dimetylopirolu, tiofenu, parafenyleny.

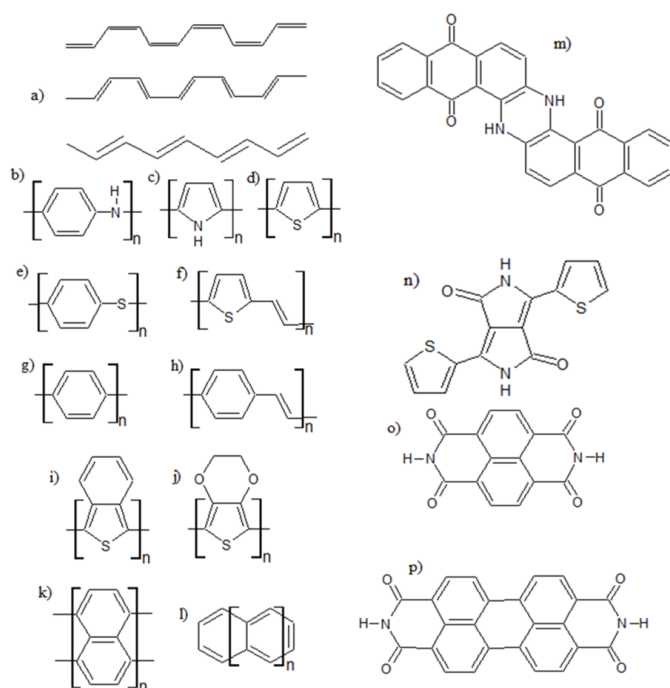
Rozwój wiedzy z zakresu półprzewodników organicznych istotnie wiąże się z historią poliacetyleny (PA). Przypomnijmy, iż w formie podstawowej związek ten jest słabym półprzewodnikiem. W 1974r. Hideki Shirakawa otrzymał go w formie srebrzystej warstwy. Dopiero jednak we współpracy z A. J. Heegerem i A. G. MacDiarmidem, w 1977r. w efekcie domieszkowania (utleniania), np. parami Cl_2 , Br_2 , I_2 , AsF_5 lub KClO_4 , powstał materiał charakteryzujący się przewodnictwem zbliżonym do wartości $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (wzrost o 9 rzędów wielkości względem PA niedomieszkowanego [10]) bliskim przewodnictwu metali ($10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ dla Ag i Cu). Dla porównania przewodnictwo teflonu wynosi jedynie $10^{-16} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Ważność tego osiągnięcia potwierdza fakt, iż zostało uhonorowane w 2000r. Nagrodą Nobla „for the discovery and development of electrically conductive polymers” [10, 14, 20-23]. Jest niepodważalnym faktem, iż powyższe odkrycie i jego nagłośnienie było ważnym wydarzeniem, które wywarło istotny wpływ na późniejszą ekspansję metod syntezy i badań półprzewodników organicznych i zapoczątkowało dynamiczny rozwój ery *syntetycznych metali* [24-26]. Z punktu widzenia historii syntetycznych, polimerowych materiałów przewodzących, zasadnym jest przypomnieć wcześniejsze ważne osiągnięcia. H. Letheby [27] już w 1862r. otrzymał dzięki anodowemu utlenianiu aniliny w H_2SO_4 przewodzącą polianilinę (PANI). Związek ten początkowo stosowano jednak głównie jako pigment, tzw. czerń anilinowa. Dziś materiał ten stanowi jeden z kluczowych polimerów elektroaktywnych [28, 29], interesujących m.in. z uwagi na wysoką stabilność kationorodników (forma utleniona) oraz właściwości magnetyczne, np. poli(*m*-anilina) wykazuje właściwości ferromagnetyczne [30] i po odpowiednim sfunkcjonalizowaniu podstawnikami alkilowymi, może być łatwo przetwarzana [31]. Oprócz znanych aplikacji w formie powłok antykorozyjnych i antystatycznych, ta klasa związków dzięki efektowi absorpcji fal radiowych znajduje również zastosowanie militarne, jako czynnik wspomagający technologię Stealth [32]. Innym, ważnym odkryciem z początku lat 70 XXw. było potwierdzenie nisko-temperaturowego (0,26K) nadprzewodnictwa w nieorganicznym polimerowym materiale wybuchowym, politiazylu $(\text{SN})_x$ [33, 34]. Materiał ten wykorzystuje się do budowy elektrod [35-37]. Istotnym wydarzeniem, poprzedzającym przełomowe domieszkowanie poliacetyleny, było wykazanie wysokiego przewodnictwa o charakterze metalicznym dla układu tetratiafulwalen-tetracyjanochinodimetan (TTF-TCNQ) [38].

Przypomnijmy, iż najprostszy z polienów - poliacetylen (PA) w formie podstawowej, tzn. nie domieszkowanej, charakteryzuje się relatywnie niskim przewodnictwem elektrycznym: $10^{-8} \div 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ dla „miedzianej” formy cis i $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ dla „srebrzystej” formy trans. Ważnym jest podkreślić, iż polimeryzacja, w zależności od stosowanych warunków reakcji, może prowadzić do produktu o wybranej izomerii [39]. Co ciekawe, pary I_2 oraz AsF_5 efektywniej domieszkowały formę cis, a w przypadku drugiej domieszki zanotowano wzrost przewodnictwa aż o 11 rzędów wielkości! Przypomnijmy, że reakcja polimeryzacji acetyleny została przeprowadzona znacznie wcześniej przez Natę i wsp., bo w 1958r., przy czym otrzymany nierozpuszczalny produkt wykazywał słabe przewodnictwo.

Od przełomowego odkrycia wzrostu przewodnictwa elektrycznego domieszkowanego PA synteza półprzewodników organicznych o małej przerwie przewodnictwa, tzn. poniżej 2 eV [40-46] jest wciąż rozwijana. W konsekwencji znanych jest aktualnie szereg tego typu materiałów, zarówno małych, jak i wielkocząsteczkowych, opartych na układach sprzężonych, tak liniowych, aromatycznych, jak i heterocyklicznych – wybrane przykłady przedstawiono na rys. 1.1.5. Grupę tę tworzą m.in. wspomniana powyżej, wysokospinowa polianilina (PANI), wyróżniająca się ciekawymi i użytecznymi właściwościami elektrycznymi i dodatkowo magnetycznymi [47, 48] i jej pochodne [49, 50]. PANI wykorzystywana jest do budowy układów ferromagnetycznie sprzężonych polaronów wg. modelu zakładającego istnienie jednostek FCU (ang. *Ferromagnetic Coupling Unit*) i SCU (ang. *Spin Containing Unit*) [51]. Szerokim zainteresowaniem, szczególnie w aspekcie zastosowań w objętościowych heterozłączach ogniw fotowoltaicznych, fotodiodach i tranzystorach polowych, w tym także ambipolarnych, cieszą się również inne półprzewodniki z małą przerwą przewodnictwa, należą do nich m.in.: poli(fenyle), poli(fenylenowinylen) (np. poli[3-metoksy-5-(2'-etylo-heksyloksy)-1,4-fenyleno-winylen (MEH-PPV)) podobnie jak PANI wykorzystywane do budowy układów wysoko-spinowych i ferromagnetycznych [52-55] oraz wiele innych związków [56-61], których wybrane przykłady zamieszczono na rys. 1.1.5.

Niewątpliwie, wśród półprzewodników organicznych jedną z najlepiej przebadanych grup i będącą jednocześnie podstawowym materiałem dla wielu zastosowań w elektronice molekularnej, są politiofeny [62,63] i oligotiofeny [64,65] oraz liczne pochodne tiofenu [66]. Związki te uważane są za modelowe metale syntetyczne,

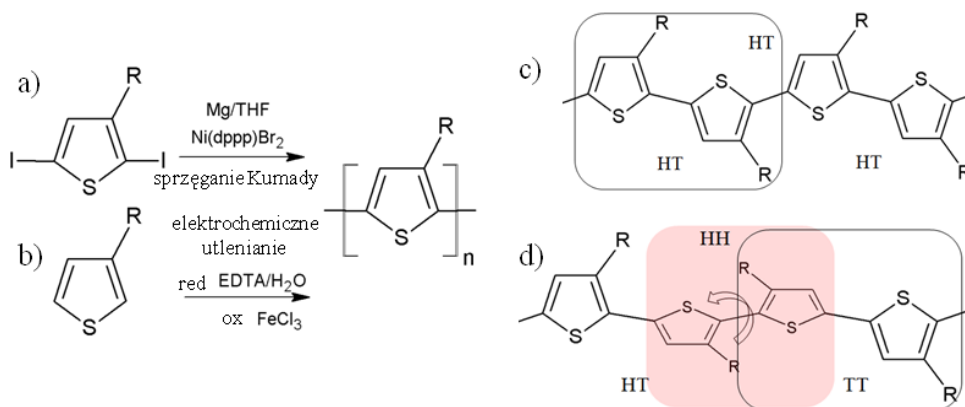
które mimo niskiego przewodnictwa elektrycznego (średnio $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) mogą być bezpośrednio wytwarzane w formie domieszkowanej, a dzięki wysokiej stabilności w powietrzu są szeroko stosowane w praktyce. W tym miejscu należy podkreślić atrakcyjność oligomerów tiofenu, jak i politiofenu dla których w przypadku dostatecznie dużego stężenia domieszki (typu p) obserwuje się stosunkowo duży wzrost przewodnictwa do poziomu bliskiego metalom [67]. Powyższy fakt należy tłumaczyć dużo mniejszą przerwą energetyczną czystego politiofenu (ok. 2 eV) od np. wcześniej omawianego polipirolu. Dodatkowo efekt ten wzmacnia przewidywane połączenie szerokich pasm bipolaronowych występujących w warunkach dużego stężenia domieszki z odpowiednimi pasmami: walencyjnym i przewodnictwa [68]. W konsekwencji prowadzi to do nowych, niezapełnionych stanów w paśmie walencyjnym i stwarza możliwość zaistnienia konwencjonalnego mechanizmu przewodnictwa, takiego jakie ma miejsce w metalach.



Rysunek 1.1.5 Wybrane półprzewodniki organiczne: a) PA: cis-transoid, trans-cisoid i trans-transoid, b) polianilina, c) polipirol, d) politiofen, e) poli(siarcezek fenylenu), f) poli(α -winylotiofen), g) poli(p-fenylene), h) poli(fenylenewinylen), i) poli(izo-tionafteń), j) PEDOT poli(3,4-etylenodioksytiofen), k) poli(perynaftalen), l) poliacen, m) pochodna indantronu, n) tiofenowa pochodna diketopirolopirolu, o) naftalenodiimid, p) perylenodiimid.

1.2. Synteza wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych

Opisane wcześniej odkrycie dużego wzrostu przewodnictwa domieszkowanego poliacetyleny, spowodowało intensywny rozwój metod syntezy wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych. Obecnie wykorzystuje się w tym celu szereg metod, jak: polimeryzację koordynacyjną, katalizę Zieglera-Natty i Luttingera [69] (np. dla PA), metatezę z otwarciem pierścienia (ang. *Ring Opening Metathesis Polymerization*, ROMP) [70], (elektro)chemiczną utleniającą polimeryzację niepodstawionych lub podstawionych w pozycji β monomerów heterocyklicznych, jak tiofen, pirol, furan (ewentualnie makromonomerów zakończonych tymi pierścieniami) [6]. Polimery półprzewodzące otrzymuje się również w reakcji sprzężenia: Hecka i Sonogashiry-Hagihary [71-74], krzyżowego sprzężenia Suzuki-Miyaura [75-79], Stillego [80-82], reakcji z organo-cynkiem lub organo-magnezem katalizowanych metalami przejściowymi, homo-sprzężenia do produktów skoniugowanych. Inne, ważne reakcje syntezy półprzewodzących polimerów, to: sprzężenie Kumady [83], katalizowane palladem bądź niklem [84] i Yamamoto [85], oraz bezpośrednie (hetero)arylowanie [86].

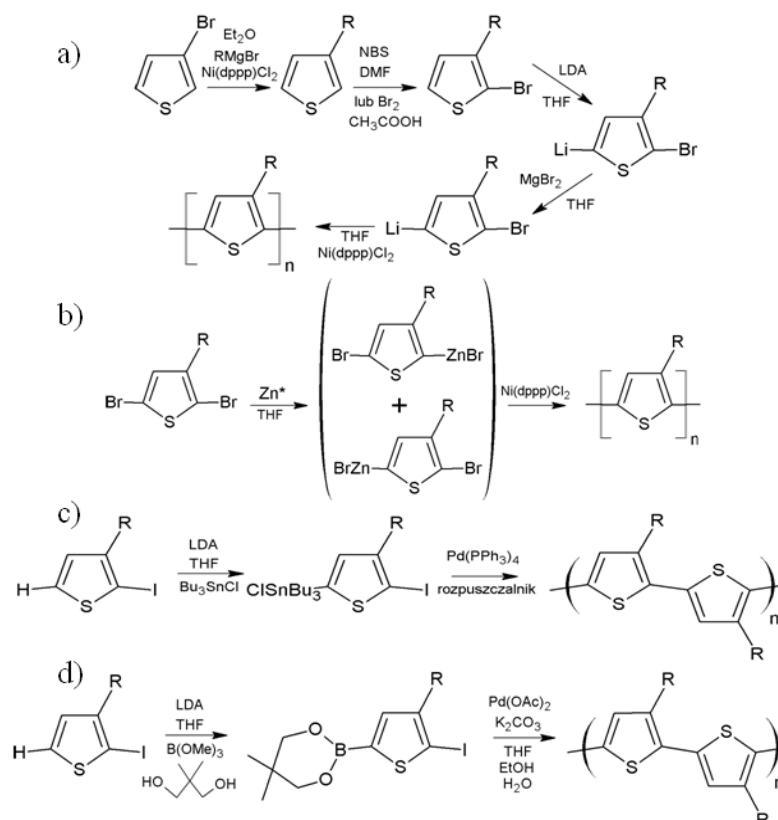


Rysunek 1.2.1 Schematy reakcji: a) sprzężenia Kumady oraz, b) (elektro)chemicznej polimeryzacji utleniającej. Regioizomeryczne diady o typach sprzężenia: c) pożądany układ czystych diad RR HT, d) diady regiorandom: HT, HH, TT [88,89].

Dysertacja dotyczy wybranych alkilowych pochodnych tiofenu, więc ograniczę się do metod polimeryzacji tego heterocykla. Często wykorzystywane w tym celu reakcje, np. sprzężenia Kumady i utleniania (elektro)chemicznego (rys. 1.2.1a,b), obarczone są istotną wadą. Z uwagi na nie-centrosymetryczność stosowanego monomeru

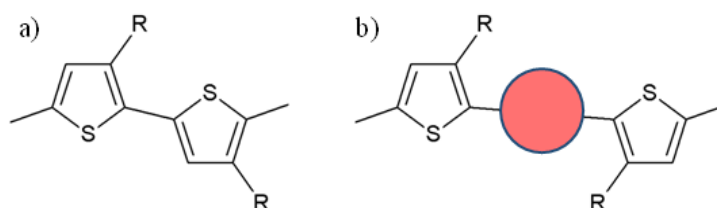
(3-alkilotiofenu) reakcje te nie są ściśle regiospecyficzne [87,88]. Przez takie stwierdzenie rozumiem fakt, iż produkt reakcji mimo dominującego udziału diad HT, zawiera również niepożądane, skręcone diady HH, jak również płaskie diady TT, odpowiednio oprócz triad HT-HT, również triady HT-HH, TT-HT i TT-HH [89]. Konsekwencją tego jest istotne ograniczenie regioregularności produktu (rys. 1.2.1c,d).

W tym miejscu należy podkreślić, iż właściwości elektryczne i elektronowe warstw makrocząsteczek nie-regioregularnych (ang. *regiorandom*), są z reguły znacznie gorsze w porównaniu do dobrze uporządkowanych, polikrystalicznych warstw ich analogów [90-93]. Stanowi to konsekwencję odmiennej budowy samej cząsteczki, jak również różnic istniejących w skali nadcząsteczkowej, a będących pochodną struktury molekuly (istotnie gorszej samoorganizacji oligomerów i polimerów nie-regioregularnych). Taki stan rzeczy jest rezultatem lokalnych zaburzeń symetrii oddziaływań międzycząsteczkowych. Przykładem tego może być znacząco wyższa – o około 4 rzędy wielkości ($0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ruchliwość nośników ładunku w niedomieszkowanym RR P3HT względem wartości zarejestrowanych w warstwie statystycznego P3HT ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Analogicznie, wartości przewodnictwa elektrycznego 3-alkilotiofenów domieszkowanych parami I_2 , wynoszą: $6 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla RR P3AT i $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla statystycznego P3AT. W tej sytuacji celem obecnie opracowywanych metod syntezy jest stosowanie szlaków regiospecyficznych, pozwalających otrzymać produkt regioregularny o zawartości diad HT co najmniej 98%. Należą do nich metody: McCullough [94-95], GRIM [96-101] oraz Rieke [102, 103] (rys. 1.2.2a,b). RR PAT o sprzężeniach typu HH i TT mogą być syntezowane z bitiofenów symetrycznie di-podstawionych łańcuchami alkilowymi w pozycji 4,4'' lub 3,3'' [104, 105]. Należy jednak podkreślić, iż zawady steryczne, występujące w przypadku takich sprzężeń HH, wymuszają rotację łańcucha makrocząsteczek zaburzając ich płaski układ. W konsekwencji następuje obniżenie zasięgu efektywnej koniugacji molekuł i zostaje zredukowana delokalizacja elektronów π . Efektem tego jest pogorszenie właściwości elektro-optycznych takich warstw [106]. Do praktycznych zastosowań wybierane są zatem makrocząsteczki regioregularne o jak największej zawartości sprzężeń HT.



Rysunek 1.2.2 Schematy reakcji regiospecyficznego polimeryzacji: a) McCullough, b) Rieke, oraz sprzęgnięcia: c) Stille, d) Suzuki. Dwie ostatnie prowadzą do produktów o regioregularności 96-97%.

Kończąc opis syntezy makrocząsteczek półprzewodników organicznych, należy wspomnieć o nowej klasie półprzewodników, tzw. regiosymetrycznych. Do tej podgrupy półprzewodników regioregularnych należą również mery badanych w pracy oligomerów 3,3''- i 4,4''-DOTT. Materiały te charakteryzuje wbudowanie dodatkowego elementu w części skoniugowanej, nie podstawionego łańcuchami alkilowymi. W przypadku alkilotiofenów może to być dodatkowy pierścień nie podstawionego tiofenu, jednostka bitiofenu lub inny chemicznie element, jak np.: fenyl, bifenyl, pierścień tiadiazolu, itd. (rys. 1.2.3). Jeśli separatorem będzie pierścień tiofenu, możemy formalnie powiedzieć, że cząsteczka poli(dialkilotertiofenu) stanowi naprzemienny kopolimer tiofenu i dialkilobitiofenu [107].

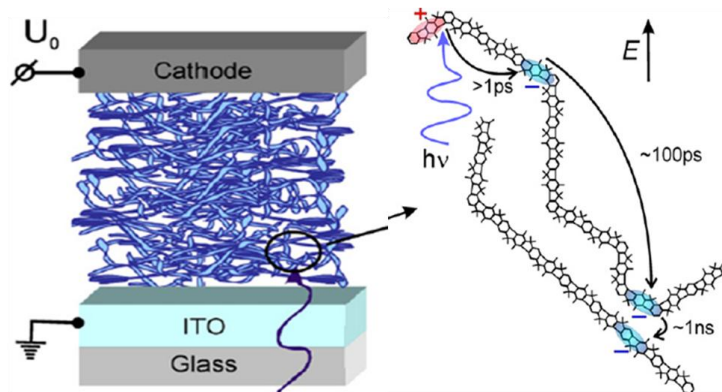


Rysunek 1.2.3 Struktura: a) regioregularnego (HT) P3AT, b) regiosymetrycznego HH P3AT

Obecność takiego separatora redukuje wpływ zawaad sterycznych będących konsekwencją sprzężeń typu HH i znosi negatywne skręcenie rdzenia wywołane jego pierwotnym naprężeniem. W konsekwencji umożliwia zwiększenie zasięgu koniugacji i polepsza transport nośników ładunku. Z tego względu warstwy takich makrocząsteczek, często będących ciekłymi kryształami [108,109], charakteryzują się nierzadko lepszymi właściwościami elektrycznymi i elektronowymi, niż warstwy analogicznych półprzewodników nie-regioregularnych lub nawet regioregularnych.

1.3. Właściwości elektryczne i elektronowe cienkich warstw półprzewodników organicznych

Kolejną konsekwencją postępu w syntezie półprzewodników organicznych i ich kontrolowanej obróbce jest spektakularne polepszenie właściwości elektronowych tych cząsteczek. Przykładem jest wzrost ruchliwości nośników ładunku elektrycznego o ponad sześć rzędów wielkości (milion razy) w obecnie syntezowanych cząsteczkach w porównaniu do typowych materiałów stosowanych w latach osiemdziesiątych XX wieku. Cienkie warstwy współczesnych półprzewodników organicznych charakteryzują się ruchliwością nośników ładunku na poziomie kilku $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w przypadku dużych makrocząsteczek (oligomery i polimery) i kilkudziesięciu $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio dla wysoce uporządkowanych monokrystalicznych półprzewodników małowielkościowych [110]. W tym miejscu należy podkreślić odmienność półprzewodników organicznych względem klasycznych przewodników – metali. Ruchliwość nośników ładunku w cząsteczkach organicznych jest silnie ukierunkowana (anizotropowa) wzdłuż rdzenia cząsteczki, a ściślej układu wiązań skoniugowanych. Wobec powyższego mamy do czynienia z pewnymi zakresami/etapami transportu ładunku w warstwach organicznych, charakteryzujących się dużym zróżnicowaniem szybkości (rys. 1.3.1) [111]: szybkim transportem w obrębie cząsteczki (po elemencie skoniugowanym i w całym łańcuchu oligomeru/polimeru), liczonym w pikosekundach, oraz znacznie wolniejszym, liczonym w nanosekundach, transportem ładunku zachodzącym pomiędzy łańcuchami cząsteczek, a realizowanym przez proces stochastycznego przeskoku (hopping).

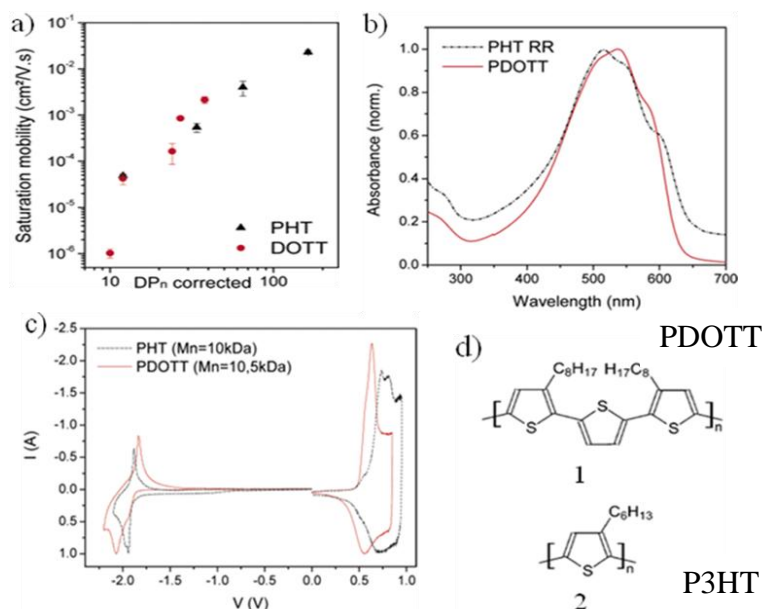


Rysunek 1.3.1 Etapy transportu nośników ładunku elektrycznego: decydujący, najwolniejszy między łańcuchowy hopping, transport po łańcuchu i po elemencie skoniugowanym [111].

Ruchliwość nośników prądu w stosowanych układach makroskopowych jest zatem determinowana w praktyce przez ostatni z wymienionych, najwolniejszy proces. Jego optymalizacja jest złożonym zagadnieniem, w którym trzeba brać pod uwagę szereg czynników rozważanych w skali nano i mezoskopowej, jak: samoorganizacja cząsteczek, również względem substratu (np. elektrod w tranzystorze polowym) [93], oddziaływanie adsorbentu z podłożem uporządkowanym oraz amorficznym, warunki preparatyki, np. metody generacji warstw organicznych [112, 113], stosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika, wygrzewanie [114, 115], itp. Należy podkreślić, iż w praktyce zoptymalizowane półprzewodnikowe układy makroskopowe, wykazujące aktualnie ruchliwość nośników ładunku nawet na wysokim poziomie kilku $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [116] charakteryzuje znacznie wyższa ruchliwość ładunku wewnątrz cząsteczki (kilkaset $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [117]). Można więc stwierdzić, iż morfologia półprzewodnika, jego krystaliczność a więc i uporządkowanie, pełni ważną rolę w aspekcie transportu ładunku, tak w objętości, jak i na granicy interfejsu [118-121]. Zwiększanie uporządkowania cząsteczek w warstwie, szczególnie krótkich oligomerów [93], w tym opracowywanie warunków ich optymalnej samoorganizacji, jest więc zagadnieniem o aktualnie podstawowym znaczeniu dla przyszłych zastosowań tych materiałów.

Podstawową drogą zmiany właściwości elektronowych i elektrycznych półprzewodników organicznych jest ich chemiczna modyfikacja. W praktyce proces ten można przeprowadzić w obrębie części skoniugowanej, jak również poprzez przyłączenie dodatkowych grup funkcyjnych, nie biorących bezpośredniego udziału w koniugacji wiązań rdzenia. W tym przeglądzie ograniczę się do przedmiotu badań – oligomerów i polimerów alkilowych pochodnych tiofenu (PAT) i omówię wybrane przykłady wpływu modyfikacji układów tiofenowych przez podstawniki alkilowe.

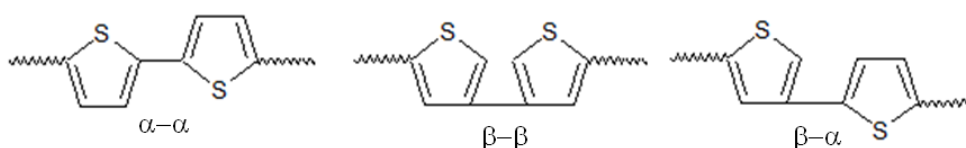
Aczkolwiek, pierwotnie planowanym efektem przyłączenia łańcuchów alkilowych jest zwiększenie rozpuszczalności cząsteczek półprzewodnika, to obecność tych ugrupowań istotnie wpływa na inne ważne właściwości materiału, jak: tendencja cząsteczek do tworzenia wysoce zorganizowanych struktur nadcząsteczkowych lub też samoporzadkujących się warstw organicznych SAM (ang. *Self-Assembling Monolayer*). Istotnymi elementami budowy półprzewodników organicznych, w tym również PAT i innych pochodnych tiofenu, są m.in.: liczba grup funkcyjnych (podstawników alkilowych) przypadających na mer oligomeru lub pierścień tiofenu, ich rozmieszczenie w przestrzeni około rdzeniowej, ciężar cząsteczkowy i charakter chemiczny [122-127]. Rys. 1.3.2 przedstawia porównanie wybranych właściwości elektrycznych i elektronowych warstw typowych w zastosowaniach polimerów, PAT: regiosymetrycznego poli(3,3''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu) oznaczonego (1) i akronimem PDOTT (rys. 1.3.2d), oraz regioregularnego (HT) poli(3-heksylo tiofenu), oznaczonego (2) i akronimem P3HT lub PHT (rys. 1.3.2d) [128]. PDOTT podstawiony dłuższymi łańcuchami n-oktylowymi wykazuje porównywalną zależność wartości ruchliwości nośników ładunku w funkcji stopnia polimeryzacji względem P3HT (podstawionego krótszymi łańcuchami n-heksyłowymi) (wykres z rys. 1.3.2a). Powyższa zbieżność może wskazywać, iż wydłużenie łańcucha podstawnika odnosi taki sam skutek, jak zwiększenie liczby krótszych łańcuchów heksylowych.



Rysunek 1.3.2 a) Ruchliwość nośników ładunku elektrycznego w funkcji ciężaru cząsteczkowego RR PHT i PDOTT (spin-coating) – czterokrotny wzrost stopnia polimeryzacji powoduje wzrost ruchliwości nośników o ponad trzy rzędy wielkości, b) widmo UV-vis cienkiego filmu RR PHT i PDOTT, c, d) voltamogramy i chemiczne struktury badanych polimerów [128].

Geometria cząsteczek i tendencja do separacji podstawników alkilowych indukuje również ich podobną samoorganizację (π -stacking planarnych rozdzielonych grupami alkilowymi łańcuchów polimerów) [96, 129, 130]. Istnieją jednak zauważalne różnice pomiędzy właściwościami warstw. Batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji dla drugiej pochodnej przejścia podstawowego (π - π^*): z 598 nm (2,07 eV) dla PDOTT do 608 nm (2,04 eV) dla P3HT, wskazuje na nieznacznie wyższą koniugację P3HT (wykres (b) z rys. 1.3.2). Zwiększanie ciężaru cząsteczkowego polimeru, podobnie jak domieszkowanie, powoduje redukcję przerwy optycznej π - π^* (przesunięcie batochromowe w stronę dłuższych fal o niższej energii). W wielu przypadkach powyższa relacja pociąga za sobą zanik fluorescencji [131]. Wyniki chronowoltamperometryczne (wykres (c) z rys. 1.3.2) wykazują jakościowo podobne zależności w całym zakresie pomiaru. Jednocześnie wskazują na zróżnicowane pozycje i rozseparowanie poziomów: HOMO i LUMO, potwierdzając opisaną powyżej różnicę w przerwie energetycznej.

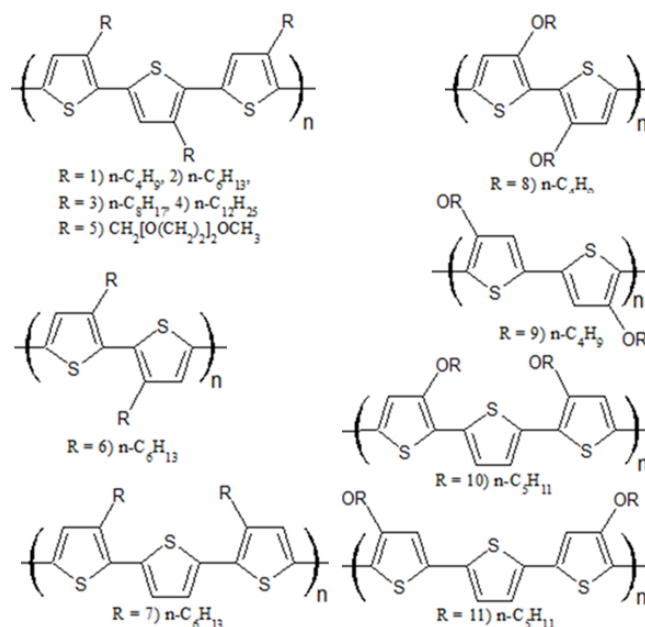
Jednym z istotniejszych czynników wpływających na właściwości elektronowe i elektryczne warstw PAT jest stereo i regioregularność makrocząsteczek, uzyskiwana na drodze stereoselektywnego sprzęgania lub stereospecyficznego polimeryzacji. Szczęśliwie, wyższą reaktywność wykazują atomy węgla zajmujące pozycję α niż β w pierścieniu tiofenu. Dzięki temu możliwe jest efektywne sprzęganie α - α' pierścieni tiofenów, pozwalające osiągnąć pełną koniugację rdzenia oligomeru i jego utlenienie do formy bipolaronowej (rys. 1.3.3) [132].



Rysunek 1.3.3 Stereoregularność polimeru określana typem sprzęgania α - α' , β - β' i α - β [132].

Inne typy sprzęgania: α - β i β - β' zaburzają stereoregularność polimeru, obniżają koniugację rdzenia i redukują przewodnictwo właściwe materiałowi, co skutkuje np. wzrostem jego potencjału utleniania. Podstawienie pierścienia tiofenu monomeru w pozycji β , np. łańcuchem alkilowym, zaburza niekorzystne sprzęganie α - β i β - β' , zwiększając zarazem stereoregularność polimeru. W tym przypadku – alkilowych

pochodnych tiofenu podstawionych w pozycji β , istotną rolę odgrywa położenie podstawników alkilowych w obrębie sprzężenia. Przypomnijmy, iż z powodów zawaad sterycznych, sprzężenie typu HH wymusza rotację łańcucha makrocząsteczki, co w efekcie prowadzi do zaburzenia jej planarności. Konsekwencją tego jest redukcja zasięgu efektywnej koniugacji wiązań i delokalizacji elektronów π . W rezultacie, w aspekcie samoorganizacji materiału, stwierdzonym faktem jest utrudnienie π -stackingu takich makrocząsteczek, a bardziej rozseparowane łańcuchy polimeru zmniejszają efektywność transportu nośników ładunku elektrycznego między cząsteczkami (hopping) [133]. Znacznie efektywniejszym z punktu widzenia właściwości elektronowych i elektrycznych jest zatem sprzężenie typu HT.

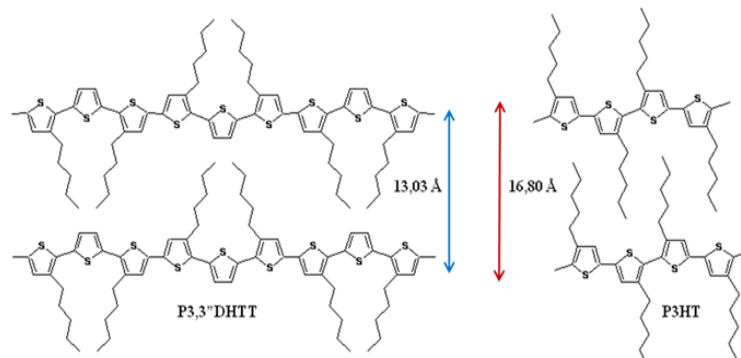


Rysunek 1.3.4 Przykłady RR polimerów ilustrujące wpływ czynników struktury (liczba, miejsce podstawienia, wielkość i budowa grup funkcyjnych) na właściwości elektro-optyczne półprzewodników organicznych [66].

polimer	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ w r-rze	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ w filmie	maks. przewodnictwo właściwe Scm^{-1}
1	438	500	-
2	442	505	100 (I_2)
3	446	520	200 (I_2)
4	460	561	1000 (I_2)
5	439	-	5500 (I_2)
6	389	389	3,7 (NO^+PF_6^-)
7	456	535	100
8	545	582	2 (elektrochem.)
9	574	600	3,25 (elektrochem.)
10	499	514	10 (FeCl_3)
11	516	550	60 (FeCl_3)

Tabela 1.3.1 Właściwości elektro-optyczne polimerów z rys. 1.3.4. W nawiasach podano zastosowany czynnik domieszkujący [66].

Przykłady eksperymentalne wpływu budowy PAT na przewodnictwo warstw przed i po domieszkowaniu opisano np. w pracy [66]. Porównanie rezultatów dla wybranych pochodnych zestawiono na rys. 1.3.4 i w tabeli 1.3.1. Wyniki wskazują na znaczące różnice w przewodnictwie (nawet do kilku rzędów wielkości) spowodowane różną strukturą meru. Wysoce zorganizowanym regioregularnym polimerom (HT) odpowiada znacznie większe przewodnictwo elektryczne. Przykładowo dla związków (2 – 4) w stanie podstawowym wynosi ono ok. 10^{-6} S·cm⁻¹, natomiast w stanie domieszkowanym wzrasta o kilka rzędów wielkości do 100 – 1000 S·cm⁻¹. Są to wartości znacznie wyższe w porównaniu do przewodnictwa nie-regioregularnych, bardziej amorficznych PAT (zwykle ich przewodnictwo elektryczne w stanie domieszkowanym nie przekracza 10 S·cm⁻¹) [95, 102, 103, 134-136]. Jak napisano powyżej, sprzężanie typu HH istotnie obniża przewodnictwo polimeru, np. dla domieszkowanego poli(3,3'-diheksylo-2,2'-bitiofenu) (związek 6) wynosi ono tylko 3,7 S·cm⁻¹ i jest prawie pięciokrotnie niższe od wartości przewodnictwa domieszkowanego, regioregularnego (HT) P3HT 15 S·cm⁻¹ [104]. Istotnym jest w tym miejscu zauważyć, jak znaczącą rolę może pełnić dodatkowy pierścień tiofenu w merze, separujący diady o niepożądanym sprzężeniu HH. Regiosymetryczny P3,3''-DHTT (związek 7) zachowuje centrosymetryczny charakter meru, co konsekwentnie prowadzi do dużego przewodnictwa takiego polimeru, mianowicie 100 S·cm⁻¹. Taki około rdzeniowy rozkład par podstawników alkilowych ma swoje implikacje. Po pierwsze, cząsteczka półprzewodnika jest istotnie usztywniona, po drugie przyjmuje ona bardziej płaską geometrię i wreszcie po trzecie, następuje zmniejszenie dystansu między łańcuchowego w warstwie w kierunku normalnym do podłużnej osi symetrii molekuly (rys. 1.3.5) [130]. W rezultacie, w porównaniu do bardziej giętkich cząsteczek regioregularnego P3HT, gęstsze upakowanie sztywniejszych i płaskich cząsteczek P3,3''-DHTT istotnie zwiększa przewodnictwo cienkich warstw tego półprzewodnika.



Rysunek 1.3.5 Gęstsze upakowanie cząsteczek P3,3''-DHTT względem P3HT w kierunku prostopadłym do podłużnej osi symetrii cząsteczki [130].

Zwróćmy uwagę na typowe uporządkowanie bocznych łańcuchów alkilowych w regiochemicznie dobrze zdefiniowanych oligotiofenach. W zależności od ich dystrybucji w pierścieniach tiofenu, jak i względem rdzenia, cząsteczka może przyjmować geometrię typu H [108, 109, 137], np. P3HT lub poli(3,3''-dodecylo-tetratiofen) lub też typu A, np. P3,3''-DHTT lub poli(3,2''-didodecylo-2,2':5',2''-tertiofen) [138-140].

Do analogicznych wniosków, dotyczących wpływu regiochemii podstawników na samoorganizację i właściwości elektryczne cienkich warstw półprzewodników organicznych dojdziemy porównując organizację serii związków: RR (HT) P3HT, 3,4-DOTT tworzącego dwuwymiarowe stosy π - π (układ *face-to-face*), oraz 3,3''-DOTT ulegającego organizacji w trójwymiarowe lamele [107].

Wpływ długości podstawników alkilowych na przewodnictwo warstw PAT jest ewidentnie widoczny z porównania przewodnictwa serii związków (1 – 4) (rys. 1.3.4). Zależność ta prowadzi do wniosku o ogólnym znaczeniu, iż zwiększanie liczby atomów węgla wchodzących w skład podstawnika alkilowego, zwiększa wartości przewodnictwa elektrycznego. Jest to konsekwencją redukcji przerwy elektro-optycznej i lepszego upakowania polimeru, szczególnie w objętości. Należy jednak pamiętać, iż powyższa zasada jest słuszna jedynie dla związków podstawionych krótkimi łańcuchami alkilowymi o relatywnie wąskim zakresie zróżnicowania ich długości (ciężaru cząsteczkowego). Przykładem może być praca McCullough i Lowe [90] w której badano przewodnictwo warstw RR (HT) poli(di-dodecylotiofenu) (PDDT). Autorzy udowodnili, iż przewodnictwo takiej warstwy ($600 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, domieszkowanej parami jodu) może się istotnie zmniejszyć na skutek dalszego wydłużenia izolujących elektrycznie podstawników alkilowych. Dodatkowo uwagę zwraca wzrost (z wydłużeniem długości podstawników) zawad sterycznych prowadzących do skręcenia płaszczyzny rdzenia n-tiofenowego, co powoduje zaburzenie koniugacji i stworzenie dodatkowej bariery dla transportu międzyłańcuchowego. Jest również uzasadnionym stwierdzenie, iż zbyt długie, a przez to elastyczne łańcuchy alkilowe, mogą tracić funkcję elementów ząbających na rzecz między-rdzeniowych separatorów i w konsekwencji rozluźniać strukturę nadcząsteczkową polimeru, zwiększając efektywnie jego amorficzność.

Zmiana grupy alkilowej na elektronodonorową grupę alkoksyłową zasadniczo zwiększa przewodnictwo polimeru (porównanie przewodnictwa PAT (związki 2 – 4) oraz związku 5). Zabieg ten z powodzeniem stosuje się dla krótkich cząsteczek, np. symetrycznie di-podstawionych bitiofenów. W przypadku dłuższych poli(tiofenów) podstawienie w pozycji β wewnętrznej (3) jest jednak niekorzystne, gdyż powoduje aktywację węgla w pozycji β zewnętrznej (4), co zaburza pożądaną koniugację α - α' . W efekcie tego następuje zmniejszenie stereoregularności, efektywnego zasięgu sprzężenia i w konsekwencji przewodnictwa elektrycznego polimeru [141, 142]. Znane są jednak regioregularne politiofeny podstawione grupami alkoksyłowymi w pozycji 3, które oprócz wysokiego przewodnictwa w formie zdomieszkowanej, charakteryzują się również dużą stabilnością w warunkach środowiskowych [143]. Porównanie przewodnictwa związków (10 i 11 oraz 8 i 9), pokazuje wpływ pozycji podstawienia grupą alkoksyłową na przewodnictwo elektryczne warstw. W obu przypadkach podstawienie 4,4'' determinuje bardziej planarną strukturę polimeru w porównaniu do podstawienia 3,3'', z preferowaną dalekozasięgową koniugacją α - α' [104, 130, 144]. W konsekwencji przewodnictwo pochodnej 4,4'' jest kilkukrotnie wyższe, niż odpowiedniej pochodnej 3,3''. Analogiczne wnioski wynikają z pracy Kiriy i wsp. [145], w której Autorzy porównali metodą FET ruchliwość nośników ładunku w warstwach dwóch pochodnych regioregularnego PAT: diheksyloheksatiofenu (DH6T) o podstawieniu β - β' i α - α' . Pomimo płaskiej geometrii obydwu cząsteczek, warstwa α , α' -DH6T charakteryzowała się wyższymi wartościami ruchliwości. Różnice przewodności w tym przypadku Autorzy tłumaczyli mniejszą gęstością upakowania β , β' -DH6T w warstwie i niekorzystną orientacją przestrzenną tych cząsteczek względem podłoża.

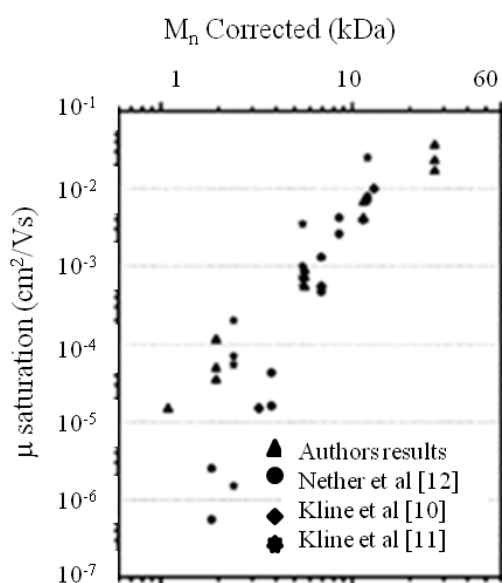
Kolejnym istotnym parametrem wpływającym na właściwości elektronowe i elektryczne półprzewodników organicznych jest ciężar cząsteczkowy makrocząsteczek, wyznaczany przez liczbę wchodzących w ich skład merów [128, 146-152]. W tym aspekcie kluczową jest polidispersja materiału, którą ogranicza się z zastosowaniem podstawowych metod separacji [146, 153, 154]. Zależność ruchliwości nośników ładunku w warstwie organicznej od masy cząsteczkowej, postępującej ze wzrostem stopnia polimeryzacji jest konsekwencją współlistnienia przynajmniej trzech czynników realizowanych w różnej skali:

- 1) na poziomie molekularnym – stanowi efekt zwiększenia zasięgu koniugacji i w rezultacie również ruchliwości nośników ładunku wzdłuż łańcucha dłuższej makrocząsteczki;
- 2) na poziomie nadcząsteczkowym – jest konsekwencją odmiennego uporządkowania cząsteczek o różnej długości (liczbie merów);
- 3) na poziomie mezoskopowym – jest rezultatem różnic w funkcji ciężaru cząsteczkowego kontaktu między agregatami cząsteczek.

Na wstępie dyskusji tej złożonej zależności przypomnijmy, iż syntezowane półprzewodniki organiczne mogą charakteryzować się wysokim wewnętrznym przewodnictwem elektrycznym ($10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [155]. Ekspansja obszaru wiązań skoniugowanych i w konsekwencji zwiększenie delokalizacji orbitali π jest czynnikiem sprzyjającym przewodnictwu elektrycznemu cząsteczek. Rozwój techniki umożliwia analizę właściwości elektrycznych i elektronowych pojedynczych cząsteczek [156], w tym oligotiofenów (złącze molekularne) [157-160], tak teoretycznie na podstawie obliczeń DFT [159], jak i eksperymentalnie z wykorzystaniem np. metody zrywania kontaktu (igła STM-molekuła-powierzchnia próbki, ang. *break junction* STM [157, 158]) lub przewodzącego ostrza AFM [160] (badanie przewodnictwa monowarstwy pentatiofenu metodą CSAFM, ang. *Current Sensing Atomic Force Microscopy* [161]). Na podstawie otrzymanych wyników sugeruje się, iż w odpowiednich warunkach przy redukcji liczby defektów sp^3 wielkocząsteczkowe oligomery i polimery o dalekim zasięgu koniugacji mogą osiągnąć wysokie przewodnictwo elektryczne metali [162, 163]. Wymienione powyżej trzy czynniki wskazują jednak, iż oprócz budowy cząsteczki istotnym elementem wpływającym na właściwości elektryczne i elektronowe warstw organicznych jest organizacja cząsteczek w warstwie determinująca fizyczny, w tym elektryczny, kontakt między poszczególnymi łańcuchami półprzewodnika (czynniki 2 i 3). Dyskusja wpływu masy cząsteczkowej na przewodnictwo elektryczne warstw powinna być w tym aspekcie przeprowadzona niezależnie dla dwóch grup cząsteczek: wielkocząsteczkowych oligomerów i polimerów, których wielkość praktycznie uniemożliwia porządkowanie się w warstwie, oraz małych cząsteczkowych półprzewodników, w tym krótszych oligomerów, wykazujących zdolność generowania uporządkowanych warstw. Rozpocznijmy analizę tej zależności w odniesieniu do dłuższych makrocząsteczek. Rys. 1.3.6 przedstawia zestawienie wyników zależności

ruchliwości nośników ładunku w funkcji ciężaru cząsteczkowego na przykładzie popularnego polimeru RR P3HT [147] (również rys. 1.3.2a z pracy [128]).

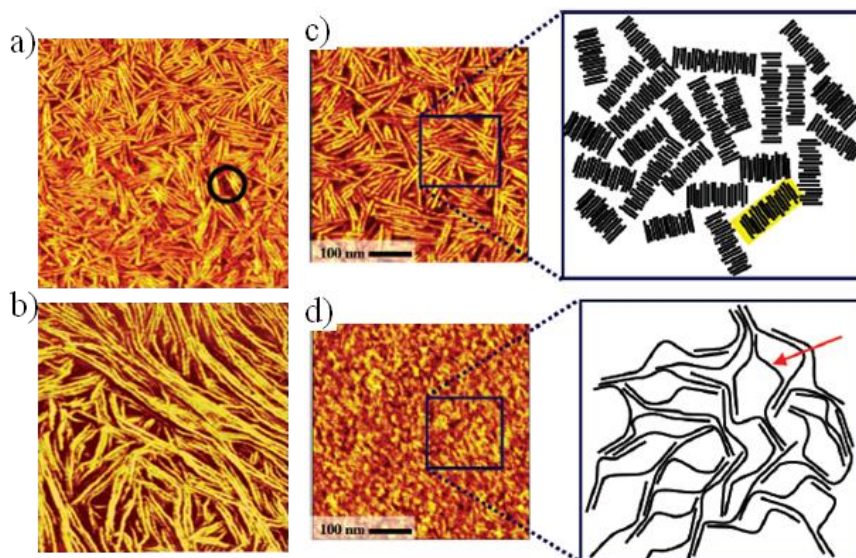
Wyniki wskazują na ewidentny wzrost ruchliwości nośników elektronów ze stopniem polimeryzacji. W sytuacji braku uporządkowania cząsteczek główną przyczyną powyższej zależności jest zwiększenie zasięgu delokalizacji orbitali π z wydłużeniem cząsteczki. Jest to równoznaczne z tworzeniem ścieżek szybszego transportu nośników ładunku wzdłuż łańcuchów polimeru [164].



Rysunek 1.3.6 Ruchliwość elektronów w funkcji ciężaru cząsteczkowego RR P3HT mierzona metodą tranzystora (porównanie z wynikami zamieszczonymi w pracach stanowiących odnośniki literaturowe cytowanej pracy) [147].

Uzasadnionym jest stwierdzenie, iż uporządkowanie tak długich makrocząsteczek w warstwie jest w praktyce niemożliwe. Są jednak pewne obserwacje eksperymentalne dające wskazówki do optymalizacji organizacji takich warstw. Autorzy pracy [151] podkreślają, iż jednym z istotnych czynników jest dobór metody wytwarzania warstw, która może w istotny sposób wpływać na finalną strukturę makrocząsteczek w warstwie. Faworyzowaną formą organizacji adsorbentu są możliwie podłużne nanowłókna, zamiast struktury ziarnistej w której długi polimer ulega skręceniu w kłębek. Warstwy włókniste w porównaniu do ziarnistych, charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami elektrycznymi, np. większą ruchliwością nośników ładunku [165]. Z danych literaturowych możemy wnioskować, iż szybkie formowanie warstwy, np. metodą *spin-coating*, prowadzi często do pożądanej, włóknistej struktury

nadcząsteczkowej w przypadku polimerów o relatywnie niskiej masie cząsteczkowej (rys. 1.3.7). Tworzone w tym przypadku włókna mogą odpowiadać wydłużonej pojedynczej cząsteczce lub być, w przypadku krótszych oligomerów, jednowymiarową podłużną kolumną będącą stosem szeregu oddziałujących wzajemnie cząsteczek.

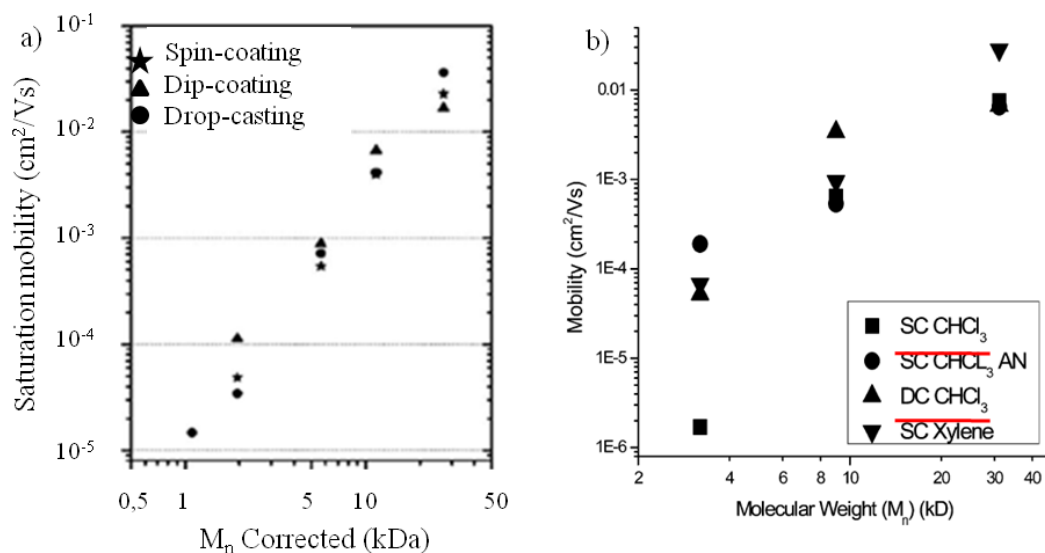


Rysunek 1.3.7 Zdjęcia fazowe AFM struktur włóknistych polimerów w cienkich warstwach RR P3HT: a, c) wytworzonych metodą *spin-coating* dla krótszych polimerów i b, d) spreparowanych metodą *drop-casting* dla cięższych makrocząsteczek [149].

Cieęższe frakcje polimeru nanoszone metodą *spin-coating* mogą ulegać w tym wypadku skłębieniu z wytworzeniem warstw ziarnistych. Wolniejsze odparowanie rozpuszczalnika z roztworu polimeru, np. zachodzące w przypadku wytwarzania warstwy metodą *dip-coating*, zwiększa natomiast prawdopodobieństwo wytworzenia pożądanego uporządkowania względem dłuższej makrocząsteczki na większą odległość [132, 133, 147]. Do analogicznych wniosków doszedł m.in. Ali i wsp. [166]. Autorzy wyjaśniają, iż większa ruchliwość nośników w FET może być osiągnięta poprzez wolniejsze nanoszenie warstw (*dip-coating*), co umożliwi wytworzenie się większej liczby krystalitów, np. P3HT uporządkowanych w pożądanym orientacji. Przykładowy wykres wpływu metody nanoszenia warstwy polimeru (P3HT) na ruchliwość nośników ładunku (w tym przypadku elektronów) przedstawiono na rys. 1.3.8a [147].

W aspekcie prowadzonej dyskusji oczywistym jest istotna rola rozpuszczalnika w którym nanoszony jest polimer [115, 167, 168]. Wpływa on na zachowanie się cząsteczek polimeru, lepkość nanoszonego roztworu, determinuje zwilżenie podłoża

przez roztwór polimeru i szybkość wysuszenia warstwy. Wykres przedstawiony na rys. 1.3.8b ewidentnie potwierdza, iż zastosowany rozpuszczalnik, szczególnie w przypadku krótszych polimerów, może istotnie zmieniać (o kilka rzędów wielkości) ruchliwość nośników prądu tworzonej organicznej warstwy elektroaktywnej [149].



Rysunek 1.3.8 Ruchliwość elektronów w funkcji ciężaru cząsteczkowego RR P3HT mierzona metodą tranzystora z uwzględnieniem metody preparatyki warstwy (sc – spin-coating, dc – dip-coating), a) warstwy wytwarzane z roztworu polimeru w chloroformie [147], b) [149].

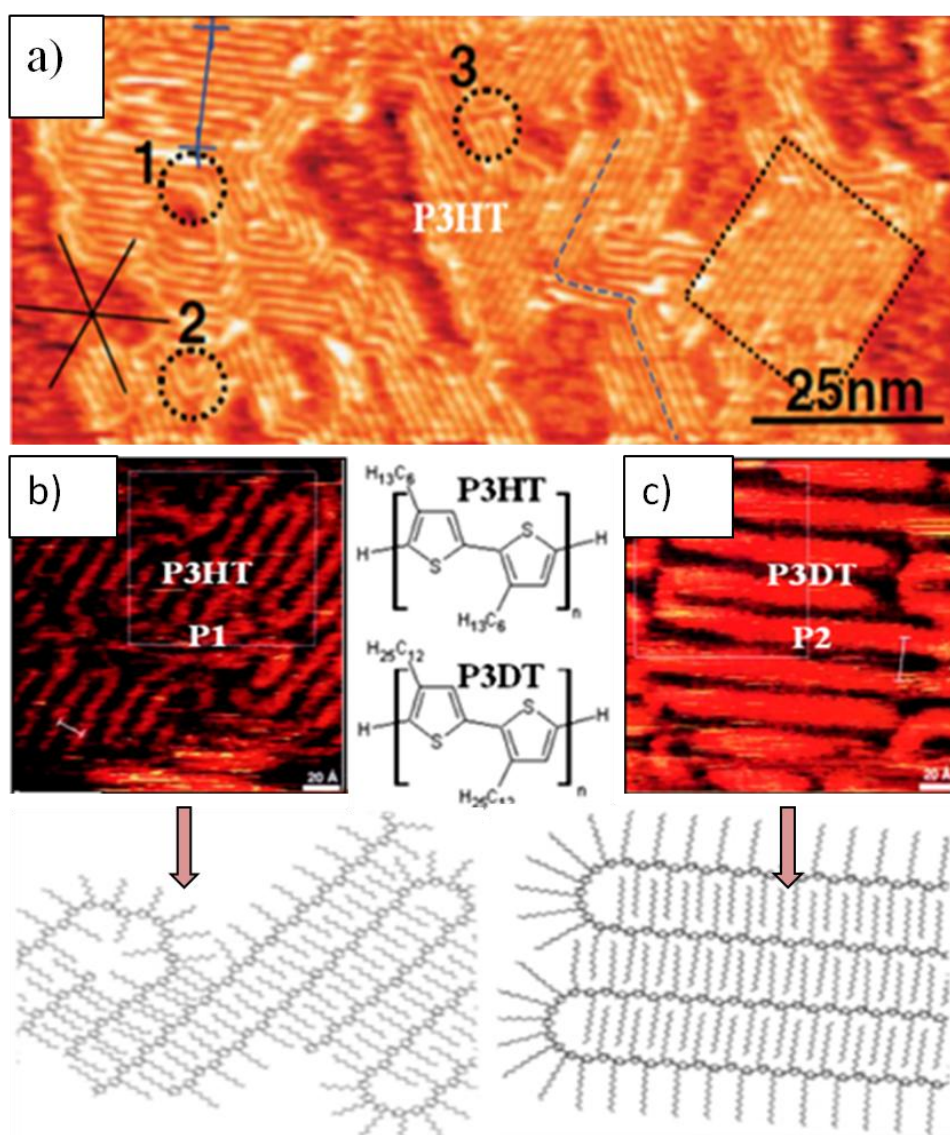
Podsumowując tą część możemy przytoczyć wnioski Siringhausa [169] który podkreśla, iż istotnym atutem ciężkich makrocząsteczek (polimerów) w aspekcie użycia ich w aktywnych warstwach organicznych urządzeń optoelektrycznych są lepsze właściwości elektryczne pojedynczej cząsteczki (większa delokalizacja orbitali π). W praktyce jednak, z uwagi na nieuporządkowanie tworzonych warstw, rozumiane w kontekście ich struktury i dyssypacji energii oraz silnego sprzężenia między elektronami i fononami, efektywny zasięg koniugacji polimeru ulega istotnej redukcji. Wobec powyższego, z uwagi na większe trudności w uporządkowaniu cząsteczek o większej masie, do budowy organicznych urządzeń optoelektrycznych (np. OFET) wykorzystywane powinny być cząsteczki o mniejszej masie umożliwiające generację warstw o wysokim stopniu uporządkowania na poziomie cząsteczkowym. Przykładem w tym miejscu mogą być warstwy o uporządkowanej strukturze i wysokiej ruchliwości nośników ładunku, osiągającej $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, np. dla pentacenu [170], oraz $8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, dla monokryształów rubrenu [171].

Kolejnym istotnym atutem stosowania warstw uporządkowanych cząsteczek, np.: oligomerów alkilowych pochodnych tiofenu o mniejszej masie cząsteczkowej, jest możliwość precyzyjnej kontroli transportu nośników ładunku i przewodnictwa elektrycznego w wyniku wymuszania odpowiedniej struktury nadcząsteczkowej warstw (np. poprzez precyzyjną modyfikację budowy cząsteczki i proces samoorganizacji adsorbentu). W przypadku cięższych polimerów jest to zagadnienie dużo bardziej złożone i często w praktyce bardzo trudne, a nawet niemożliwe do osiągnięcia. Wobec powyższego wiele uwagi aktualnie poświęca się optymalizacji struktur nadcząsteczkowych warstw uporządkowanych półprzewodników uwzględniając ważne czynniki, jak np. odpowiednie dla danych zastosowań orientacje łańcuchów cząsteczek w warstwie. Możliwymi parametrami do optymalizacji, oprócz budowy samej cząsteczki, są: metody nanoszenia adsorbentu (m.in.: *zone casting*, *dip-coating*, *spray-coating*, *spin-coating* czy *maldi-based soft-landing*), proces samoorganizacji, stosowanie powierzchni adsorpcyjnych o wymaganej teksturze, jak również podłoża celowo modyfikowanych chemicznie [172-176]. Celem tych działań jest wytworzenie, z zastosowaniem choćby wspomnianej metody *dip-coating*, anizotropowych, wysoce zorientowanych i uporządkowanych struktur krystalicznych półprzewodnika, przyjmujących często formę lameli lub nanofibryli, charakteryzujących się dużą ruchliwością nośników ładunku [177-180]. Prace takie prowadzi się również w mniejszej skali przy niepełnym pokryciu monowarstwą dla układów unimolekularnych [181-183].

1.4. Czynniki wpływające na samoorganizację półprzewodników organicznych

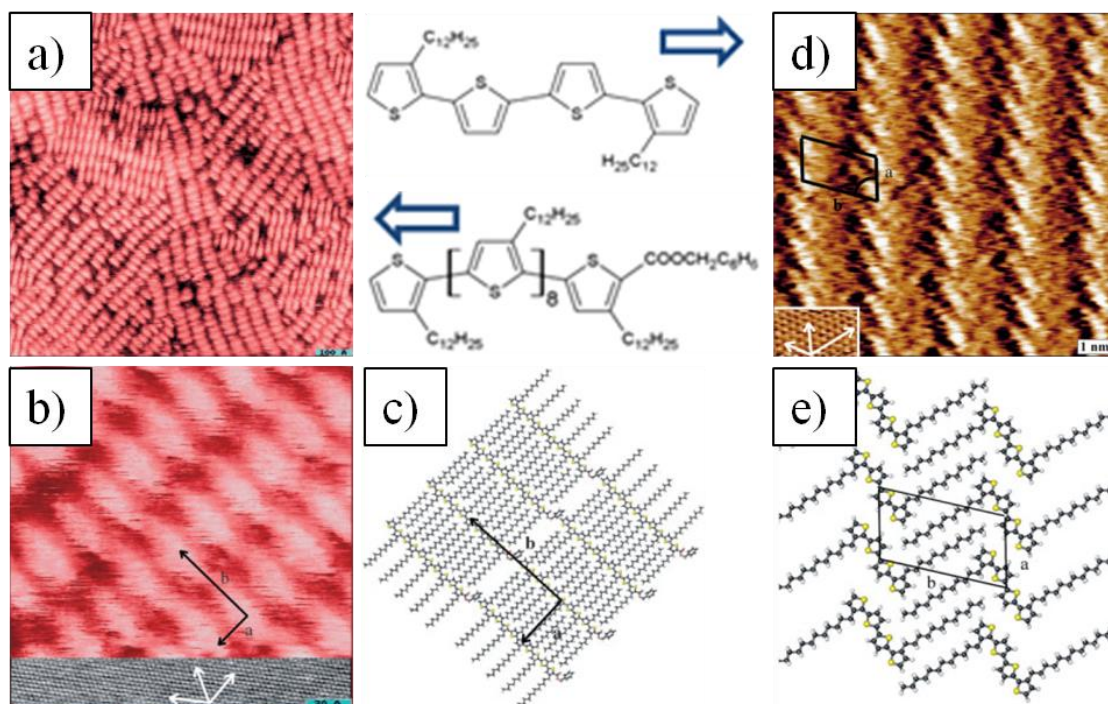
W aspekcie przytoczonych faktów zrozumiałym jest duże zainteresowanie naukowców badaniami samoorganizacji półprzewodników organicznych w skali nanometrycznej z zastosowaniem m.in. metody mikroskopii tunelowej. Nanoarchitektura warstw półprzewodników organicznych, oraz problematyka samoorganizacji, stanowi tematykę prężnie badaną w ostatnich latach, co potwierdza literatura przedmiotu, np. [184-191]. W przeglądzie ograniczę się przede wszystkim do przedstawienia przykładów dotyczących przedmiotu prac własnych tj. oligomerów i polimerów alkilowych

(ewentualnie alkoksylowych) pochodnych tiofenu (PAT) zaadsorbowanych na powierzchni HOPG. Zakrojone na szeroką skalę badania mają na celu zdobycie wiedzy z zakresu korelacji oddziaływań nadcząsteczkowych i tworzonych struktur najczęściej monowarstw PAT z budową cząsteczki, tzn. zarówno rdzeniem (w tym jego długością) jak i funkcjonalizującymi podstawnikami alkilowymi: ich długością, liczbą i przestrzennym rozmieszczeniem. Zagadnienie optymalizacji struktury półprzewodnika i jej korelacji z właściwościami opto-elektrycznymi i elektronowymi materiałów aplikacyjnych, stanowi temat wielu wartościowych prac badawczych, np. [125, 192-209].



Rysunek 1.4.1 Przykłady samoorganizacji polimerów na HOPG: a) RR P3HT [216], b) RR (HT) P3HT ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, odległość między łańcuchowa 1,3-1,4 nm) [215], c) RR (HT) P3DT ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, odległość między łańcuchowa 1,9-2,0 nm) [215]. Poniżej, schematy międzycząsteczkowego zazębiania bocznych łańcuchów alkilowych.

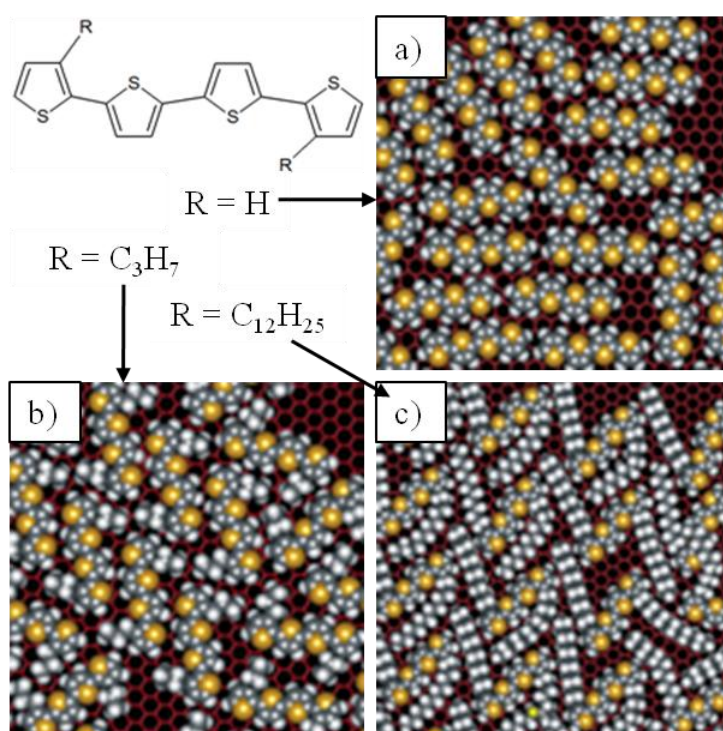
Zasadniczo, pochodne PAT w zależności od budowy chemicznej wykazują dwa typowe systemy nadcząsteczkowej organizacji, charakteryzujące się: równoległym ułożeniem cząsteczek w monowarstwie (jedna orientacja) oraz „zygzakowatą” strukturą typu *herring-bone* z dwoma współistniejącymi orientacjami [210-215]. W większości przypadków (np. prostych pochodnych PAT bez dodatkowych dużych grup modyfikujących rdzeń n-tiofenowy lub oligomerów alkilowych pochodnych tiofenu) dominującym czynnikiem wpływającym na uporządkowanie jest układ podstawników alkilowych w cząsteczce (ich długość i rozmieszczenie). Dyskusję tematu rozpoczniemy od przykładów analiz uporządkowania długich polimerów. Poli(3-heksylo tiofen) (P3HT) [216-221], podobnie jak inne regioregularne poli(alkilotiofeny) (RR PAT) [222-229] tworzą na wielu podłożach domeny polikrystaliczne. Obrazy STM takich monowarstw charakteryzują się układem wzajemnie równoległych, jasnych, gęsto upakowanych, podłużnych pasków odpowiadających płasko zaadsorbowanym łańcuchom rdzeni cząsteczek (rys. 1.4.1a) [216, 230]. Zgodnie z oczekiwaniem, kontrast obrazów STM zdominowany jest przez sygnał pochodzący od rdzenia n-tiofenowego, a więc tej części makrocząsteczki, która charakteryzuje się największym przewodnictwem. Podstawniki alkilowe w większości przypadków nie są na tych obrazach widoczne. Istotne informacje o ich lokalizacji można jednak uzyskać poprzez analizę ułożenia rdzeni cząsteczek. Porównanie obrazów monowarstw polimerów z podstawnikami o różnych długościach (grupy heksylo w P3HT i dodecylo w P3DT) [215] ewidentnie wskazuje na różną odległość pomiędzy widocznymi rdzeniami cząsteczki (cząsteczek) w monowarstwie (rys.1.4.1b,c). Obserwacja ta potwierdza zatem, iż podstawniki alkilowe lokują się pomiędzy rdzeniami w płaszczyźnie monowarstwy. Ponadto analiza wymiarów, a dokładniej korelacja odległości między rdzeniami cząsteczek i długością występującego podstawnika wskazuje, iż grupy te wzajemnie i w pełni zajął się. W konsekwencji, odległość pomiędzy rdzeniami tiofenowymi odpowiada sumie szerokości rdzenia i jednej długości podstawnika alkilowego. W przypadku krótszych oligomerów sytuacja jest bardziej skomplikowana. Oprócz długości podstawników, istotną rolę odgrywa również ich położenie w strukturze krótszej makrocząsteczki. Odpowiednią ilustracją tej zależności jest opisane przez Menę-Osteritz i Azumi [214, 231, 232] porównanie samoorganizacji dwóch oligomerów: alkilowej pochodnej tetratiofenu oraz pochodnej dekameru (3-dodecylo tiofenu) (rys. 1.4.2).



Rysunek 1.4.2 Uporządkowanie dalekiego: a) $90 \times 90 \text{ nm}^2$ i krótkiego b) $16 \times 16 \text{ nm}^2$ zasięgu alkilowej RR pochodnej tiofenu, oraz c) model geometrii jej adsorpcji w warstwie, d) symetrycznie di-podstawiony łańcuchami dodecyłowymi tetratiofen, $10 \times 10 \text{ nm}^2$, oraz e) jego model geometrii adsorpcji w warstwie [214, 231, 232].

W przypadku pierwszego adsorbentu cząsteczka podstawiona jest łańcuchami dodecyłowymi w pozycji β wewnętrznej (3,3''), przyłączonymi tylko do terminalnych pierścieni tiofenu. Makrocząsteczka dekameru posiada natomiast więcej podstawników – jednaście, z czego osiem przy wewnętrznych pierścieniach tiofenu. Monowarstwy obu adsorbentów na powierzchni HOPG charakteryzuje struktura rzędowa z jedną orientacją cząsteczek względem kierunku tworzonych rzędów. Kierunek ułożenia cząsteczek jest jednak różny w obu przypadkach. Ułożenie podstawników terminalnych w cząsteczce krótkiego tetratiofenu po przeciwnej stronie rdzenia (konformacja trans) powoduje obrót cząsteczki w monowarstwie w odniesieniu do kierunku rzędów. Jedynie takie ułożenie, nie prostopadłe, gwarantuje możliwie pełne zazębianie się podstawników alkilowych w warstwie. Sytuacja zmienia się w przypadku drugiej cząsteczki, znacznie dłuższej, z dodatkowymi podstawnikami znajdującymi się przy wewnętrznych pierścieniach tiofenu. Ich obecność, szczególnie w przedstawianym przypadku dużej liczbowej przewagi w porównaniu do podstawników terminalnych, powoduje przejście przez nie dominującej roli w tworzeniu struktury nadcząsteczkowej. Podstawniki w pozycji wewnętrznej generują tendencję do równoległego ustawienia

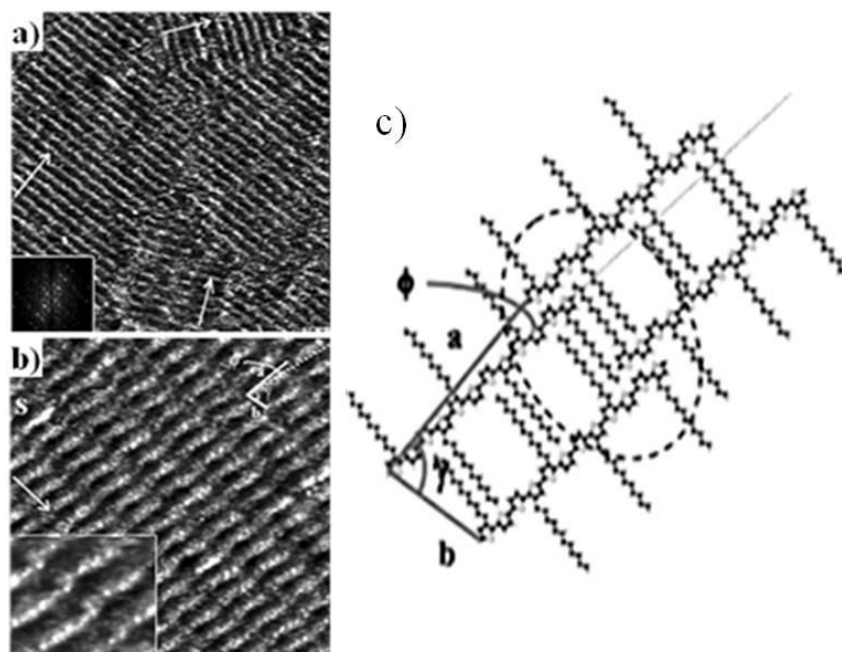
cząstek typu *face-to-face*. W konsekwencji, oligomery tej pochodnej ustawiają się prostopadle do kierunku tworzonych rzędów. Badania teoretyczne tej samej Autorki we współpracy m.in. z Gus'kową [233] potwierdzają istotną rolę długości grup alkilowych (rys. 1.4.3). Przytoczona praca opisująca wyniki modelowania geometrii adsorpcji badanych cząstek na HOPG wskazuje, iż zbyt długie grupy funkcyjne nie stabilizują struktury nadcząsteczkowej i z uwagi na ich giętkość, determinowaną obecnością pojedynczych wiązań C–C, mogą redukować gęstość upakowania adsorbentu i degradować strukturę nadcząsteczkową. Jest to przykład ewolucji ich funkcji do międzycząsteczkowych separatorów (rys. 1.4.3c).



Rysunek 1.4.3 Wpływ obecności i długości podstawników alkilowych na efekt samorzutnego porządkowania pochodnej tetratiofenu - modele adsorpcji na powierzchni HOPG [233].

Autorzy pracy jednocześnie wnioskują, iż zbyt krótkie podstawniki alkilowe (butylowe i krótsze), z uwagi na niewielkie rozmiary i zanedbywalną polarność, nie wnoszą istotnego wkładu w ostateczną formę struktur wyższego rzędu (rys. 1.4.3.a,b). Przypomnijmy zatem, iż jedynie grupy funkcyjne o liczbie atomów węgla $n \geq 4$ odgrywają istotną rolę w procesie samoorganizacji adsorbentu. Przyjmuje się, iż grupy propylowe, etylowe i metylowe, ze względu na niewielkie rozmiary, nie pozwalają na efektywne ząbienie międzycząsteczkowe i w konsekwencji nie porządkują skutecznie adsorbentu na powierzchni grafitu.

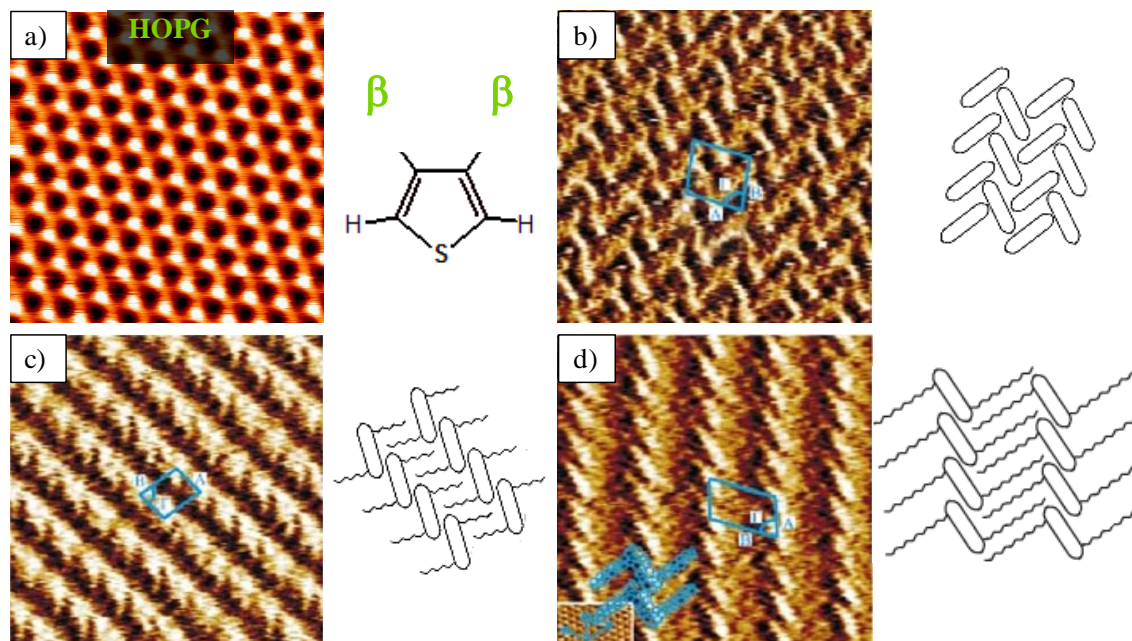
Opisane powyżej wnioski, dotyczące podstawowych reguł wpływu długości i miejsca przyłączenia podstawników na organizację alkilowych pochodnych tiofenu, zostały potwierdzone również dla długich oligomerów (z 12 pierścieniami tiofenu) oraz warunków *in situ* obserwacji monowarstwy w roztworze na granicy powierzchni HOPG i trichlorobenzenu (rys. 1.4.4) [234]. Jednocześnie autorzy zwrócili uwagę na fakt silnej preferencji do przyjmowania konformacji *trans* przez podstawniki alkilowe na powierzchni tego podłoża. Powyższa silna tendencja stanowiła element odróżniający organizację dwuwymiarową od trójwymiarowej. Zwróćmy uwagę na prawie prostokątny kształt komórki elementarnej (niewielki kąt wzajemnego przesunięcia cząsteczek γ).



Rysunek 1.4.4 Lamelarna organizacja dodecyltiofenu podstawionego grupami n-dodecylowymi na HOPG (STM): a) domeny rotacyjne, $60 \times 60 \text{ nm}^2$, b) $6 \times 6 \text{ nm}^2$, c) model międzycząsteczkowego zazębienia (geometria adsorpcji na monokryształe grafitu) [234].

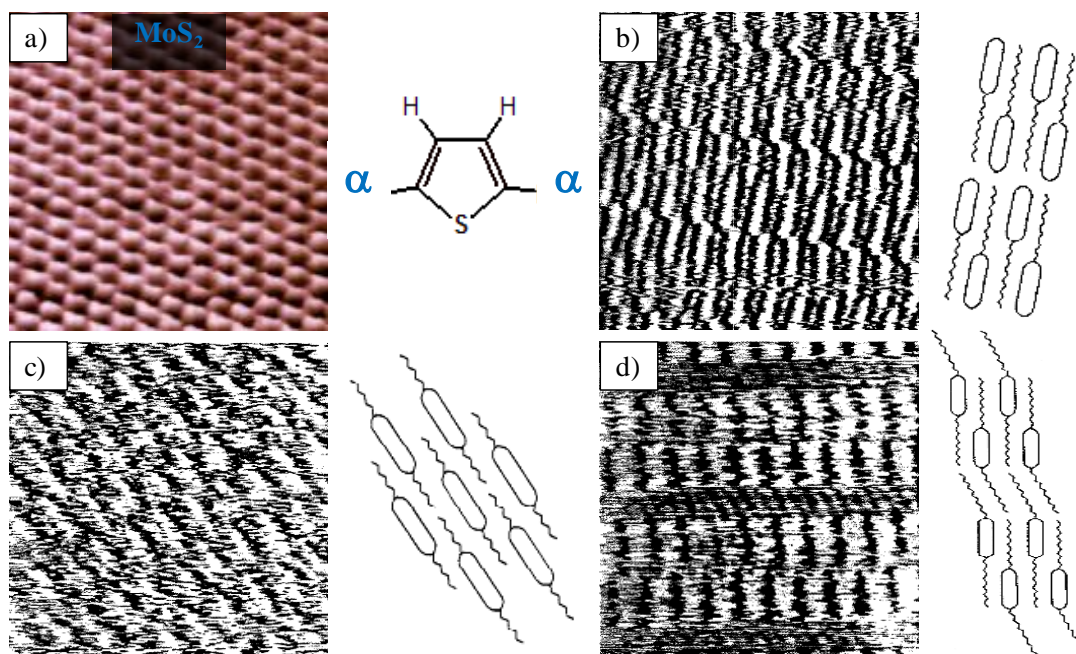
W tym miejscu rodzi się istotne pytanie dotyczące wpływu podłoża na samoorganizację tego typu związków. Przykładem mogą być badania orientacji P3HT na grafenie wykonywane na granicy ciało stałe – ciecz i ciało stałe – gaz, gdzie polimer różnie orientuje się odpowiednio w układzie *face-on* i *edge-on* [235]. Jednocześnie zmiana podłoża z HOPG na SiO_2 powoduje zmianę orientacji modelowego P3HT, badanego w cieczy, z odpowiednio *face-on* na *edge-on* [236]. W większości przypadków badania prowadzone są z wykorzystaniem krystalicznego podłoża wysoce zorientowanego

pirolitycznego grafitu (HOPG). Jedną z istotnych przyczyn stosowania tego materiału jest stosunkowo słabe oddziaływanie grafitu z PAT i jednocześnie zbieżna chemia powierzchni i badanych związków półprzewodnikowych. W konsekwencji przyjmuje się, iż otrzymane wnioski z obserwacji samoorganizacji PAT na HOPG są w przeważającym stopniu wynikiem dominujących oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu. Obserwacje alkilowych pochodnych różnych półprzewodników organicznych wskazują jednak na pewny, aczkolwiek dyskretny, wpływ podłoża grafitowego na samoorganizację cząsteczek, a dokładniej na preferowane kierunki ich uporządkowania w warstwie. Powyższy wpływ wynika z tendencji łańcuchów alkilowych do adsorpcji wzdłuż osi krystalograficznych grafitu. Takie ułożenie grup alkilowych jest często potwierdzane na powierzchni HOPG tak w przypadku samodzielnej adsorpcji liniowych cząsteczek węglowodorów, jak również dla podstawników alkilowych w sytuacji adsorpcji funkcjonalizowanych nimi większych cząsteczek organicznych [231, 232, 237-244]. W efekcie takiej tendencji, podstawniki te w zależności od ich liczby i stopnia udziału w samoorganizacji, wpływają na kierunki uporządkowania cząsteczek. Często manifestuje się to poprzez korelację charakterystycznych kierunków warstwy adsorpcyjnej z kierunkami krystalograficznymi podłoża grafitowego. Przykładem może być opisywane powyżej zdjęcie (rys.1.4.2b,d) na którym jest ewidentnie widoczne, iż tworzone kolumny badanych pochodnych nie są zorientowane przypadkowo, ale w trzech kierunkach z odwzorowaniem trójrotnej osi symetrii HOPG. Ponadto należy zwrócić uwagę na inną konsekwencję preferencji orientacji podstawników alkilowych na powierzchni grafitu. Omówmy ją w odniesieniu do adsorpcji wspomnianych alkilowych pochodnych tetratiofenu. Szereg doniesień w literaturze potwierdza tendencję cząsteczek tetratiofenu podstawionych łańcuchami alkilowymi w pozycji β (wewnętrznej i/lub zewnętrznej) do formowania uporządkowanych warstw na HOPG. Przykładem są wyniki opublikowane w pracy (rys. 1.4.5) [232]. Autorzy porównują w niej widoczne na zdjęciach STM struktury adsorbowanych na powierzchni grafitu monowarstw czystego (b) tetratiofenu i modyfikowanego w pozycji 3,3'' podstawnikami alkilowymi o różnej długości ((c) heksylowymi i (d) didodecyłowymi)). Dla porównania zdjęcie (a) ukazuje powierzchnię czystego podłoża (inna skala względem zdjęć z adsorbentem: $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$).



Rysunek 1.4.5 Korelacja preferencji samoorganizacji alkiłotiofenów o podstawieniu β z a) podłożem HOPG. Obrazy STM i geometria adsorpcji: b) czystego tetrahydrofenu, c) 3,3''-diheksylotetrahydrofenu, d) 3,3''-didodecylotetrahydrofenu. Rozmiary zdjęć mikroskopowych: a) czystego podłoża: $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$, b-d) z adsorbatem: $10 \times 10 \text{ nm}^2$ [232].

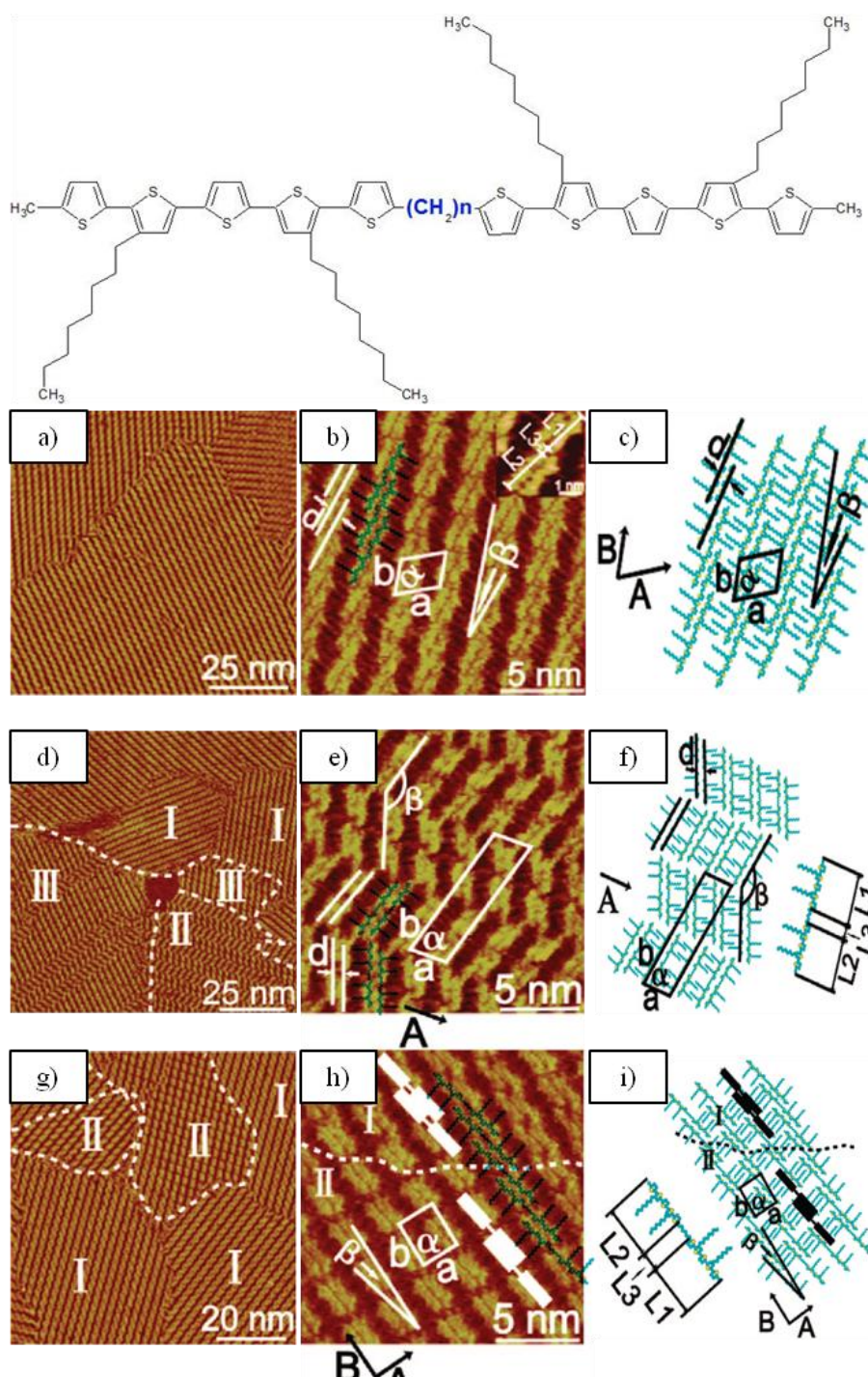
Zwróćmy uwagę, iż wszystkie z wymienionych pochodnych dobrze porządkują się na powierzchni HOPG. Istotnym jest wniosek, iż analogiczne pochodne w przypadku podstawienia w pozycji α wykazują dużo większe trudności w porządkowaniu się na graficie [245]. W praktyce uniemożliwia to przygotowanie wystarczająco uporządkowanych monowarstw i prowadzenie ich obserwacji metodami mikroskopowymi. Przyjęło się uważać, iż powyższe trudności w przypadku tej konfiguracji cząsteczki, wynikają z niedopasowania geometrii adsorpcji grup alkiłowych do rozmieszczenia atomów węgla na powierzchni grafitu. Wniosek dotyczy różnych alkiłowych pochodnych tiofenu z czystym, jak również sfunkcjonalizowanym rdzeniem n-tiofenowym. Ważnym jest zauważyć, iż powyższa trudność w generacji uporządkowanych monowarstw może być usunięta poprzez zastosowanie innego podłoża [245, 246]. Rys. (1.4.6a-d) [245] przedstawia zdjęcia uporządkowanych monowarstw pochodnych analogicznych cząsteczek tetrahydrofenu symetrycznie i asymetrycznie podstawionych łańcuchami alkiłowymi w pozycji α uzyskane na powierzchni MoS_2 .



Rysunek 1.4.6 Korelacja preferencji samoorganizacji alkiłotiofenów o podstawieniu α z a) podłożem MoS_2 . Obrazy STM i geometria adsorpcji: b) 5-dodecylotetrafenu, c) 5,5''-diheksyloetrafenu, d) 5,5''-didodecylotetrafenu. Rozmiary zdjęć mikroskopowych: a) czystego podłoża: $3,8 \times 3,8 \text{ nm}^2$, b-d) z adsorbatem: $12 \times 12 \text{ nm}^2$ [245].

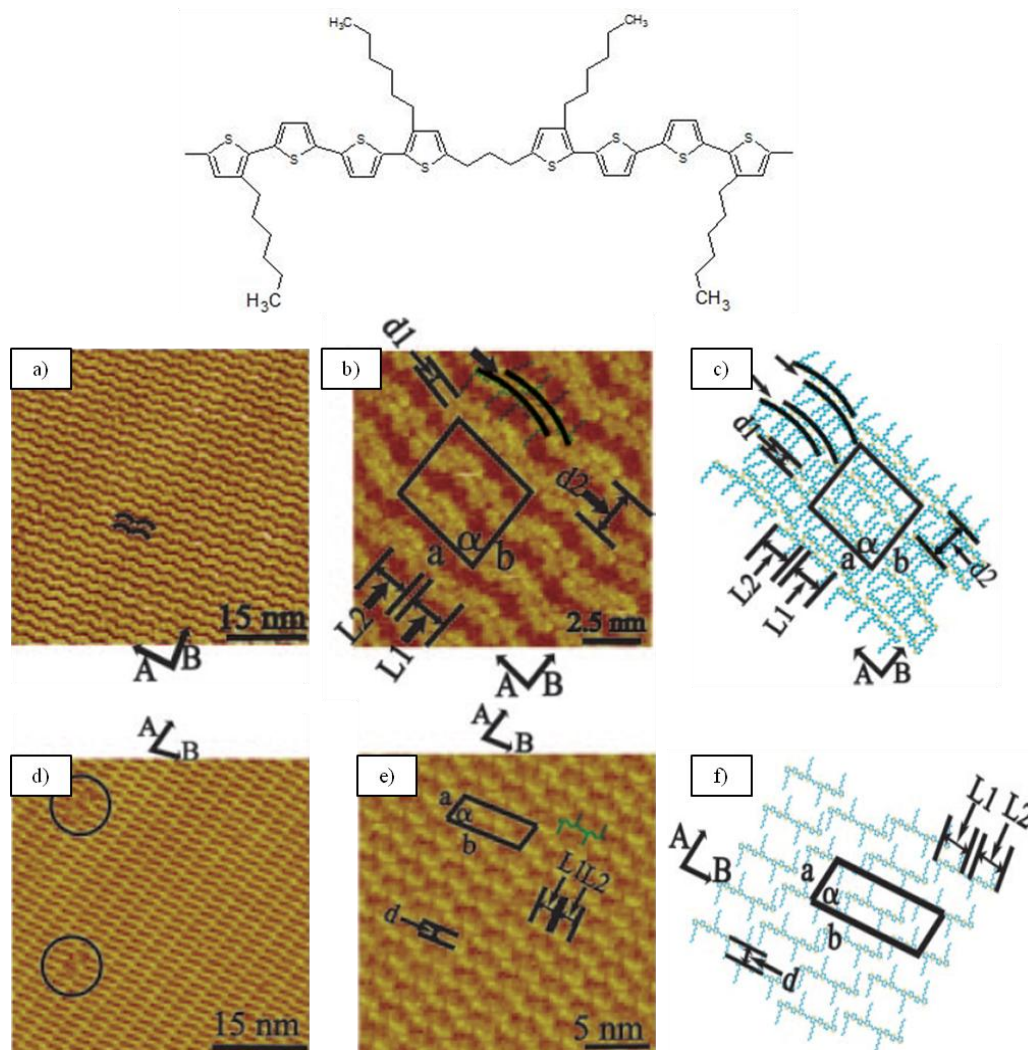
Kolejnym, istotnym czynnikiem wpływającym na sposób organizacji cząsteczek jest kształt części skoniugowanej i jej skład chemiczny. Rozpocznijmy omawianie przykładów literaturowych od alkiłowych pochodnych czystego tiofenu. Jedną z ciekawych prac przedstawił Yang i wsp. [247], którzy badali organizację makrocząsteczki składającej się z dwóch alkiłowych pochodnych pentatiofenu połączonych mostkiem węglowodorowym (rys. 1.4.7). Celem pracy była analiza wpływu długości mostka (zbudowanego z od 2 do 6 atomów węgla) na proces samoorganizacji. Wyniki ewidentnie wskazały, iż dłuższy mostek (5, 6 atomów węgla) znacznie obniża sztywność cząsteczki, umożliwiając tym samym różną geometrię adsorpcji i w konsekwencji generację dwóch nowych struktur nadcząsteczkowych (odpowiednio rys. 1.4.7d-f oraz 1.4.7g-i), względem typowej struktury tworzonej przez tego typu molekuly (rys. 1.4.7a-c). Istotny wniosek z tej pracy dotyczy również pomiarów właściwości elektronowych wykonanych metodą spektroskopii tunelowej (STS, ang. *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Wyniki wskazały, iż mostek węglowodorowy nie zmienia istotnie właściwości elektronowych cząsteczki. Wobec powyższego autorzy podkreślają wagę otrzymanych rezultatów z punktu widzenia nanotechnologii i możliwości generacji uporządkowanych warstw o różnej

strukturze nadcząsteczkowej przy zachowaniu identycznych właściwości elektronowych badanych cząsteczek.



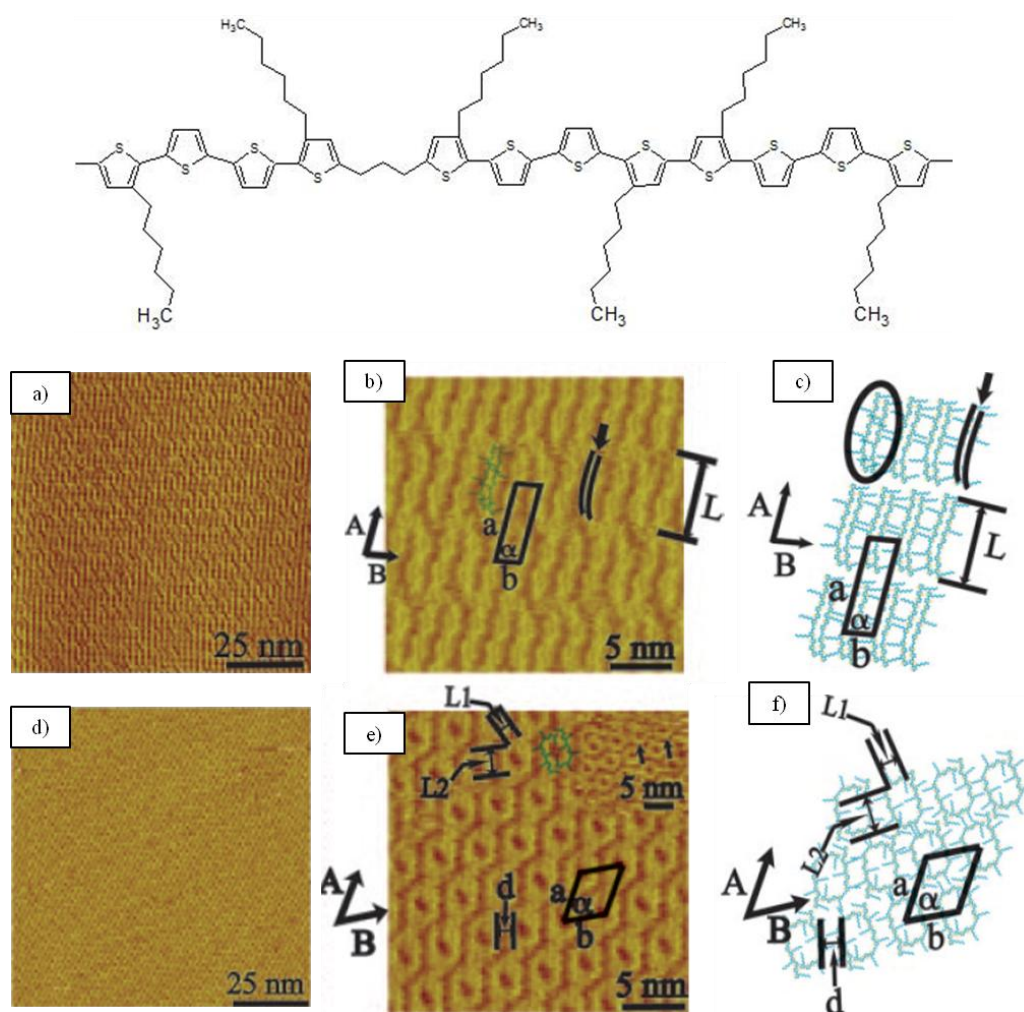
Rysunek 1.4.7. Samoorganizacja dioktylo-penta(tiofenów) zmostkowanych łańcuchami alifatycznymi o liczbie atomów węgla 2÷6 na monokryształ HOPG: a, b) $n=2$, c) model geometrii adsorpcji struktury typowej również dla $n=3-6$, d, e) $n=5$, dodatkowa struktura *zig-zag*, f) model geometrii adsorpcji, g, h) $n=6$, dodatkowa struktura warstwy, i) model geometrii adsorpcji [247].

W wielu pracach, np. Wan Jun Huana i wsp. [248] oraz Yanga i wsp. [249], przedstawiono wyniki wpływu asymetrii cząsteczki na dalekozasięgowe uporządkowanie warstwy molekularnej. W większości przypadków badania tego typu prowadzą do wniosku, iż asymetria cząsteczek stanowi czynnik zwiększający liczbę rozróżnialnych geometrii adsorpcji cząsteczki. W konsekwencji następuje zwiększenie możliwości różnej organizacji nadcząsteczkowej takiego adsorbentu. W krańcowych przypadkach asymetria może zmniejszać zdolność cząsteczki do jednorodnego porządkowania się na dużym obszarze, co z punktu widzenia organizacji warstwy jest niekorzystne. Przykładowo w drugiej z wymienionych prac autorzy porównują struktury monowarstw na HOPG dwóch zbliżonych strukturalnie cząsteczek: symetrycznej alkilowej pochodnej tetratiofeno-trimetyleno-tetratiofenu (4T-tm-4T) oraz asymetrycznej pochodnej tetratiofeno-trimetyleno-oktatiofenu (4T-tm-8T).



Rysunek 1.4.8 a, b, d, e) samoorganizacja liniowych struktur symetrycznej alkilowej pochodnej 4T-tm-4T na HOPG. Po prawej, c, f) modele zązębiania międzycząsteczkowego [249].

Symetryczna pochodna 4T-tm-4T tworzy na HOPG dwie struktury liniowe, charakteryzujące się dobrze widocznymi, równoległymi rzędami cząsteczek i jedną orientacją cząsteczek w strukturze (rys. 1.4.8). Monowarstwa asymetrycznej cząsteczki 4T-tm-8T jest z kolei mieszaniną domen o zupełnie różnych strukturach: poza jedną strukturą liniową (rys. 1.4.9a-c) tworzy odmienną strukturę quasi-heksagonalną (rys. 1.4.9 d-f).

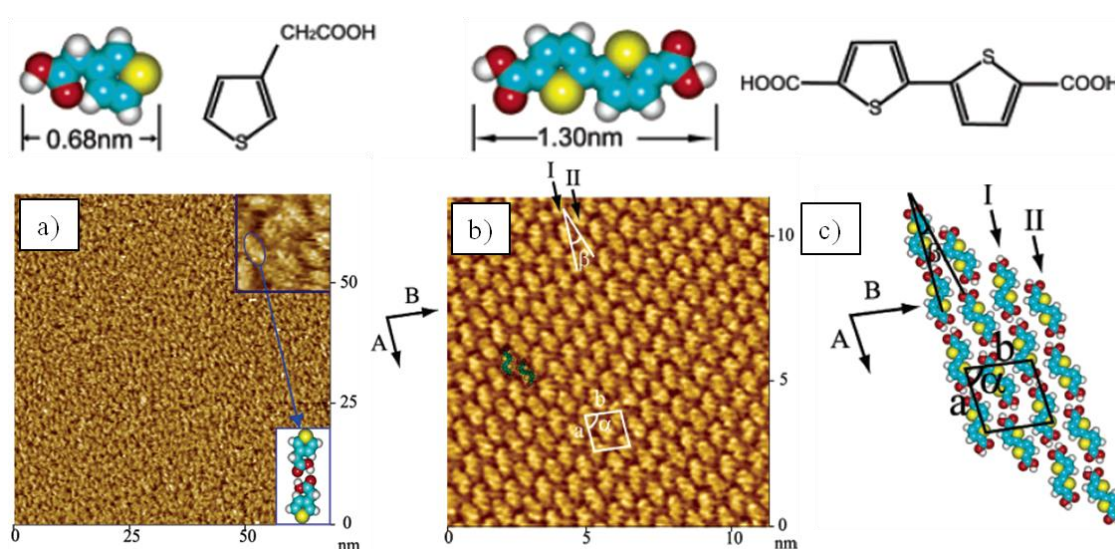


Rysunek 1.4.9 a, b) samoorganizacja liniowej i d, e) quasi-heksagonalnej struktury w przypadku asymetrycznej alkilowej pochodnej 4T-tm-8T na HOPG. Po prawej, c, f) modele ząbienia międzycząsteczkowego [249].

Asymetria cząsteczki zwiększa prawdopodobieństwo jej wygięcia w części skoniugowanej w pozycji mostka trimetylenowego. Struktura quasi-heksagonalna tworzona jest w efekcie parowania się dwóch wygiętych w ten sposób cząsteczek. Autorzy zwracają uwagę, iż ta inna organizacja ulega transformacji do struktury liniowej i w praktyce zanika w trakcie wygrzewania warstwy (w temperaturze ok. 100 °C, w czasie 30 min).

Z praktycznego punktu widzenia ważnym elementem modyfikacji części skoniugowanej jest dołączanie atomów lub grup chemicznych wykazujących inne powinowactwo elektronowe w porównaniu do podstawowego elementu rdzenia. W przypadku alkilowych pochodnych czystego tiofenu, które wykazują przewodnictwo typu dziurowego, szczególnie ważnym jest funkcjonalizowanie rdzenia silnym akceptorem elektronów. Taka zmiana struktury rdzenia cząsteczki może spowodować zmianę typu przewodnictwa (i zmianę typu półprzewodnika) na elektronowe lub bardzo atrakcyjne przewodnictwo ambipolarne. Organizacja nadcząsteczkowa tak złożonych półprzewodników staje się zagadnieniem kompleksowym, które musi uwzględniać: po pierwsze, wewnętrzny transfer ładunku w cząsteczce zmieniający rozkład gęstości stanów elektronowych, oraz po drugie, wzajemne oddziaływania, często o różnej naturze, zachodzące między częściami cząsteczek o odmiennym powinowactwie elektronowym.

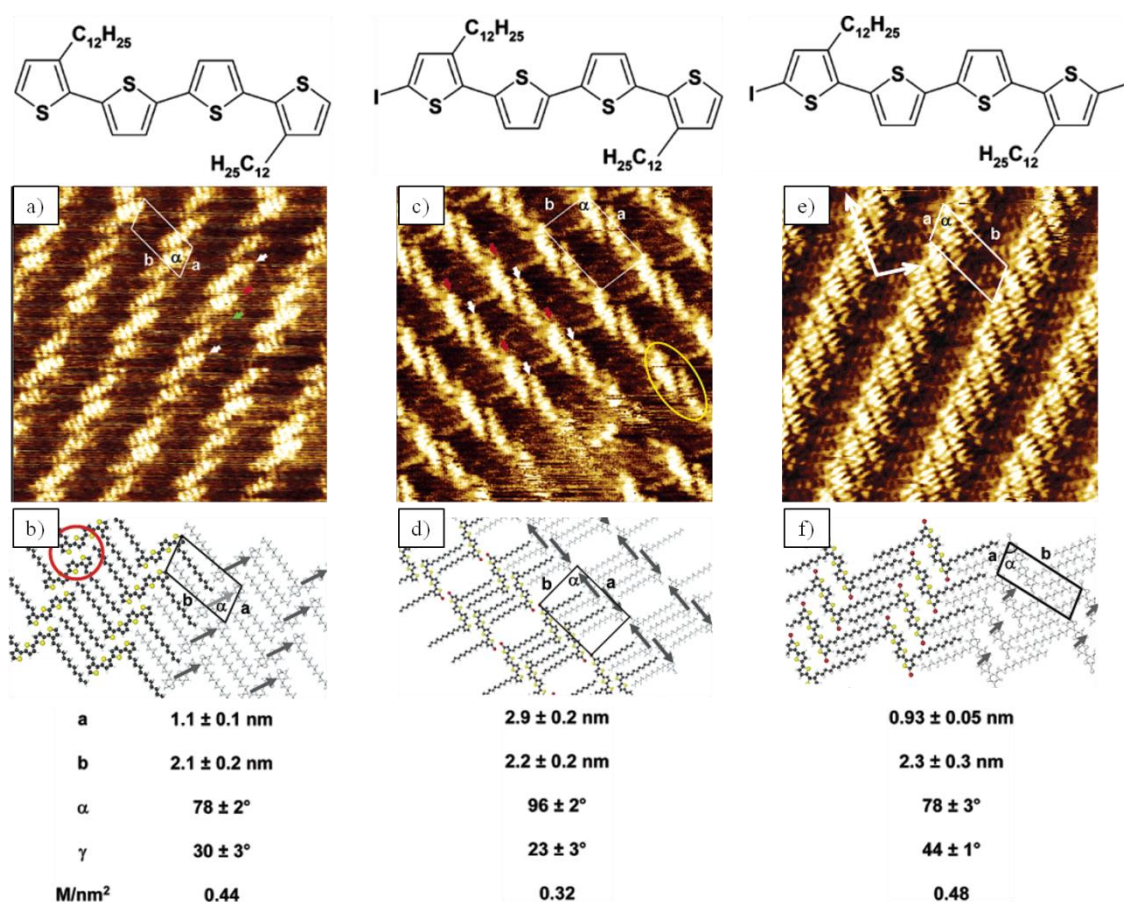
W tym kontekście ważnym czynnikiem, wspomagającym porządkowanie, mogą być kierunkowe, niekowalencyjne oddziaływania wodorowe [252, 251] występujące w przypadku cząsteczek o rdzeniach n-tiofenowych funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi. Z reguły w tych układach wpływ wiązania wodorowego na efekt samoistnego porządkowania adsorbentu nie jest rozważany niezależnie, lecz stanowi składnik większego zespołu czynników determinujących ten proces. Gong i wsp. [252] zwracają uwagę na duże trudności w uzyskaniu uporządkowanych warstw małej cząsteczki kwasu 3-tiofenooctowego (rys. 1.4.10).



Rysunek 1.4.10 Wpływ symetrii cząsteczek kwasów karboksylowych i obecności wiązań wodorowych na samoorganizację na powierzchni HOPG: a) łączącego się w pary kwasu 3-tiofenooctowego, b) kwasu 2,2'-dityofeno5,5'-dikarboksylowego, c) geometria adsorpcji cząsteczek (b) [252].

Molekuły kwasu 3-tiofenooctowego dzięki międzycząsteczkowym oddziaływaniom wodorowym ulegają wzajemnemu parowaniu się. W konsekwencji na powierzchni adsorbentu tworzą się dimery, które ze względu na sparowanie oddziaływań wodorowych w ich obrębie i mały, asymetryczny kształt, zachowują się niezależnie w warstwie i nie wykazują tendencji do porządkowania. Sytuacja istotnie zmienia się dla pochodnej składającej się z liniowego połączenia dwóch cząsteczek omawianego kwasu. Symetryczny w tym wypadku rozkład „aktywnych” wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami indukuje dalekozasięgowe, zachodzące w dwóch wymiarach, uporządkowanie monowarstwy.

Kolejny interesujący przykład wpływu elementarnej modyfikacji rdzenia tiofenowego na organizację nadcząsteczkową opisali Abdel-Mottaleb i wsp. [253]. Autorzy dyskutowali różnice w strukturze monowarstw cząsteczek didodecyloctetrafenu: czystych oraz symetrycznie i asymetrycznie podstawionych jodem w pozycji α terminalnych pierścieni tiofenu (rys. 1.4.11).

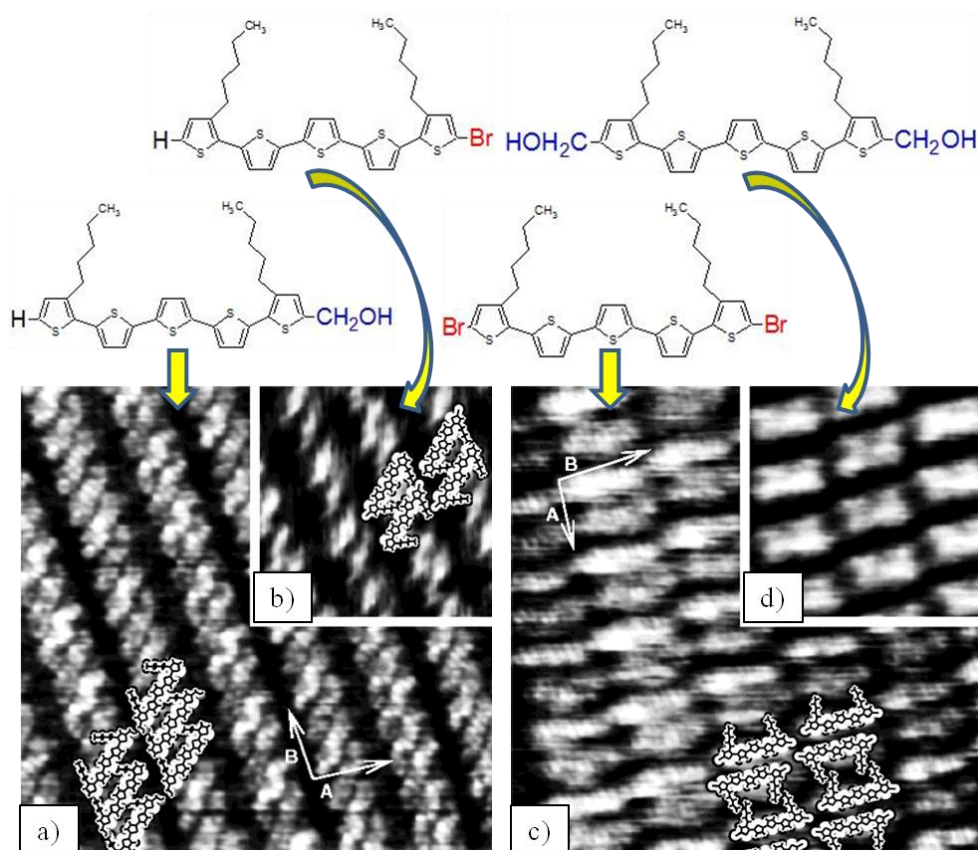


Rysunek 1.4.11 Samoorganizacja 3,3'-didodecyloctetrafenu na HOPG: a) czystego, $16 \times 16 nm^2$, c) asymetrycznie α -mono-podstawionego, $22 \times 22 nm^2$, e) symetrycznie α - α' -di-podstawionego, $19 \times 19 nm^2$, b, d, f) – modele geometrii adsorpcji w warstwie, parametry komórek elementarnych i gęstości upakowania [253].

Wszystkie trzy pochodne wykazują ten sam typ organizacji. Monowarstwy charakteryzują się na zdjęciach jasnymi pasami odpowiadającymi rzędom rdzeni tiofenowych uporządkowanych i zorientowanych w jednym kierunku cząsteczek. Szczegóły wskazują jednak na istotne różnice będące wynikiem wpływu obecności atomów jodu. Komórki elementarne warstw cząsteczek niemodyfikowanych, jak również symetrycznie di-podstawionych jodem, charakteryzują bardzo zbliżone parametry (wymiary oraz kąty). Istotna różnica występuje jedynie w orientacji widocznego na zdjęciach rdzenia cząsteczki względem osi komórki elementarnej (30° dla cząsteczki niemodyfikowanej oraz 44° dla cząsteczki di-podstawionej). Najciekawsza obserwacja dotyczy znacznych różnic w parametrach komórki elementarnej warstwy tworzonej przez pochodną asymetryczną (mono-podstawioną). W konsekwencji asymetrii cząsteczki monowarstwę tą charakteryzuje dużo gęstsze upakowanie. Świadczy o tym, widoczny dla tej pochodnej, mniejszy wymiar efektywnego pola pojedynczej cząsteczki w warstwie ($0,32 \text{ nm}^2$ w porównaniu do ok. $0,45 \text{ nm}^2$ dla cząsteczek: nie podstawionej i symetrycznie di-podstawionej). Autorzy tłumaczą to różnym sposobem organizacji tych pochodnych. W przypadku cząsteczki tetratiofenu asymetrycznie podstawionej atomem jodu warstwa charakteryzuje się uporządkowaniem układów sparowanych dwóch cząsteczek generowanym w konsekwencji wpływu trwałego momentu dipolowego cząsteczki. Ważna obserwacja dotyczy również analizy warstw mieszanych, a dokładniej występującego efektu samorzutnej separacji powierzchniowej. Proces ten prowadzi do organizacji warstwy w postaci układu współistniejących homogenicznych domen (każda zawierająca cząsteczki tej samej pochodnej). Należy podkreślić, iż powyższa samorzutna separacja była obserwowana również w przypadkach warstw mieszanych innych, w tym chiralnych cząsteczek organicznych [254-256]. Występowanie samoistnej segregacji jest energetycznie uzasadnione i wiąże się z lokalnym wzrostem uporządkowania i zmniejszeniem liczby defektów warstwy. Wpływ tego procesu na właściwości fizyczne, w tym elektryczne, rozważane w skali makroskopowej, pozostaje jednak dyskusyjny.

Szczegółowsza i bardziej złożona analiza wpływu podstawników o różnym powinowactwie elektronowym na organizację pochodnych tiofenu została przeprowadzona przez Stechera i wsp [257]. Autorzy porównali organizację dwuwymiarową 3,3''-dipentylo- α -pentatiofenu (3,3''-DPPT), podstawionego

symetrycznie i asymetrycznie podstawnikami o różnym powinowactwie elektronowym: bromem, grupą hydroksymetylenową, karboksylową, formylową. Dyskusję wyników eksperymentalnych prowadzono w kierunku korelacji zmiany struktury elektronicznej cząsteczki, spowodowanej obecnością podstawnika i w konsekwencji wpływu generowanego multipola w cząsteczce (dipola w przypadku podstawienia asymetrycznego i kwadrupola w przypadku modyfikacji symetrycznej) na proces samoorganizacji. Zasadniczo, badane pochodne wykazują dwa typy organizacji: liniową – prostą, w przypadku której wszystkie cząsteczki zorientowane w tym samym kierunku ulegają uporządkowaniu w równoległe rzędy, oraz organizację liniową poprzedzoną dimeryzacją, gdzie widoczne rzędy tworzone są przez uporządkowane dimery cząsteczek. Występowanie odpowiednich struktur zależy w sposób logiczny od stopnia podstawienia (asymetryczne lub symetryczne) oraz powinowactwa elektronicznego podstawnika (rys. 1.4.12).



Rysunek 1.4.12 Samoorganizacja: a, b) asymetrycznie (mono) i c, d) symetrycznie (di)-podstawionych 3,3''-DPPT na HOPG [257].

Przykładowo, asymetryczna pochodna 3,3''-DPPT, podstawiona jednym atomem bromu, tworzy strukturę liniową z naprzemiennym ustawieniem atomów bromu w dwóch sąsiednich cząsteczkach w rzędzie. Z kolei pochodna symetryczna porządkuje się z wytworzeniem dimerów cząsteczek wzajemnie przesuniętych względem siebie w osi rdzenia. Przesunięcie cząsteczek w dimerze jest o tyle istotne, że w konsekwencji minimalizuje energię agregatu poprzez zmianę ustawienia atomu bromu, który znajduje się w bliskim położeniu względem pierścienia tiofenu sąsiedniej cząsteczki. Niekorzystne, silnie odpychające oddziaływanie pomiędzy bromami sąsiadujących cząsteczek zostaje więc konsekwentnie zastąpione przez energetycznie uzasadnione oddziaływanie typu akceptor-donor. Należy pamiętać, iż takie funkcjonalizowanie rdzenia może prowadzić nie tylko do modyfikacji struktury nadcząsteczkowej półprzewodnika, ale również do zmiany jego właściwości elektrycznych i elektronowych.

Literatura w tym zakresie jest również bogata, a badania alkilowych pochodnych tiofenu modyfikowanych silnymi grupami akceptorowymi stanowią jeden z istotnych kierunków aktualnie prowadzonych badań, np. [205, 206, 237, 258].

2. Cel pracy

Informacje przedstawione w części literaturowej rozprawy wskazują na kilka istotnych faktów. Po pierwsze, dowodzą dużego zaawansowania metod syntezy chemicznej półprzewodników organicznych. Dowodem tego i zarazem konsekwencją, jest rejestrowany w ostatnich latach duży wzrost ruchliwości nośników prądu w tego typu cząsteczkach [8, 110]. W tej sytuacji szereg publikacji wskazuje, iż kolejny postęp w polepszeniu ruchliwości nośników ładunku elektrycznego w warstwach aktywnych stosowanych w elektronice organicznej należy wiązać z optymalizacją organizacji nadcząsteczkowej stosowanych związków. Celem tych działań jest zminimalizowanie wpływu najsłabszego czynnika określającego przemieszczanie się ładunku, jakim jest przeskoczek między cząsteczkami (hopping).

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, iż stosowanie długich polimerów, pozwalających co prawda na zwiększanie dystorsji Peierla, nie zawsze sprzyja realizacji tego celu. Przyczyną tego jest fakt, iż długie, ciężkie makrocząsteczki polimeru znacznie trudniej porządkują się w warstwie adsorbentu.

Wobec tego, uzasadnionym w aspekcie optymalizacji struktur nadcząsteczkowych, wydaje się ich zastępowanie przez krótsze oligomery. Takie materiały posiadają szereg zalet. Z jednej strony, z powodu swojej znacznie mniejszej długości zwiększają liczbę przemieszczeń ładunku między cząsteczkami, co nie jest pożądane, ale z drugiej strony są na tyle krótkie, że ulegają efektywnej samoorganizacji do struktur charakteryzujących się dalekozasięgowym uporządkowaniem. W tym miejscu zwróćmy uwagę na istotny kolejny fakt – znaczenie orientacji cząsteczek i ich porządku na styku warstwy organicznej i powierzchni nieorganicznej elektrody, w tzw. interfejsie. W tym kontekście krótsze adsorbenty pozwalają w większym stopniu na kontrolę ich uporządkowania w warstwie.

Optymalizacja struktury warstw organicznych do zastosowań w elastycznej elektronice jest więc zagadnieniem interdyscyplinarnym, łączącym doświadczenie dwóch grup naukowców: syntetyków organicznych i fizyków, posługujących się metodami badań

warstw z rozdzielczością cząsteczkową. Celem i oczekiwanym efektem współpracy jest zrozumienie, kontrola i efektywne sterowanie procesem samoorganizacji tych związków w układach dwu- i trójwymiarowych. Sukces i przyszły postęp w tym aspekcie należy więc wiązać ze ścisłą współpracą obu grup badaczy.

Tematyka prezentowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się w nurt mikroskopowych badań samoorganizacji półprzewodników organicznych i dotyczy analizy struktur nadcząsteczkowych wybranych alkilowych pochodnych tiofenu na atomowo gładkiej powierzchni wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego HOPG.

Podłoże to wybrano do celów badawczych z uwagi na fakt stosunkowo słabego, fizycznego oddziaływania analizowanych związków z grafitem. Należy więc sądzić, iż obserwowane efekty samoorganizacji będą konsekwencją dominującego udziału słabych fizycznych oddziaływań międzycząsteczkowych typu van der Waalsa (adsorbat-adsorbat) nad oddziaływaniem adsorbatu z podłożem.

Podstawową metodą badań było obrazowanie i analiza struktury nadcząsteczkowej uporządkowanych monowarstw wybranych półprzewodników organicznych w rozdzielczości nanometrycznej z wykorzystaniem metody skaningowej mikroskopii tunelowej STM.

Głównym celem pracy jest określenie korelacji między budową chemiczną rozważanych półprzewodników organicznych i strukturą nadcząsteczkową tworzonych warstw.

Na podstawie uzyskanych informacji wykonano analizę występujących oddziaływań nadcząsteczkowych w warstwie w celu zrozumienia zachowania się cząsteczek i wyciągnięcia wniosków o szerszym aspekcie poznawczym. W dysertacji przeprowadzono porównawcze badania serii monodispersyjnych frakcji najkrótszych oligomerów (od dimeru do pentameru) dwóch grup alkilowych pochodnych tiofenu: 3,3''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu (w pracy oznaczonej akronimem 3,3''-DOTT) oraz 4,4''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu (odpowiednio opisywanej akronimem 4,4''-DOTT). Efekty badań umożliwiają udzielenie odpowiedzi na istotne pytania dotyczące wpływu zarówno masy cząsteczkowej, jak i formy izomerycznej na proces dwuwymiarowej samoorganizacji oligomerów tych popularnych w zastosowaniach związków.

Druga część pracy badawczej dotyczy analizy efektu domieszkowania oraz pomiarów przewodnictwa właściwego w formie czystej i domieszkowanej cienkich warstw tych związków, wytworzonych z monodispersyjnych frakcji oligomerów.

Tą drogą podjęto próbę rozszerzenia dyskusji o analizę związku między budową chemiczną i ciężarem cząsteczkowym oligomeru, z formą struktur nadcząsteczkowych oraz właściwościami elektrycznymi cienkich warstw rozważanych półprzewodników.

Aby zrealizować główny cel pracy, koniecznym było wykonanie szeregu pobocznych, szczegółowych zadań, takich jak:

1. Oczyszczenie materiału badawczego i wyizolowanie najlżejszych frakcji najkrótszych oligomerów o możliwie zredukowanym rozrzucie mas cząsteczkowych – frakcje sub-monodispersyjne;
2. Optymalizacja metody wytwarzania możliwie ciągłych monowarstw oligomerów na powierzchni HOPG (metodą *drop casting*);
3. Optymalizacja preparatyki podłoża (naparowanie złotych elektrod) wykorzystywanych do pomiarów efektu domieszkowania i przewodnictwa właściwego oraz wypracowanie parametrów nanoszenia na wykonane podłoża cienkich warstw frakcji oligomerów badanych pochodnych (metodą *spin coating*).

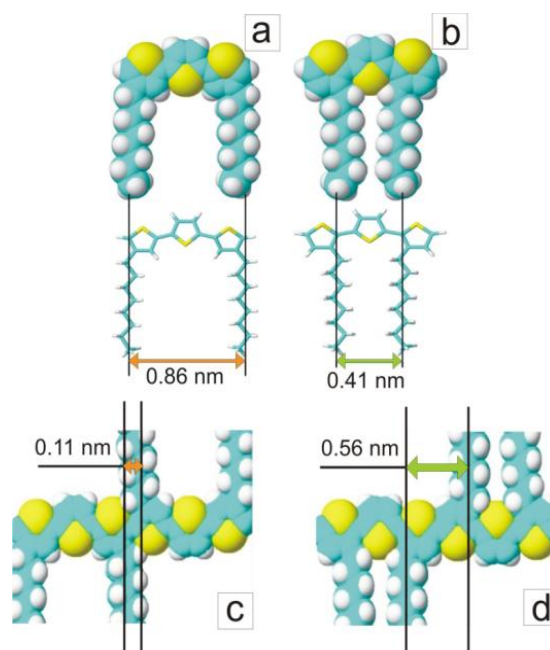
Należy podkreślić, iż zadanie dotyczące oczyszczenia i rozdzielania materiału organicznego na frakcje monodispersyjne było elementem szczególnie trudnym i pracochłonnym. Jednak dopiero jego pozytywne wykonanie umożliwiło pełną realizację głównego celu pracy.

3. Część doświadczalna – metodyka badań

3.1. Opis badanych związków

Syntezę monomerów oraz ich reakcję polimeryzacji przeprowadzono na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W tym miejscu składam serdeczne podziękowania Pani prof. dr hab. Małgorzacie Zagórskiej za udostępnienie materiału organicznego do analizy mikroskopowej.

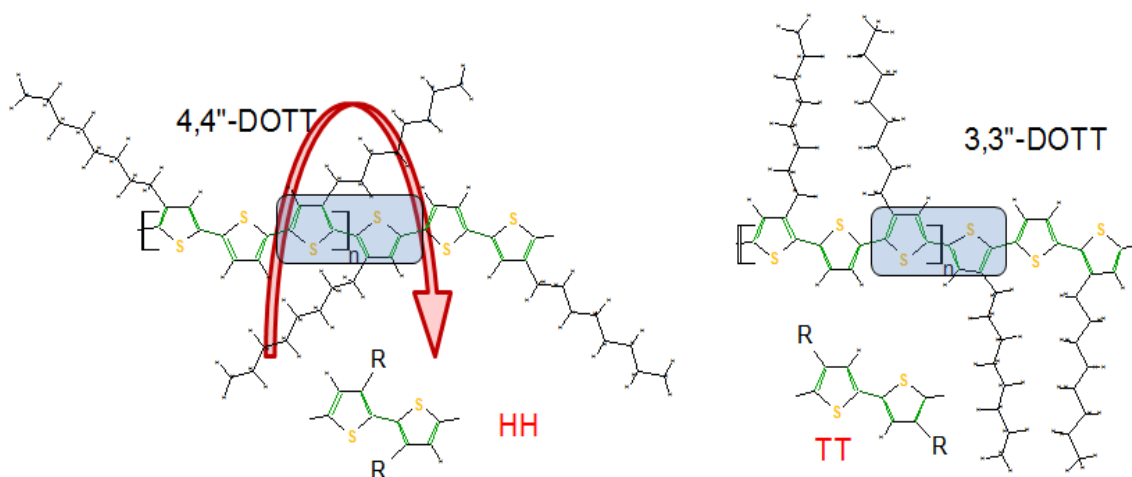
Przedmiotem podjętych w tej pracy badań były oligomery alkilowych pochodnych tiofenu: cząsteczki dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu. Rdzenie badanych monomerów składają się z połączonych trzech pierścieni tiofenowych, symetrycznie podstawionych dwoma łańcuchami oktylowymi (rys. 3.1.1).



Rysunek 3.1.1 Zoptymalizowane przestrzennie modele: a,b) monomerów i c,d) dimerów 4,4''- oraz 3,3''-DOTT z wyznaczonym rozseparowaniem podstawników alkilowych.

Badano cząsteczki dwóch izomerów różniące się przyłączeniem podstawników alkilowych – zajmujących pozycje 3,3'' i 4,4''. Należy podkreślić, iż zmiana lokalizacji tych łańcuchów z pozycji 4,4'' do 3,3'' prowadzi do istotnej modyfikacji geometrii

cząsteczki. Po pierwsze, dystans między podstawnikami w obrębie meru ulega redukcji z 0,86nm do 0,41nm (rys. 3.1.1a,b). Po drugie, rozseparowanie łańcuchów alkilowych między merami wzrasta z 0,11nm dla 4,4''-DOTT do 0,56nm dla 3,3''-DOTT (rys. 3.1.1c,d). Analiza połączenia merów w oligomerze prowadzi do wniosku, iż w przypadku izomeru 3,3''-DOTT przyjmuje ono postać typu TT (ogon-ogon), natomiast dla pochodnej 4,4''-DOTT połączenie ma charakter typu HH (głowa-głowa). Wyraźnie różnicę tą ilustruje rys. 3.1.2. Przypomnijmy, iż łańcuchy alkilowe sąsiednich merów w oligomerze z zasady wykazują tendencję do położenia w tej samej płaszczyźnie. Należy więc oczekiwać w przypadku izomeru 4,4''-DOTT dużo silniejszego oddziaływania pomiędzy tymi podstawnikami. Zauważmy, iż w przypadku tej pochodnej, podstawienie łańcuchów alkilowych w zewnętrznej pozycji β prowadzi do silnego skrzywienia płaszczyzny symetrii oligomeru. Jest to konsekwencją zawał przestrzennych tworzących się między podstawnikami sąsiadujących merów, sprzężonych w pozycji HH. Struktura meru drugiej z badanych pochodnych, regioizomeru 3,3''-DOTT, dzięki większemu rozseparowaniu ww. podstawników w diadzie (układ ogon-ogon, TT) nie generuje zawał przestrzennych i w konsekwencji nie następuje skrzywienie płaszczyzny rdzenia. Oligomer 3,3''-DOTT jest więc dużo bardziej płaski, co w efekcie sprzyja lepszemu uporządkowaniu cząsteczek.

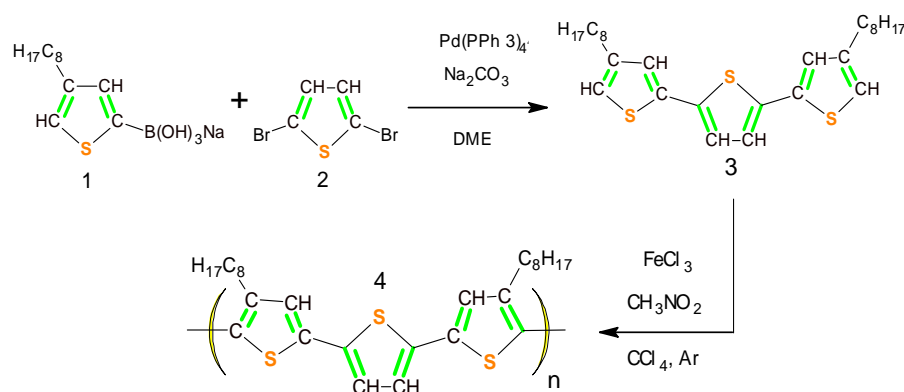


Rysunek 3.1.2 Dimery badanych alkilowych pochodnych tiofenu. Miejsce podstawienia łańcuchów alkilowych do rdzenia n-tiofenowego określa regioregularność oligomeru: sprzężenie wewnętrznych podstawników HH w przypadku 4,4''-DOTT powoduje skrzywienie płaszczyzny symetrii cząsteczki, natomiast sprzężenie TT w przypadku 3,3''-DOTT pozwala na zachowanie jej bardziej płaskiej geometrii.

Ta, pozornie niewielka różnica w budowie badanych regioizomerów, może stanowić jeden z istotnych czynników wpływających na proces samoorganizacji tych związków.

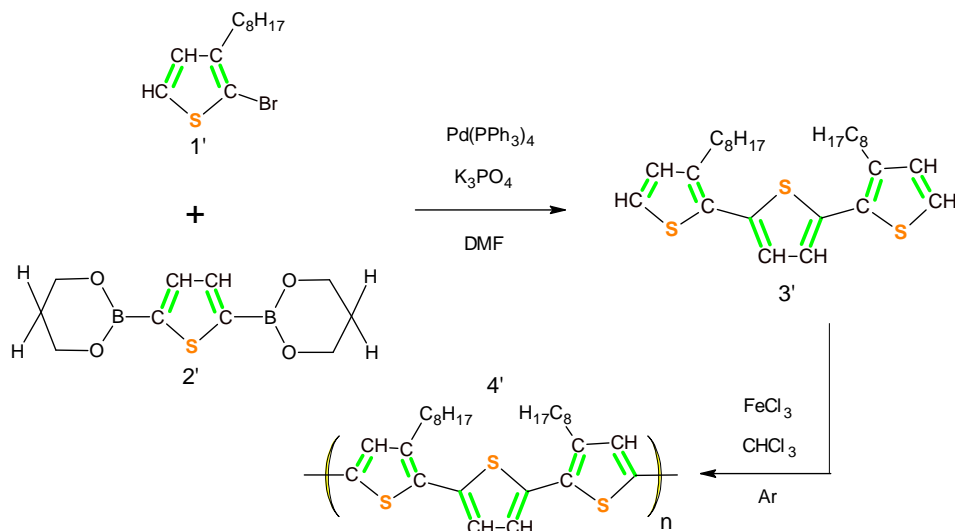
3.1.1. Synteza monomerów i ich polimeryzacja

4,4''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofen (subskrypcja 3, rys. 3.1.1.1) zsyntezowany został z wykorzystaniem metody sprzęgania Suzuki 2,5-dibromotiofenu (2) z solą sodową kwasu 4-oktylotiofeno-2-tiofenoboronowego (1), otrzymanego na drodze procedury analogicznej do przedstawionej w literaturze [231, 259]. Polimeryzację monomeru przeprowadzono z użyciem czynnika utleniającego FeCl_3 .



Rysunek 3.1.1.1 Schemat syntezy monomeru 4,4''-DOTT (3) metodą sprzęgania Suzuki i jego polimeryzacja przez utlenienie chlorkiem żelaza (III), (4).

Drugi z monomerów, 3,3''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofen (subskrypcja 3', rys. 3.1.1.2) otrzymany został na drodze reakcji 2-bromo-3-oktylotiofenu (1') (synteza - [259, 260]) z produktem syntezy kwasu 2,5-tiofenodiboronowego i 2,2-dimetylo-1,3-propanodiolu (2') [261]. Polimeryzację monomeru przeprowadzono z użyciem FeCl_3 .



Rysunek 3.1.1.2 Schemat syntezy monomeru 3,3''-DOTT (3') i jego utleniającej polimeryzacji (4').

Budowa chemiczna produktów reakcji została zweryfikowana technikami: spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{13}C NMR), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), spektroskopii UV-vis, analizy elementarnej [262].

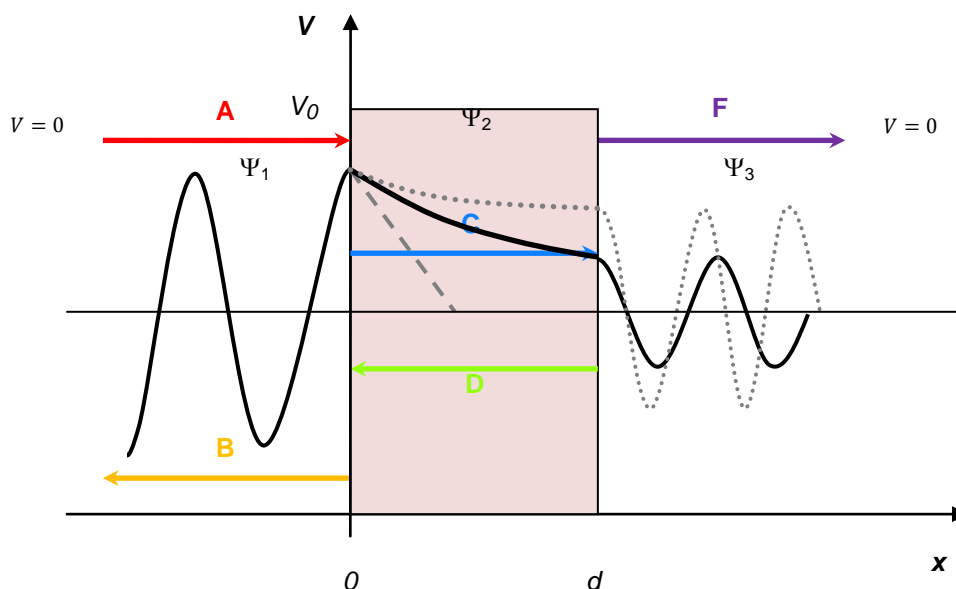
3.2. Stosowane metody badawcze

3.2.1. STM – skaningowa mikroskopia tunelowa

Główną techniką wykorzystywaną w analizie struktur nadcząsteczkowych wybranych alkilowych pochodnych tiofenu była skaningowa mikroskopia tunelowa STM (ang. *Scanning Tunneling Microscopy*) [263-267]. Przypomnijmy, iż jest to technika dedykowana do badań materiałów elektroaktywnych: przewodzących lub półprzewodzących. Metoda pozwala na analizę powierzchniowych właściwości strukturalnych i elektronowych w skali (sub)nanometrycznej – atomowej. Mikroskop STM został skonstruowany w 1982 roku w laboratoriach IBM Rueschlikon-ZH przez Gerda Binniga, Heinricha Rohrera, Christopha Gerbera i wsp., w poszukiwaniu odpowiedzi na strukturę, proces wzrostu i właściwości elektryczne cienkich warstw nieorganicznych [268-271]. Dwaj pierwsi konstruktorzy urządzenia, uhonorowani zostali w 1986 roku Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki [272, 273]. Należy podkreślić, iż konstrukcja STM była ewidentnym przełomem w rozwoju metod mikroskopowych. Autorzy zaproponowali nową metodę obrazowania, która nie wykorzystuje światła lub wiązki elektronów do oświetlania obserwowanego obiektu. W ten sposób mikroskop tunelowy nie podlega ograniczeniu rozdzielczości w konsekwencji procesu dyfrakcji fal. W metodzie tej próbnik głowicy mikroskopu (z reguły kawałek metalowego drutu: wolframowego lub wykonanego ze stopu platyny i irydu) utrzymywany jest w odległości pojedynczych angstromów od powierzchni badanego materiału. W każdym punkcie skanowanej powierzchni mierzony jest prąd elektronów tunelujących barierę potencjału generowaną w przerwie pomiędzy powierzchnią i sondą. Informacje o topologii powierzchni uzyskuje się na podstawie

silnej zależność prądu tunelowego od generowanej przerwy (szerokości bariery potencjału).

Skaningowy mikroskop tunelowy działa w oparciu o zjawisko kwantowego efektu tunelowego [274], który po raz pierwszy doświadczalnie zarejestrowano w złączu p-n [275] i w układzie metal-próżnia [276].



Rysunek 3.2.1.1 Tunelowanie cząstki przez skończoną, jednowymiarową barierę potencjału. Funkcje falowe Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 opisują stan elektronu przed zderzeniem z barierą, w trakcie tunelowania i po opuszczeniu bariery. **A, B, C, D, F** –amplitudy fali: padającej, odbitej od bariery, wygaszanej podczas tunelowania, odbitej wewnątrz bariery i propagującej w wolnej przestrzeni za potencjałem.

Rys. 3.2.1.1 obrazuje zmianę funkcji falowej dla cząstki tunelującej przez barierę potencjału. Do opisu zjawiska tunelowania wykorzystujemy znane równanie Schrödingera [277, 278]:

$$H\psi = E\psi \quad \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = E\psi \quad \text{gdzie} \quad \hbar^2 = \frac{h}{2\pi} \quad (3.2.1.1)$$

gdzie: h – stała Plancka, m, ψ, x – masa, funkcja falowa, położenie elektronu, V – potencjał, E – energia całkowita.

Rozwiązaniem równania w przypadku bariery potencjału przedstawionej na rysunku 3.2.1.1 jest funkcja falowa w postaci:

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x} & (x \leq 0) & k_0\hbar = (2mE)^{\frac{1}{2}} \\ Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} & (0 < x < d) & k_2\hbar = \{2m(V-E)\}^{\frac{1}{2}} \\ Fe^{ik_0x} & (x \geq d) & k_0\hbar = (2mE)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (3.2.1.2)$$

Wartości amplitud (A-F) można wyznaczyć na podstawie warunku monotoniczności funkcji falowej w punktach ścian bariery (ciągłości funkcji i jej pierwszej pochodnej) oraz jej normalizacji. Istotnym parametrem opisującym efektywność tunelowania jest prawdopodobieństwo transmisji T strumienia elektronów o energii mniejszej od potencjału bariery ($E < V$), odpowiadające stosunkowi kwadratów modułów amplitud fali propagującej za barierą potencjału (F) do fali padającej (A) (wz. 3.2.1.3) [277, 278].

$$T = \frac{|A|^2}{|F|^2} = \left\{ 1 + \frac{(e^{k_2d} - e^{-k_2d})^2}{16\frac{E}{V}(1-\frac{E}{V})} \right\}^{-1} \quad \text{gdzie} \quad k_2d = \sqrt{\frac{2mVd^2}{\hbar^2}} \left(1 - \frac{E}{V} \right) \quad (3.2.1.3)$$

W przypadku szerokich i wysokich barier t.zn. gdy $k_2d \gg 1$ powyższy wzór upraszcza się do postaci [278]:

$$T = 16\frac{E}{V} \left(1 - \frac{E}{V} \right) e^{-2k_2d} \quad (3.2.1.4)$$

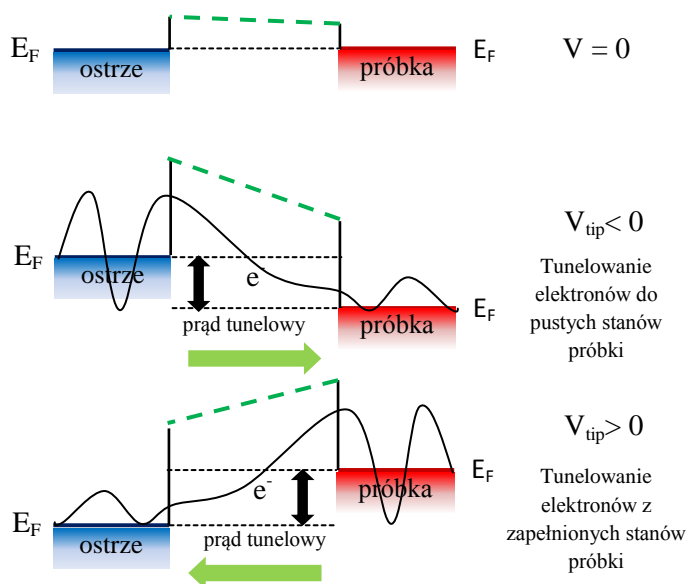
Otrzymana formuła przedstawia eksponencjalną zależność współczynnika przejścia od szerokości bariery (d). W konsekwencji, w warunkach obrazowania mikroskopią tunelową wielkość prądu tunelowego możemy opisać w analogicznej postaci:

$$J = \rho(E_F)V e^{(-Ad\sqrt{\Phi})} \quad (3.2.1.5)$$

gdzie: J – natężenie prądu tunelowego, $\rho(E_F)$ – gęstość powierzchniowych stanów elektronowych (E_F – poziom Fermiego), V – przyłożone napięcie między krańcowymi atomami ostrza i powierzchni próbki, d – dystans między dwoma przewodnikami, Φ – uśredniona wartość pracy wyjścia elektronu dla obu przewodników, A – stała teoretyczna równa $A = 1,025 (eV)^{-1/2} \text{Å}^{-1/2}$.

Natężenie prądu tunelowego zależy więc od:

- szerokości bariery (d). W przypadku pomiarów STM jest to szerokość przerwy pomiędzy sondą i badaną powierzchnią. Tą zależność wykorzystuje się do uzyskiwania obrazów topologii powierzchni. Należy zwrócić uwagę, iż jest to bardzo silna zależność pomagająca w praktyce w uzyskiwaniu tą metodą wysokich rozdzielczości obrazu (np. zwiększenie szerokości bariery o zaledwie 1 Å prowadzi w warunkach skanowania do spadku natężenia prądu tunelowego aż o rząd wielkości);
- właściwości elektronów powierzchniowych: gęstości powierzchniowych stanów elektronowych biorących udział w tunelowaniu (ρ) oraz pracy wyjścia elektronów (Φ). Występowanie powyższych zależności powoduje, iż rzeczywiste obrazowanie powierzchni występuje jedynie w warunkach kiedy wymienione właściwości elektronów powierzchniowych są jednakowe na całej powierzchni. Jeśli tak nie jest mamy do czynienia z czynnikiem elektronowym wpływającym na uzyskiwany obraz. Powyższe zależności są wykorzystywane do bezpośredniego pomiaru właściwości elektronów powierzchniowych metodą spektroskopii tunelowej (STS);
- potencjału zewnętrznego pomiędzy sondą i badaną powierzchnią (V). Jest to ważna zależność wynikająca z prawa Ohma. W praktyce, dzięki możliwości modulacji różnicy potencjałów pomiędzy sondą i powierzchnią, możemy selektywnie zmieniać zakres energetyczny elektronów mogących uczestniczyć w tunelowaniu, jak również poprzez zmianę polaryzacji napięcia, kontrolować kierunek przepływu prądu tunelowego. Jest to bardzo istotny parametr umożliwiający optymalizację kontrastu obrazu, w tym również pozwalający na obrazowanie chemicznie selektywne. Warto zaznaczyć, iż poprzez zmianę polaryzacji przyłożonego napięcia możemy wykonywać obrazowanie poprzez tunelowanie w dwóch różnych kierunkach: z i do badanej powierzchni (rys. 3.2.1.2).



Rysunek 3.2.1.2 Schemat rozmieszczenia poziomów energetycznych, w tym fermiego, dla układu skaner - powierzchnia próbki, określający kierunek przepływu elektronów (polaryzacja przyłożonego napięcia) [279].

W konsekwencji kontrast obrazu może być zdominowany przez gęstości stanów powierzchniowych obsadzonych (gdy elektrony tunelują od powierzchni próbki do sondy) oraz nieobsadzonych (jeśli tunelowanie występuje w kierunku przeciwnym). W przypadku obrazowania półprzewodników organicznych daje to możliwość uzyskania kontrastu w obrębie cząsteczki, odpowiadającego rozkładowi orbitali HOMO i LUMO.

Zwróćmy uwagę na fakt, iż poza głównym zastosowaniem mikroskopu STM – obrazowaniem topologii powierzchni (w początkowym okresie wykonywano profile tunelowe, obecnie rejestrowane są obrazy tunelowe) urządzenie to wykorzystywane jest do wielu innych operacji wykonywanych w skali nanometrycznej i mikrometrycznej. Do najważniejszych z nich należy modyfikacja struktury powierzchni na drodze nanomanipulacji pojedynczymi atomami lub cząsteczkami [265, 280-288]. W zależności od sposobu oddziaływania sondy z przemieszczanym atomem/cząsteczką rozróżniamy trzy podstawowe metody manipulacji powierzchniowej [289]: przemieszczanie małych obiektów (atomów) w wyniku ich przechwycenia przez sondę i oderwania od powierzchni, przemieszczanie po powierzchni większych obiektów (cząsteczek) poprzez ich ciągnięcie [290, 291] lub pchanie [292] wykorzystując oddziaływanie odpowiednio: przyciągające lub odpychające sondy. Kolejnym przykładem zastosowań może być prowadzenie reakcji chemicznych indukowanych sondą mikroskopu pomiędzy pojedynczymi cząsteczkami, np. dysocjacji

[293], polimeryzacji z kontrolowaną długością łańcucha i kierunkiem jego propagacji [222, 294-296], czy syntezy chemicznej (np. dwóch cząsteczek fenylu do bifenyłu na powierzchni Cu(111) [291]).

3.2.2. Stosowany układ badawczy

Wykorzystywany w pracy badawczej mikroskop STM skonstruowany został w grupie prof. Wandelta na Uniwersytecie w Bonn (rys. 3.2.2.1) [297]. Sonda mikroskopu umieszczana jest w środku skanera wykonanego z materiału piezoelektrycznego o kształcie tuby (rys. 3.2.2.2a). Skaner posiada 6 odpowiednio spreparowanych elektrod, pięć zewnętrznych i jedną wewnętrzną (masę). Poprzez przyłożenie napięć pomiędzy odpowiednimi elektrodami realizowane jest kontrolowane wyginanie tuby skanera i w konsekwencji przesuwanie ostrza sondy mikroskopu względem badanej powierzchni w trzech kierunkach x , y oraz z . Precyzję kontroli zmiany położenia sondy w trzech wymiarach oszacowuje się na $0,2 \text{ \AA}$. Igła STM aby wychwycić prąd tunelowy musi znaleźć się w bezpośredniej bliskości względem badanej powierzchni (separacja na poziomie kilku \AA). Do zgrubnego zbliżania sondy wykorzystano układ składający się z: ruchomego stolika-pochylni obrotowej, do którego przymocowany jest skaner (rys. 3.2.2.2b) oraz podstawy z trzema ceramicznymi wspornikami piezoelektrycznymi, zwieńczonymi metalowymi, wypolerowanymi kulkami pełniącymi funkcję ograniczników powierzchni styku wsporników ze stolikiem. Napięcie przykładane impulsowo i naprzemiennie do trzech kolumn piezoelektrycznych powoduje ich cykliczne rozciąganie/drganie w kierunku z , co za pośrednictwem wibrujących na ich szczycie kulek, prowadzi do spiralnego ześlizgiwania się wspartego na nich stolika-pochylni. Po każdym pojedynczym cyklu układ sterujący mikroskopu sprawdza czy sonda (igła) znajduje się już w kontakcie elektrycznym z powierzchnią (niezerowy prąd tunelowy). Proces ześlizgiwania powtarzany jest do momentu uzyskania odpowiedzi zwrotnej w postaci prądu. Po procedurze wstępnego zbliżania, kontrolę odległości sondy od powierzchni przejmuje główny skaner mikroskopu. Próbkę z kryształem HOPG i naniesioną warstwą organiczną umieszcza się w specjalnej celce pomiarowej (rys. 3.2.2.2c), którą montuje się centralnie w podstawie poniżej sondy mikroskopu. W celu zminimalizowania wpływu zewnętrznych fluktuacji

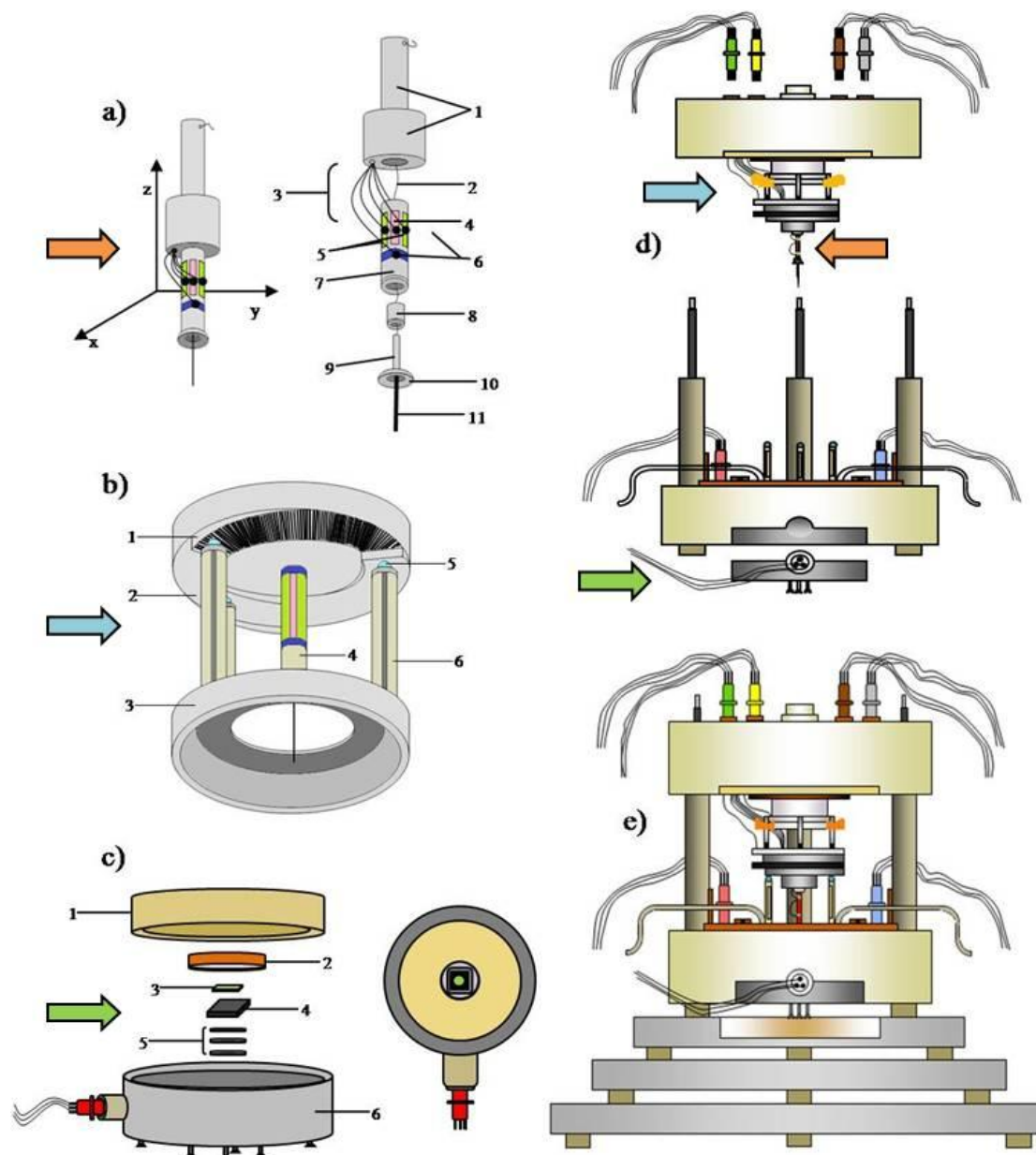
temperatury, drgań powietrza i mechanicznych wibracji podłoża, głowicę mikroskopu z próbką i układem pozycjonowania skanera osłania metalowa obudowa, umieszczona na biernie amortyzowanym (tłumione sprężyny i tłumiki gumowe) kamiennym blacie. Dodatkowe zabezpieczenie stanowi system gumowych i silikonowych absorberów drgań zarówno obudowy mikroskopu, jak i samej podstawy skanera (rys. 3.2.2.2e). Mikroskop w każdym punkcie pomiarowym mapuje natężenie prądu tunelowego rzędu pikoA, generowanego w wyniku zbliżenia obu elektrod na odległość mniejszą niż 1 nm i przyłożenia różnicy potencjałów (V_{bias}) z zakresu do kilku V. Dane pomiarowe, po wzmocnieniu, poddawane są obróbce komputerowej do formy graficznej w postaci zdjęć (topologia) lub odpowiednich zależności matematycznych – wykresów (spektroskopia tunelowa).

Obrazowanie powierzchni może być wykonane w dwóch modach pracy skanera:

- z zachowaniem stałego położenia ostrza w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki (bezpośredni pomiar wartości prądu tunelowego) – tryb stosowany dla powierzchni gładkich;
- przy ustalonej wartości prądu tunelowego (pomiar odległości ostrze – powierzchnia) – tryb stosowany dla powierzchni próbek o większej szorstkości, w którym dzięki sprzężeniu zwrotnemu i korygowanemu położeniu sondy w każdym punkcie pomiarowym, urządzenie utrzymuje stałą wartość prądu tunelowego (odpowiadającą stałej przerwie pomiędzy sondą i powierzchnią) [298].



Rysunek 3.2.2.1 Komora mikroskopu STM używana w badaniach.



Rysunek 3.2.2.2 a) budowa skanera STM: wspornik (1), kontakt prądu tunelowego (2), kontakty elektryczne (3) łączące elektrody x , y , z (4-6) z kontrolerem napięcia, piezoelektryczna tuba (7), elementy stabilizujące (8-10) sondę (11), b) system zbliżania ostrza skanera do badanej powierzchni: układ trzech pochylni (1) - zaznaczono stopnie dla jednej z nich, zamocowanych do stolika (2), transportującego skaner (4). Podstawa (3) wyposażona w trzy kolumny piezoelektryczne (6) zwieńczone kulistymi ślizgami (5), c) budowa celki STM - części składowe i zmontowany układ - widok z góry: pokrywa (1), gumowa uszczelka z opłotem elektrycznym (2), warstwa adsorbentu (3), HOPG (4), metalowe dystanse (5), podstawa z wyprowadzeniem elektrycznym i śrubami stabilizującymi (6), d) główne podzespoły mikroskopu STM: głowica pomiarowa ze stolikiem transportującym skaner i podstawa z piezoelektrycznymi kolumnami wprawiającymi stolik skanera w ruch śrubowy oraz celka pomiarowa, e) zmontowany zestaw na stosie tłumików wibracji. Na podstawie [297].

3.2.3. Pozostałe metody

Oprócz głównej metody STM w badaniach wykorzystano szereg technik pomocniczych:

- Spektroskopię UV-vis NIR (ang. *Ultra Violet – visible Near Infrared*) – do badań absorpcji czystych monodispersyjnych frakcji wydzielonych oligomerów. W pracy wykorzystano dwa spektrofotometry:
 - 1) Varian Mercury (widma absorpcji monodispersyjnych frakcji oligomerów wykonane na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej). Analizę wartości absorpcji przeprowadzono z zastosowaniem kuwety kwarcowej o drodze optycznej 10 mm, dla długości fali λ z zakresu 200 nm ÷ 800 nm. Zamieszczone w pracy wykresy zależności absorpcji A od długości fali λ przedstawiają krzywe dla zawężonego zakresu długości fali, w którym obserwowano szczególnie istotne dla prowadzonych badań właściwości spektroskopowe analizowanego materiału – przejścia elektronowe π z orbitalu wiążącego na antywiążący ($\pi \rightarrow \pi^*$);
 - 2) Shimadzu UV-1202 do szacowania masy oligomeru w warstwie, a z niej grubości warstw wykorzystywanych do pomiarów przewodnictwa elektrycznego (w oparciu o liniową zależność Lamberta Beera absorpcji od stężenia roztworu);
- Techniki chromatograficzne, jak: cieczowa chromatografia kolumnowa, prowadzona w normalnym układzie faz i wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa HP TLC (ang. *High Performance Thin Layer Chromatography*) z wykorzystaniem fazy stacjonarnej modyfikowanej grupami o niskiej polarności (typu RP – ang. *Reversed Phase*) do oczyszczania i separacji monodispersyjnych frakcji oligomerów analizowanych pochodnych;
- Żelową chromatografię rozmiarów wykluczających GPC (ang. *Gel Permeation Chromatography*) do kontroli ciężaru cząsteczkowego M_w i masy molekularnej M_n monodispersyjnych frakcji (chromatograf żelowy Lab Alliance wyposażony

w detektor refraktometryczny). Wykorzystano wysokosprawną kolumnę chromatograficzną HPLC Jordi Gel DVB Mixed Bed 250 × 10 mm, wypełnioną złożem diwinylobenzenu (DVB). Jako fazę ruchomą zastosowano chloroform (CHCl₃) – przepływ 1mL/min. Wyniki kalibrowano w odniesieniu do standardu polistyrenowego (PS). Składam podziękowania mgr inż. Kazimierzowi Dąbrowskiemu za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów;

- Fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*) – do próżniowego naporowywania złotych elektrod na dedykowane podłoże, z wykorzystaniem specjalistycznych masek (Ossila, UK). Wykorzystano układ próżniowy wyposażony w wagę kwarcową Cressington mtn 10, co umożliwiło monitorowanie *in situ* grubości naporowywanych kontaktów elektrycznych;
- Mikroskopia sił atomowych AFM (ang. *Atomic Force Microscopy*) – do kontroli i weryfikacji poprawności wykonania podłoża dla pomiarów przewodnictwa badanych związków. W tym celu wykorzystano mikroskop Bruker NanoScope;
- Mikrogravimetria piezoelektryczna z wykorzystaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM 5710, IChF PAN) – do analizy przebiegu procesu absorpcji jodu w trakcie domieszkowania badanych związków (przebieg ciągły) jak i periodycznego domieszkowania i desorpcji domieszki z objętości warstwy. Metodę wykorzystano do analizy przebiegu krzywych czasowych: zmian częstotliwości rezonansowej i zmian rezystancji dynamicznej dla badanych warstw oligomerów. W tym miejscu składam serdeczne podziękowania mgr inż. Marcinowi Dąbrowskiemu za pomoc w wykonaniu eksperymentów oraz cenną merytoryczną dyskusję wyników pomiarowych;
- Pomiary przewodnictwa właściwego cienkich warstw badanych oligomerów z wykorzystaniem metody dwu- i czterostrzowej. Zastosowano femtoamperomierz skonstruowany w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, typ FSB-72.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Oczyszczanie i frakcjonowanie materiału badawczego do faz quasi-monodispersyjnych

Czystość materiału organicznego przeznaczonego do wytwarzania nanoobjektów z wykorzystaniem samoorganizacji cząsteczek i badań metodami mikroskopii skaningowych STM/AFM jest jednym z kluczowych wymogów determinujących sukces tych działań. Zanieczyszczenia istotnie wpływają na przebieg i efektywność procesu samoorganizacji, ale również mają fundamentalne znaczenie w kontekście przebiegu (stabilności) skanowania i prowadzonych tą drogą obserwacji mikroskopowych, w szczególności jeśli są one wykonywane w rozdzielczości cząsteczkowej. W przypadku makrocząsteczek typu oligomerów definicja czystości materiału jest znacznie bardziej złożona w porównaniu do małych cząsteczek. Jest to spowodowane wieloznacznością tego pojęcia w przypadku oligomerów, na które składa się nie tylko czystość w kontekście chemicznym, ale również izomerycznym (regioregularność) oraz jednorodność masy cząsteczkowej (rozumiana jako występowanie oligomerów o jednakowej długości – liczbie merów). W literaturze znanych jest szereg doniesień wskazujących, iż różna forma cząsteczki, także izomeryczna, jej masa i polidispersja materiału, prowadząca do zaburzenia lub zniesienia krystalicznego charakteru warstwy, istotnie wpływają np. na właściwości elektryczne elektroaktywnych warstw organicznych [93, 104, 105, 107, 128, 146, 148-150, 154, 262, 299-309]. Obserwacje własne opisane w tej dysertacji są bardzo dobrym przykładem pokazującym ważną rolę wymienionych czynników i ich duży wpływ na proces samoorganizacji cząsteczek w odniesieniu do oligomerów dioktylotertiofenu. Preparatyka oligomerów o wysokim stopniu czystości jest więc zagadnieniem złożonym, wymagającym w większości przypadków wykonania czasochłonnych prac nad precyzyjnym oczyszczaniem i frakcjonowaniem produktu poreakcyjnego na poziomie cząsteczkowym.

Jak wynika z opisu rezultatów zawartych w tym rozdziale, przeprowadzenie planowanych badań samoorganizacji oligomerów dioktylotertiofenu wymagało

oczyszczenia uzyskanego po polimeryzacji surowego materiału organicznego i jego podziału do frakcji monodispersyjnych, tzn. zawierających oligomery tej samej długości. Przypomnijmy, iż przedmiotem badań były najkrótsze oligomery, których proces samoorganizacji jest najbardziej czuły na długość makrocząsteczki. Uzyskano dla każdego z badanych izomerów serię frakcji monodispersyjnych o długości od dimeru do pentameru. Procedura oczyszczania każdego produktu poreakcyjnego składała się z trzech, kolejno wykonywanych etapów, realizowanych różnymi technikami separacji:

- a) Ekstrakcja rozpuszczalnikowa;
- b) Kolumnowa chromatografia cieczowa w normalnym układzie faz;
- c) Wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa z wykorzystaniem fazy stacjonarnej modyfikowanej grupami o niskiej polarności (typu RP).

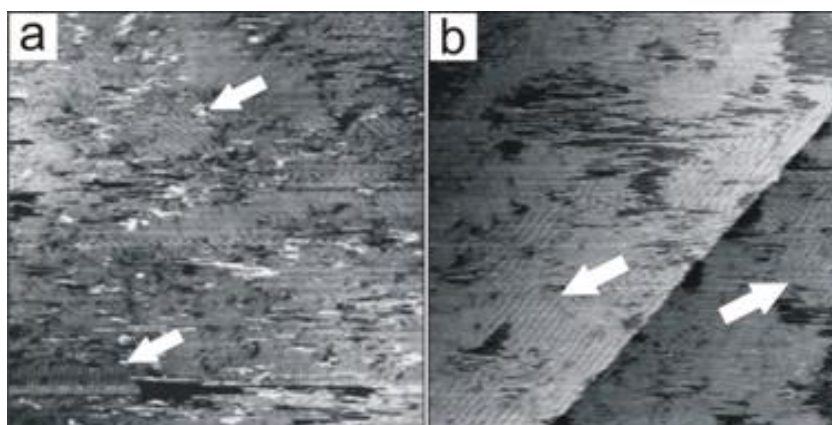
We wstępnym etapie mieszanina poreakcyjna została pozbawiona zanieczyszczeń nieorganicznych – pozostałości katalizatora polimeryzacji, FeCl_3 . Kolejno, pierwszy podział na frakcje o mniejszym rozrzucie masy cząsteczkowej został poprowadzony przy użyciu standardowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem rozpuszczalników o różnej polarności i sile elucji (tabela 4.1.1).

rozpuszczalnik	przenikalność elektryczna [$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$]	ciężar ekstraktu
C_6H_{14}	2,0	mały
CH_2Cl_2	9,1	średni
CHCl_3	4,8	duży

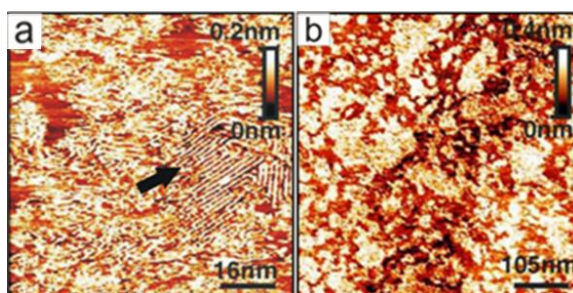
Tabela 4.1.1 Wartości stałych dielektrycznych dla grupy rozpuszczalników stosowanych w procesie frakcjonowania ekstrakcyjnego i ciężary wyselekcjonowanych ekstraktów.

Proces kontynuowano do pełnego wymycia poszczególnych ekstraktów z próbki umieszczonej w porowatej gilzie, które następnie charakteryzowano pod względem ciężaru cząsteczkowego metodą chromatografii żelowej. Stwierdzono, iż wydzielone frakcje oligomerów wciąż określa znaczny rozrzut mas cząsteczkowych, aczkolwiek wyraźnie zawężony względem surowej mieszaniny poreakcyjnej. Badania mikroskopowe monowarstw uzyskanych z różnych frakcji na powierzchni grafitu potwierdziły ten wniosek. Rys. 4.1.1 przedstawia przykładowe zdjęcia monowarstw oligomerów 4,4'-DOTT z cięższych frakcji: dichlorometanowej

i chloroformowej. Monowarstwy otrzymano metodą *drop casting* na HOPG, przez nakropienie 1-3 μL (1-2 krople) roztworu o stężeniu ok. 1,5 $\mu\text{g/mL}$. W większości przypadków powierzchnię badanych warstw charakteryzowały obszary amorficzne świadczące o chaotycznym rozmieszczeniu oligomerów o różnej masie cząsteczkowej. Jedynie bardzo niewielki udział powierzchni stanowią polikrystaliczne wyspy uporządkowanych oligomerów. Obszary te, zaznaczone na zdjęciu strzałkami, charakteryzują się równoległymi jasnymi kreskami odpowiadającymi rdzeniom uporządkowanych oligomerów. Podobne obserwacje znane są z literatury, np. w pracy Payerne i wsp. [310] wykazano niewielki stopień organizacji mieszaniny oligomerów poli(3-heksylofenu) na HOPG (rys. 4.1.2). Przedstawione obserwacje świadczą o śladowym efekcie powierzchniowej samoorganizacji oligomerów. Można przypuszczać, iż znaczne ograniczenie tego procesu, obserwowane w tej sytuacji, może być konsekwencją wciąż dużej polidispersji wyekstrahowanych frakcji.



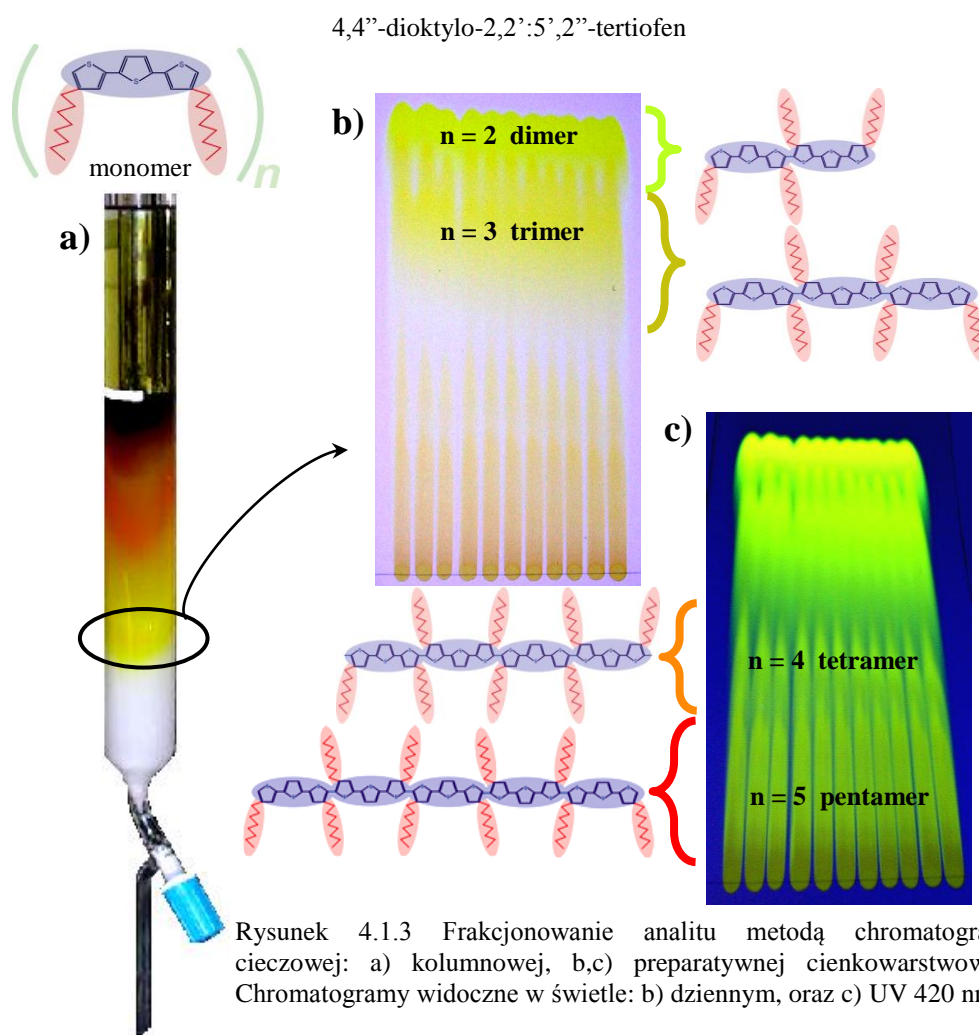
Rysunek 4.1.1 Obraz STM cienkiej warstwy 4,4''-DOTT: a) frakcja CH_2Cl_2 , $122 \times 122 \text{ nm}^2$, ($V_{bias} = 1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$), b) frakcja CHCl_3 , $76 \times 76 \text{ nm}^2$, ($V_{bias} = 1,07 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$).



Rysunek 4.1.2 Obrazy STM oligomerów P3HT zaadsorbowanych na powierzchni HOPG [310].

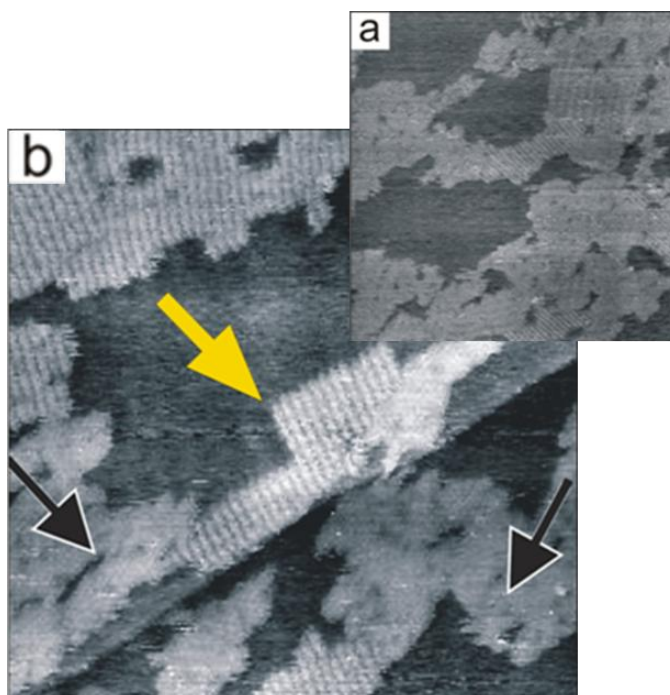
W kolejnym etapie frakcja „heksanowa” (oligomery z zakresu najmniejszych mas cząsteczkowych) została rozdzielona przy użyciu metody kolumnowej chromatografii cieczowej w normalnym układzie faz: faza stacjonarna – żel krzemionkowy (SilicaGel 60: 15÷40 μm), faza ruchoma – heksan. Wykorzystanie wcześniej wyizolowanej frakcji heksanowej pozwoliło na sprawniejszy i bardziej efektywny

podział składników analitu w kolumnie. W przeciwnym przypadku, wprowadzenie bazowego, bardziej polidispersyjnego roztworu mieszaniny poreakcyjnej prowadziło do redukcji sprawności kolumny i w wielu przypadkach szybsze jej blokowanie przez dłuższe oligomery. Stężenie podawanego roztworu oligomerów wynosiło 0,5 mg/mL. Do kontroli postępu rozdzielania w kolumnie i detekcji frakcji w eluacie wykorzystano efekt absorpcji przez rozdzielane oligomery promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-vis. Wykorzystano efekt batochromowy występujący ze wzrostem masy cząsteczkowej oligomerów (od barwy zielono-żółtej dla dimerów po intensywną czerwień pentamerów w roztworach w heksanie). Detekcję optyczną umożliwiała kolumna szklana, w której obserwowano *in situ* położenie barwnych pierścieni rozdzielanych frakcji (rys. 4.1.3.a). Frakcjonowanie analitu prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, utrzymując stały poziom eluentu nad fazą stacjonarną. Dodatkowo skład eluatu cyklicznie badano z zastosowaniem cieczonej chromatografii cienkowarstwowej. Efektem tego etapu separacji była seria kolejno wymywanych z kolumny frakcji oligomerów o wzrastającej masie cząsteczkowej.



Rysunek 4.1.3 Frakcjonowanie analitu metodą chromatografii cieczonej: a) kolumnowej, b,c) preparatywnej cienkowarstwowej. Chromatogramy widoczne w świetle: b) dziennym, oraz c) UV 420 nm.

Rys. 4.1.4 przedstawia zdjęcia STM monowarstwy wytworzonej na HOPG z pierwszej frakcji najkrótszych oligomerów 4,4''-DOTT. Podobnie jak w przypadku monowarstw materiału wyizolowanego po pierwszym etapie metodą ekstrakcji otrzymane teraz warstwy charakteryzują się w istotnej części również obszarami amorficznymi (np. obszary zaznaczone czarną strzałką). Jest jednak widoczna tendencja do wzrostu spójności warstwy i zwiększenia obszarów polikrystalicznych z lepszym uporządkowaniem cząsteczek. Obserwacja miejsc o uporządkowanej strukturze ewidentnie potwierdza współistnienie na powierzchni grafitu oligomerów o różnej długości (np. miejsce oznaczone żółtą strzałką).



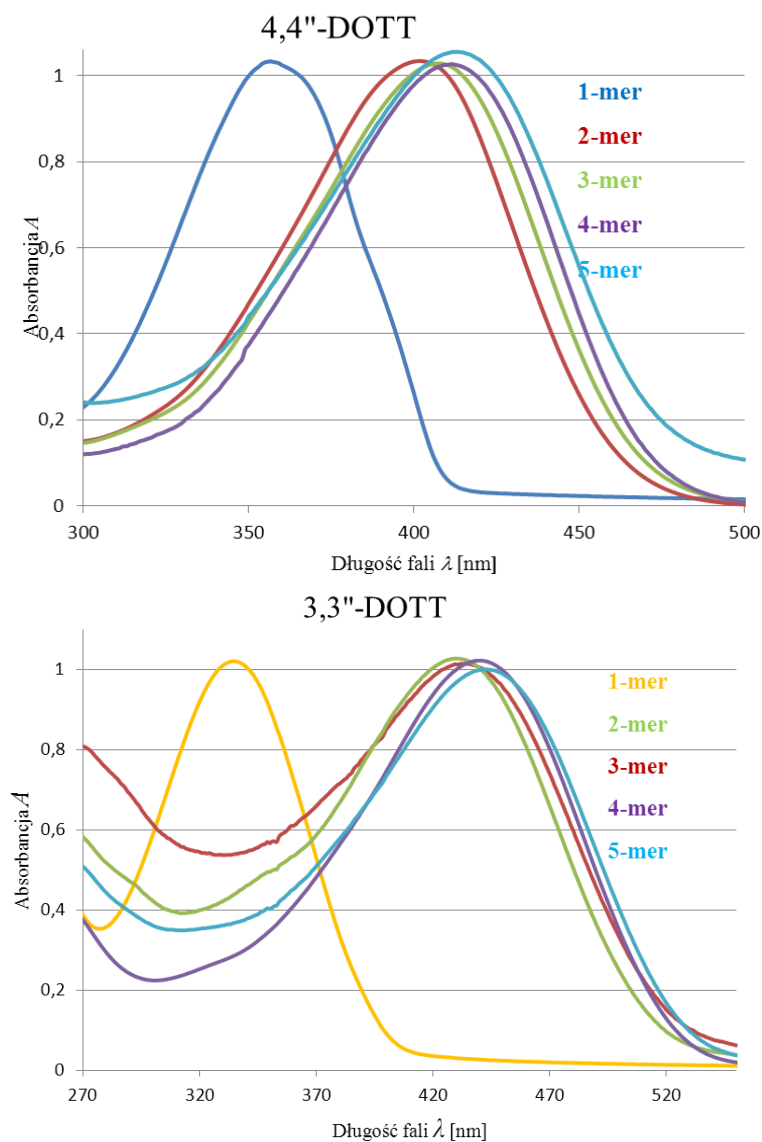
Rysunek 4.1.4 Segregacja oligomerów 4,4''-DOTT na HOPG: $107 \times 107 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = 1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$)

Oligomery wykazują tendencję do samorzutnej fazowej segregacji powierzchniowej indukującej łączenie się kilku/kilkunastu cząsteczek o tej samej długości i konsekwentnie formowanie widocznych na zdjęciu pseudo monodispersyjnych skupisk/wysp adsorbentu. Jedną z możliwych przyczyn tego procesu jest zależność dyfuzji powierzchniowej oligomerów od ich masy cząsteczkowej. Z energetycznego punktu widzenia, obserwowane zjawisko jest uzasadnione, gdyż powoduje zmniejszenie energii warstwy w skali lokalnej redukując w tym obszarze rozrzut masy cząsteczkowej oligomerów a zatem liczbę defektów strukturalnych warstwy. Prezentowane wyniki wskazują, iż frakcje oligomerów po rozdiale metodą kolumnowej chromatografii cieczowej wciąż charakteryzują się znaczną polidispersją, istotnie ograniczającą proces samoorganizacji cząsteczek i możliwość generacji uporządkowanych warstw.

Frację oligomerów o najmniejszej średniej masie cząsteczkowej poddano po wstępnym zateżeniu kolejnemu rozdzielaniu metodą wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej. Rozdziały przeprowadzono z wykorzystaniem szklanych wysokosprawnych płytek o wydajności preparatywnej z warstwą fazy stacjonarnej modyfikowanej niepolarnymi grupami etylowymi (RP2). Rys. 4.1.3b,c przedstawia płytkę chromatograficzną obserwowaną w świetle widzialnym b) i pod lampą ultrafioletową c). Cienka kreska w dolnej części płytki obrazuje linię startu, na której punktowo (przy użyciu szklanej kapilary) umieszczono roztwór rozdzielanej frakcji oligomerów. Rozwijanie chromatogramu wykonywano w zamkniętej komorze wypełnionej niewielką ilością eluentu, którego poziom dla zachowania precyzji rozdziału nie przekraczał linii startu. Proces prowadzono z eluentem w postaci jednego z rozpuszczalników: pentanu, heksanu, heptanu lub ich mieszanin. Szczegółowe informacje dotyczące optymalizacji układu znajdują się w następnym podrozdziale. Efektem przeprowadzonego rozdzielania było wyizolowanie quasi-monodispersyjnych frakcji najkrótszych oligomerów (od dimeru do pentameru – odpowiednie plamki widoczne na płytce (rys. 4.1.3b,c)). Po mechanicznym wyizolowaniu czystych oligomerów z płytek i wymyciu heksanem adsorbentu z fazy stacjonarnej, ekstrakty kolejnych frakcji oligomeru odparowano do sucha i zabezpieczono w atmosferze argonu. Proces powtarzano wielokrotnie do uzyskania wystarczającej ilości poszczególnych frakcji (~1mg). Masę cząsteczkową każdej frakcji oznaczono metodą chromatografii żelowej z użyciem wzorców polistyrenowych. Przykłady wyników otrzymanych dla serii frakcji oligomerów 4,4''-DOTT przedstawiono w tabeli 4.1.2 (kolumna: HPLC JordiGel DVB Mixed Bed, faza ruchoma: chloroform, detektor refraktometryczny, przepływ: 1mL/min). Z powodu faktu, iż ta metoda chromatografii żelowej przeszacowuje masę cząsteczkową poli- i oligotiofenów [196], dodatkowo zamieszczono wyniki dla wzorców o znanej masie: trimeru oraz pentameru tiofenu, otrzymanych niezależnie w wyniku reakcji sprzężania Suzukiego. Frakcje również charakteryzowano przy użyciu spektroskopii UV-vis. Wyniki ewidentnie wykazały przesunięcie batochromowe przejścia $\pi-\pi^*$ ze wzrostem masy cząsteczkowej oligomerów (tabela 4.1.2, rys. 4.1.5). Zwróćmy uwagę na jednakową pozycję maksimów absorpcji promieniowania dla pentameru 4,4''-DOTT, zawierającego 15 pierścieni tiofenu i wzorcowego pentameru tiofenu (wartości podświetlone). Jest to konsekwencja ograniczonego sprzężenia wiązań w oligomerach 4,4''-DOTT o połączeniach HH (głowa-głowa) indukujących skręcenie łańcucha oligomeru.

Frakcja	2-mer (6)	3-mer (9)	4-mer (12)	5-mer (15)	Trimer wzorcowy	Pentamer wzorcowy
M_n / Da	1644	2626	3108	3602	721	1149
M_w / Da	1696	2673	3180	3700	743	1213
λ_{max} / nm ($E_{\pi-\pi^*}$) / eV 4,4''-DOTT	402 (3,084)	408 (3,039)	410 (3,024)	413 (3,002)	362 (3,425)	413 (3,002)
λ_{max} / nm ($E_{\pi-\pi^*}$) / eV 3,3''-DOTT	429 (2,890)	434 (2,857)	440 (2,818)	444 (2,792)		

Tabela 4.1.2 Zestawienie wartości: masy, ciężaru cząsteczkowego i długości fali λ /nm przejścia $\pi-\pi^*$ oraz odpowiadającej jej energii E /eV ($1\text{eV} = 8066\text{cm}^{-1}$) dla maksimum absorpcji analizowanych monodispersyjnych frakcji oligomerów.



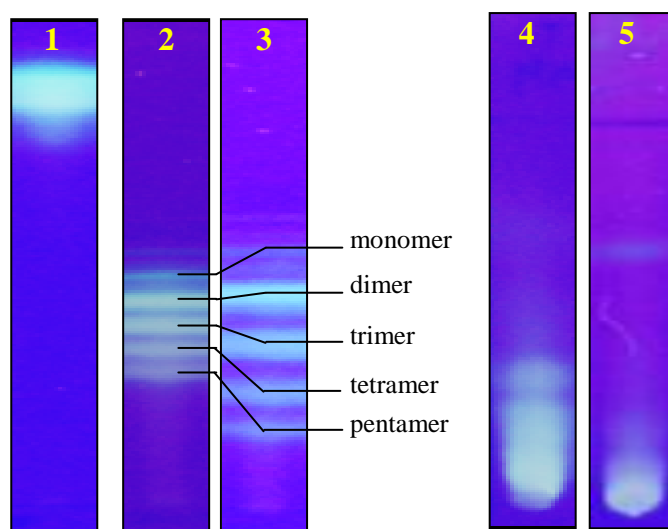
Rysunek 4.1.5 Widma absorpcji oligomerów pochodnej 4,4''- i 3,3''-DOTT.

4.1.1. Optymalizacja procesu frakcjonowania metodą wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej

Rozdział oligomerów o tej samej jednostce powtarzalnej (mer) do frakcji monodispersyjnych nie jest zagadnieniem trywialnym ze względu na fakt, iż są to związki chemicznie tożsame, różniące się tylko liczbą merów w cząsteczce. Różnica pomiędzy oligomerami dotyczy więc ich rozmiaru, ale również liczby grup w makrocząsteczce (pierścieni tiofenów lub łańcuchów alkilowych), które mogą brać udział w oddziaływaniu z fazą stacjonarną (odpowiednio polarną lub niepolarną), selektywnie wpływając na szybkość elucji.

Rozdział mieszaniny makrocząstek alkilowych pochodnych tiofenu był przedmiotem pracy m.in. Vonka i wsp. [311]. Autorzy zastosowali wysokosprawną chromatografię kolumnową w odwróconym układzie faz do analitycznego, precyzyjnego rozdziału mieszaniny oligomerów alkilotiofenu w zależności od ich długości. Rozdziału dokonano z precyzją jednego meru w łańcuchu makrocząsteczki. W pracy porównano sprawności analitycznych kolumn wypełnionych różnymi złożami niepolarnymi (modyfikowanymi grupami alkilowymi o różnej długości, zawierającymi od 8 do 18 atomów węgla). Zastosowano dwuskładnikową fazę ruchomą na bazie tetrahydrofuranu (THF), jako składnika głównego, zmieszanego z: wodą, acetonitrylem lub metanolem. Wyniki Autorów artykułu stały się inspiracją do optymalizacji ostatniego etapu wysokosprawnego rozdziału oligomerów w opisywanej pracy własnej. Postanowiliśmy zastosować chromatografię cienkowarstwową w powiązaniu z detekcją optyczną wykorzystującą fluorescencję badanych oligomerów w nadfiolecie i efektem batochromowym w funkcji masy cząsteczkowej. To zestawienie umożliwiło kontrolę elucji oligomerów i ich detekcję, oraz rozdział na monodispersyjne frakcje bez użycia specjalistycznego chromatografu. Do optymalizacji rozdziału wykorzystaliśmy płytki z fazą stacjonarną modyfikowaną grupami niepolarnymi – łańcuchami alkilowymi C2 lub C18. Rozdział dotyczył zateżonej frakcji oligomerów o najmniejszej średniej masie cząsteczkowej, uzyskanej w wyniku wcześniejszego rozdziału na kolumnie chromatograficznej (poprzedni etap oczyszczania). Przedmiotem optymalizacji w pierwszym etapie była faza ruchoma w postaci dwuskładnikowych mieszanin:

dichlorometan-metanol, dichlorometan-acetonitryl, tetrahydrofuran-metanol, metanol-woda, acetonitryl-woda. Zadowalające rezultaty rozdzielania uzyskano dla faz ruchomych z przeważającym udziałem dichlorometanu w przypadku wysokosprawnych płytek RP18, oraz THF-metanol z bardziej szerokim zakresem faz stacjonarnych RP2 i RP18. Rys. 4.1.1.1 przedstawia rezultaty przykładowych badań rozdziału oligomerów 3,3''-DOTT w układzie RP2/THF-metanol. Optymalne warunki rozdziału na frakcje monodispersyjne uzyskano w tym układzie dla składu fazy ruchomej 77% THF i 23% metanolu (tabela 4.1.1.1).



Rysunek 4.1.1.1 Wyniki rozdziału mieszaniny oligomerów 3,3''-DOTT z wykorzystaniem fazy ruchomej mieszaniny THF-MeOH.

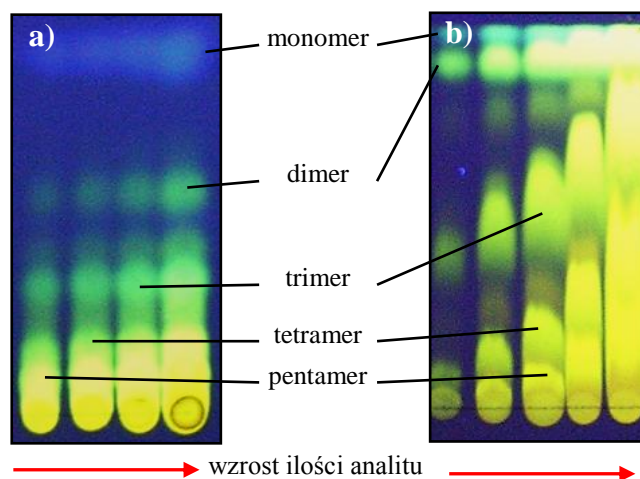
mieszanina elucyjna	1	2	3	4	5
THF %	85	80	77	50	50
metanol %	15	20	23	50	50
czas rozwijania [min]	20	20	35	20	50
typ płytki	TLC RP2			HPTLC RP18	

Tabela 4.1.1.1 Zestawienie składów stosowanych mieszanin elucyjnych THF-MeOH i czasu rozwijania chromatogramów.

Należy przypomnieć, iż celem podjętej separacji jest uzyskanie frakcji badanych oligomerów w ilości wystarczającej dla dalszych badań, a nie tylko ich rozdzielenie. Optymalizacja musiała więc brać pod uwagę skalę preparatywną rozdziału. W tym kontekście istotnym jest czas rozdziału oraz stężenie, w ogólności ilość,

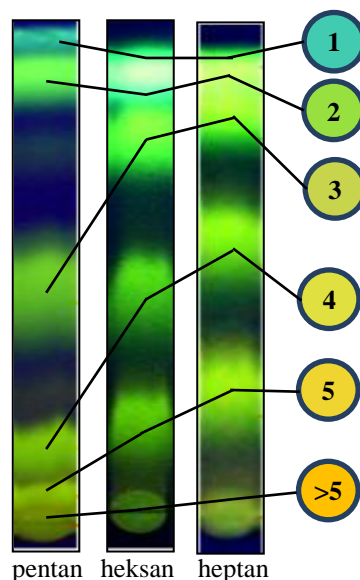
rozdzielanego materiału. Zastosowanie rozpuszczalników polarnych, standardowo stosowanych w odwróconym układzie faz, w przypadku rozdziału niepolarnych oligomerów stwarza niestety istotne ograniczenie co do ich rozpuszczalności. Z kolei ujemną stroną zastosowania fazy ruchomej optymalizowanej na głównym składniku – THF jest stosunkowo długi czas rozdziału liczony w zakresie 25-40 min. Jest to istotne, gdyż w praktyce chcąc uzyskać czyste oligomery w ilości wystarczającej do przeprowadzenia zasadniczej części badań mikroskopowych i wykonania pomiarów przewodnictwa elektrycznego, oraz zbadania procesu domieszkowania parami jodu, operacja separacji musi być powtarzana dziesiątki razy. Powstała więc idea zastosowania oryginalnego układu z wykorzystaniem jako fazy ruchomej niepolarnych rozpuszczalników alkilowych. Jak należy sądzić, rozpuszczalniki takie charakteryzować się będą większą rozpuszczalnością przedmiotowych oligomerów i spowodują szybszą elucję frakcji na niepolarnym złożu. Powstało jednak zasadnicze pytanie o wpływ tego typu niepolarnych rozpuszczalników, stosowanych jako faza ruchoma, na właściwości rozdzielcze również niepolarniej fazy stacjonarnej.

Rys. 4.1.1.2 przedstawia porównanie rozdziału mieszaniny oligomerów 4,4''-DOTT na płytce pokrytej: a) polarną (SiO_2) oraz b) niepolarną ($\text{RP-C}_2\text{H}_5$) fazą stacjonarną. Fazą ruchomą w obu przypadkach był heksan. Warto zauważyć, iż w obydwu prezentowanych układach obserwujemy rozdział na frakcje monodispersyjne. Co istotne, kolejność wymywania oligomerów jest jednakowa, a szybkość elucji maleje z długością makrocząsteczki. Należy sądzić, iż oddziaływania z fazą stacjonarną wpływające na selektywność wymywania są realizowane w dwóch układach przez różne części oligomerów: pierścienie tiofenowe w przypadku sorbentu polarnego i łańcuchy alkilowe w przypadku złoża niepolarnego. Ta sama kolejność elucji potwierdza więc fakt równoczesnego wzrostu liczby odpowiednich grup w oligomerach w funkcji długości łańcucha. Warto zauważyć, iż pomimo zastosowania niepolarnego rozpuszczalnika, oligomery ulegają separacji również na niepolarnym sorbencie. Fakt ten świadczy, iż obecność cząsteczek rozpuszczalnika wykazujących powinowactwo do fazy stacjonarnej nie dezaktywuje powierzchni sorbentu. W opinii Autora jest to konsekwencją faktu, iż powierzchnia sorbentu w wyniku adsorpcji cząsteczek rozpuszczalnika nie zmienia swojego charakteru, gdyż na złożu modyfikowanym łańcuchami alkilowymi adsorbują się również łańcuchy alkilowe.



Rysunek 4.1.1.2 Efekt rozdziału mieszaniny oligomerów przy rosnącej ilości analitu: a) metoda TLC w układzie faz normalnych – stała retencja, b) wysokosprawna metoda TLC w układzie faz odwróconych HPTLC RP2 – czas retencji maleje ze wzrostem ilości analitu.

Należy jednak zwrócić uwagę na dwie istotne konsekwencje wpływu takiej fazy ruchomej na rozdział oligomerów. Rys. 4.1.1.3 przedstawia porównanie rozdziału oligomerów 4,4''-DOTT z zastosowaniem rozpuszczalników alkilowych o różnej masie cząsteczkowej: pentanu, heksanu i heptanu (tabela 4.1.1.2).



Rysunek 4.1.1.3 Różny czas retencji poszczególnych oligomerów rozdzielanej mieszaniny w funkcji stosowanej fazy ruchomej: pentanu, heksanu i heptanu. Cyfry przy plamkach określają długość odpowiedniej frakcji (liczbę n-merów).

rozpuszczalnik	pentan	heksan	heptan
czas rozwijania [min]	5	4,8	4,8
typ płytki	HPTLC RP18		

Tabela 4.1.1.2 Czasy rozwijania chromatogramów z zastosowaniem rozpuszczalników alifatycznych.

Pierwszym efektem jest istotne przyspieszenie elucji w porównaniu do np. prezentowanego układu z mieszaniną THF i metanolu. Jest to zrozumiałe i najprawdopodobniej wynika z koadsorpcji cząsteczek rozpuszczalnika na fazie stacjonarnej. Ważnym jest jednak zauważyć, iż zachowana jest stosunkowo dobra selektywność rozdziału oligomerów. Druga, bardzo ciekawa obserwacja dotyczy wpływu wielkości cząsteczek rozpuszczalnika na separację oligomerów. Jest to działanie wysoce selektywne. Jak widać z prezentowanego zestawienia, krótsze cząsteczki pentanu wpływają na selektywność rozdziału najkrótszych oligomerów (w tym rozpuszczalniku różnica w elucji jest największa pomiędzy dimerem i trimerem). Z kolei dłuższe cząsteczki heptanu determinują elucję dłuższych oligomerów (tetramer, pentamer). Widać więc interesującą korelację wielkości cząsteczek alifatycznego rozpuszczalnika z zakresem mas cząsteczkowych wmywanych oligomerów na rozdział których selektywnie wpływa ten rozpuszczalnik. Badanie mechanizmu retencji w tym niestandardowym układzie jest sprawą otwartą i przedmiotem planowanych badań w przyszłości.

Opisany układ chromatograficzny został wybrany do preparatywnego wydzielenia monodispersyjnych frakcji badanych oligomerów 3,3''- i 4,4''-DOTT (rys. 4.1.1.4). Atutem układu był stosunkowo krótki czas rozdziału, wystarczająca separacja frakcji oraz możliwość selektywnego wpływu wielkości cząsteczek rozpuszczalnika na stopień separacji oligomerów w określonej grupie mas cząsteczkowych.



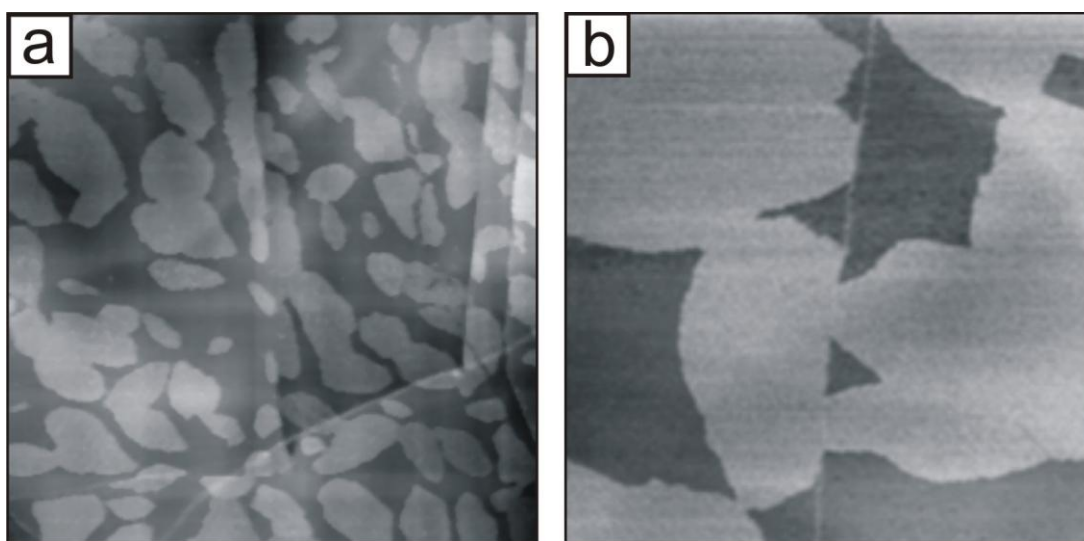
Rysunek 4.1.1.4 Roztwory monodispersyjnych frakcji 4,4''-DOTT widziane w świetle widzialnym (seria z lewej) i pod lampą UV.

4.2. Samoorganizacja monowarstw monodispersyjnych frakcji wybranych alkilowych pochodnych tiofenu na HOPG

4.2.1. Seria pochodnej 4,4''-DOTT

Dimer (6 pierścieni tiofenu, 4 podstawniki alkilowe)

Rys. 4.2.1.1 przedstawia zdjęcia STM warstw czystego dimeru pochodnej 4,4''-DOTT na powierzchni monokryształu grafitu. Zdjęcia ewidentnie potwierdzają silną tendencję molekuł do samorzutnego, wzajemnego porządkowania się na użytym podłożu. Adsorpcja prowadzi do formowania wysp monomolekularnych o wielkości kilkaset na kilkaset nm² i grubości jednej cząsteczki, o wysokim stopniu wewnętrznej organizacji.



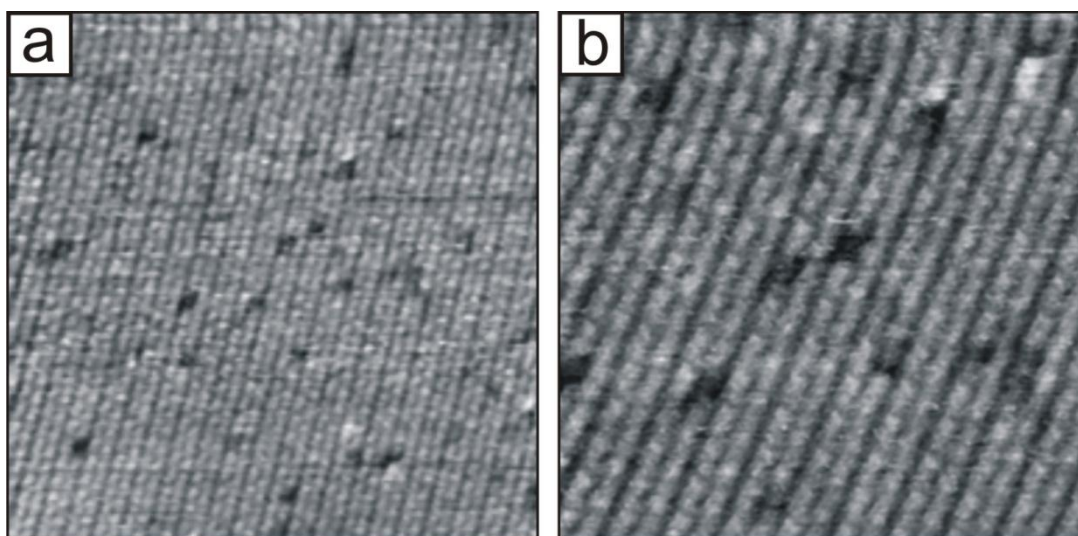
Rysunek 4.2.1.1 Obrazy STM monowarstwy dwuwymiarowych wysp cząsteczek frakcji dimeru pochodnej 4,4''-DOTT na powierzchni HOPG: a) 1321×1321 nm², b) 377×377 nm². Parametry skanowania: $V_{bias}=+1,1V$, $I_t=0,3$ nA.

Obraz warstwy jest zatem bardzo odmienny od obserwowanego dla frakcji polidispersyjnej. Cząsteczki są dobrze uporządkowane, praktycznie nie występują obszary amorficzne – uzasadnienie poniżej. Obserwowany rezultat samoorganizacji jest konsekwencją współlistnienia i konkurencji dwóch grup słabych oddziaływań van der Waalsa: (1) wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu oraz (2) interakcji cząsteczek adsorbentu z powierzchniowymi atomami podłoża. Prezentowane obserwacje w zakresie pokryć do pełnej monowarstwy ewidentnie

potwierdzają tendencję cząsteczek, w tych warunkach adsorpcji, do tworzenia warstwy monomolekularnej. Obserwacja sugeruje więc typ wzrostu warstwy do pełnej monowarstwy, zgodnie z jednym z mechanizmów: Franka-van der Merwe'a (monowarstwa po monowarstwie) lub Stranskiego-Krastanova (monowarstwa i na niej wzrost wysp). Powyższy wniosek świadczy, iż oddziaływanie adsorbat-adsorbent, aczkolwiek na tyle słabe, że umożliwiające swobodną dyfuzję cząsteczek po powierzchni, jest wystarczająco duże względem oddziaływania adsorbat-adsorbat aby zablokować trójwymiarową nukleację wyspą (mechanizm Volmera-Webera).

Cechą charakterystyczną obserwowanych wysp dimeru jest ich owalny kształt, zbliżony do koła. Fakt ten sugeruje, iż zarówno: dyfuzja powierzchniowa molekuł, jak również ich wzajemne oddziaływanie, mają charakter izotropowy (niezależny od kierunku). W przeciwnym przypadku efekty anizotropii w dyfuzji powierzchniowej i wzajemnym oddziaływaniu cząsteczek adsorbentu musiałyby się wzajemnie znosić, co wydaje się mało prawdopodobne.

Zdjęcia bardziej powiększone, wykonane w skali nanometrycznej, dostarczyły bardziej szczegółowych informacji o strukturze tworzonych monowarstw. Cząsteczki w warstwie tworzą równoległe rzędy, widoczne w obrazie STM jako jaśniejsze pasma. Cechą charakterystyczną obserwowanych warstw są dwa typy defektów. Pierwszy z nich to defekty punktowe obserwowane na zdjęciach w postaci ciemnych, statystycznie rozmieszczonych obszarów o wymiarach w przeważającej części zbliżonych do wielkości pojedynczej cząsteczki dimeru (rys. 4.2.1.2).

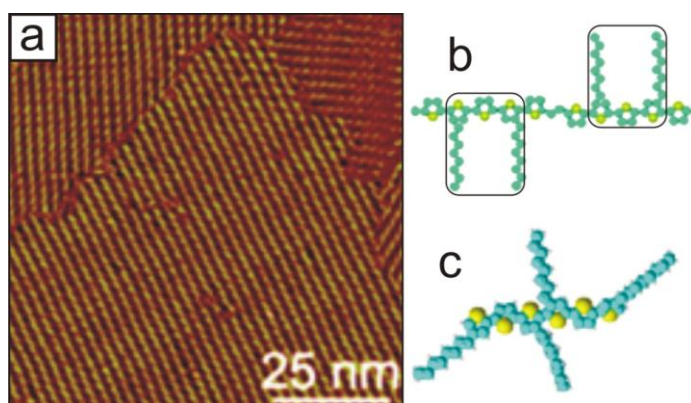


Rysunek. 4.2.1.2 Defekty punktowe w strukturze rzędów molekularnych tworzonych przez cząsteczki dimeru 4,4''-DOTT: a) 61×61 nm², b) 30×30 nm². Parametry skanowania: a) $V_{bias} = +1,04V$, $I_t = 0,3$ nA, b) $V_{bias} = +0,96V$, $I_t = 0,3$ nA.

Jedynie w nielicznych przypadkach obszary te są większe i odpowiadają wymiarom kilku cząsteczek. Defekty te należy wiązać z istnieniem wakansów w warstwie, stochastycznie rozmieszczonym brakiem pojedynczych lub kilku cząsteczek w uporządkowanej warstwie adsorbentu.

Drugi rodzaj to defekty liniowe będące konsekwencją współistnienia domen rotacyjnych. W istocie są to granice dwóch domen, charakteryzujących się odmiennym kierunkiem uporządkowania cząsteczek. Obecność niedoskonałości warstwy, w szczególności defektów punktowych jest przydatna i wykorzystywana w dalszej części rozdziału do analizy i rekonstrukcji geometrii adsorpcji cząsteczek w warstwie.

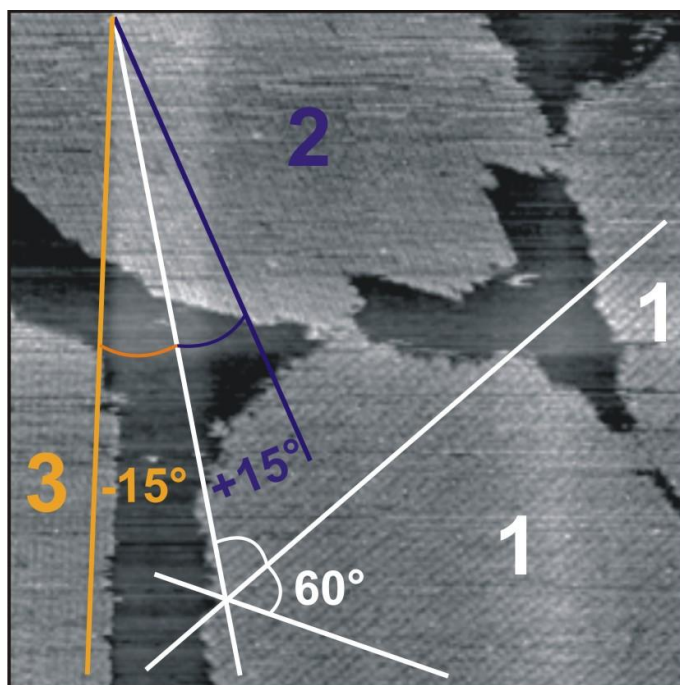
Ważną częścią charakterystyki warstwy adsorpcyjnej jest analiza jej zależności kątowych, w tym: kierunków orientacji domen rotacyjnych oraz pozycji cząsteczek w warstwie. Literatura tematu potwierdza szereg przypadków epitaksji warstw adsorpcyjnych skorelowanych z kierunkami osi krystalograficznych HOPG. Efektem tego jest wzajemna orientacja domen adsorbentu pod kątem 60° i 120°. Przykładem może być organizacja molekuly oznaczonej akronimem 5T-2-5T, zbudowanej z dwóch bloków pentatiofenu di-podstawionych liniowymi łańcuchami alkilowymi C₈ i połączonych elastycznym mostkiem C₂, opisana przez Yanga i wsp. (rys. 4.2.1.3) [247].



Rysunek. 4.2.1.3 a) Epitaksja domen rotacyjnych (60°, 120°) alkilo-podstawionego (C₈) di-pentatiofenu, b) model cząsteczki [247] z zaznaczeniem fragmentów tożsamych z budową c) dimeru 4,4'-DOTT.

Należy oczekiwać, iż cząsteczki dimeru zaadsorbowane na powierzchni HOPG będą samoorganizować się i tworzyć warstwy o strukturach skorelowanych w większym lub mniejszym stopniu z osiami krystalograficznymi powierzchni podłoża.

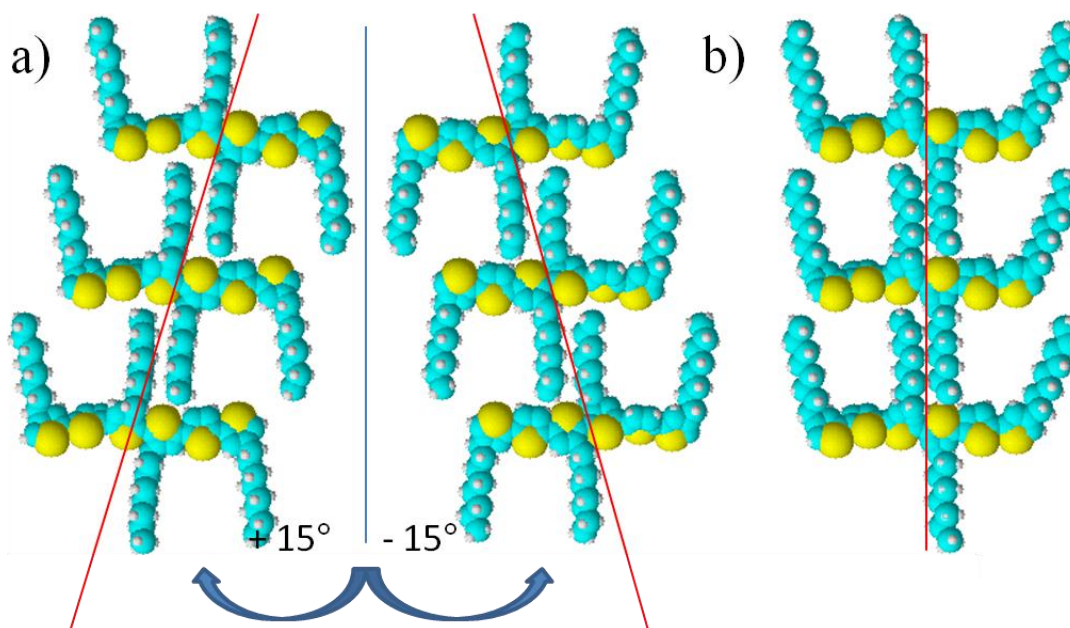
W przypadku badanego dimeru pochodnej 4,4''-DOTT, analiza statystyczna szeregu zdjęć dużej powierzchni warstwy wykazała współistnienie domen rotacyjnych o 9 różnych kierunkach uporządkowania cząsteczek (rys. 4.2.1.4).



Rysunek. 4.2.1.4 Epitaksja cząsteczek dimeru 4,4''-DOTT względem powierzchni HOPG z orientacją rzędów (rdzeni molekuł) zbieżną z osiami krystalograficznymi podłoża ($60^\circ / 120^\circ$) – wyspy oznaczone numerem 1. Wyspy o numerach 2 i 3 tworzą molekuly o indukowanych kierunkach orientacji, odchylonych względem kierunków podstawowych o kąt $\pm 15^\circ$. Rozmiar zdjęcia i parametry skanowania: $122 \times 122 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +1,0 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Kierunki te można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Do pierwszej z nich zaliczamy trzy kierunki wykazujące zgodność z trójrotną osią symetrii (kierunki podstawowe). Schematycznie zaznaczono je w dolnej części rys. 4.2.1.4 trzema wzajemnie krzyżującymi się białymi liniami na podstawie jednego kierunku rzędów cząsteczek, w tym przypadku domeny oznaczonej numerem (1). Druga grupa zawiera pozostałe sześć kierunków obróconych względem kierunków podstawowych o stały kąt $\pm 15^\circ$ (kierunki indukowane). Na przedstawionym zdjęciu reprezentują je orientacje dwóch domen, odpowiednio (2) i (3). Trójrotnie większa liczba kierunków domen w porównaniu do liczby osi krystalograficznych powierzchni grafitu sugeruje występowanie trzech różnych konformacji badanego dimeru na powierzchni podłoża w zależności od wzajemnego ustawienia łańcuchów alkilowych w cząsteczce. Pomimo faktu, iż dwa środkowe podstawniki alkilowe zaadsorbowanego dimeru mogą

być rozmieszczone tylko w pozycji trans, po przeciwnych stronach rdzenia cząsteczki (pozycje cis są energetycznie nieuzasadnione ze względu na zbyt duże zawady przestrzenne występujące pomiędzy sąsiednio rozmieszczonymi, zewnętrznymi pierścieniami tiofenu każdego z połączonych merów), to zewnętrzne izolowane podstawniki alkilowe mogą być rozmieszczone na dwa sposoby: po przeciwnych bądź tej samej stronie rdzenia cząsteczki (rys. 4.2.1.5).

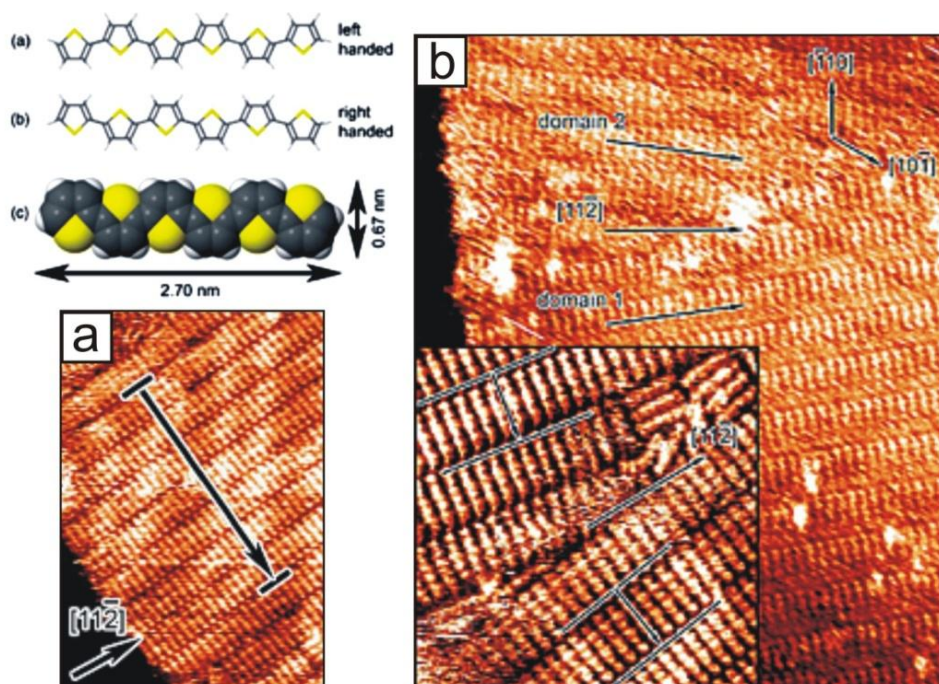


Rysunek. 4.2.1.5 Modele cząsteczki dimeru 4,4''-DOTT i sposób ząbkowania determinowany układem zewnętrznych podstawników alkilowych: a) trans zorientowanych z przesunięciem kątowym względem osi symetrii podłoża, b) forma cis tworząca rzędy propagujące zgodnie z kierunkami wyznaczonymi przez trójrotną oś symetrii grafitu.

W konsekwencji należy oczekiwać, iż badany oligomer zaadsorbowany na powierzchni grafitu może przyjmować trzy różne konformacje w zależności od wzajemnego ustawienia podstawników alkilowych: jedną formę symetryczną (cis) i dwie formy asymetryczne, enancjomorficzne (trans). Należy przy tym zaznaczyć, iż termin form enancjomorficznych odnosi się jedynie do konformacji cząsteczki w stanie zaadsorbowanym, sam oligomer nie ma właściwości chiralnych. Jedynie jego dwie konformacje w stanie zaadsorbowanym na powierzchni podłoża wykazują symetrię lustrzaną. Jest więc zasadnym przypuszczenie, iż cząsteczki oligomeru o różnych konformacjach będą separować się na powierzchni podłoża i tworzyć odrębne domeny o różnych orientacjach. Powyższy proces separacji prowadzi do zredukowania liczby defektów w warstwie, będących konsekwencją wbudowywania się cząsteczek o odmiennej konformacji do istniejącej domeny i tym samym zminimalizowania energii warstwy adsorpcyjnej, a więc jej stabilizacji. Cząsteczki dimerów o konformacji cis będą zatem porządkować się w domeny zorientowane wzdłuż trzech kierunków

podstawowych odpowiadających trójrotnej osi symetrii (pierwsza grupa orientacji). Powyższe kierunki muszą być powiązane z osiami symetrii powierzchni podłoża, co zostanie wyjaśnione szczegółowiej w dalszej części rozdziału przy omawianiu struktury warstwy w rozdzielczości cząsteczkowej. Dwie formy enancjomorficzne (konformacja trans) będą natomiast tworzyć domeny o odmiennych orientacjach będących odbiciem lustrzanym względem kierunków z pierwszej grupy. W przypadku dimeru jest to 6 kierunków tworzących drugą grupę orientacji obróconych w stosunku do orientacji pierwszej grupy o kąt $\pm 15^\circ$.

W tym miejscu należy przypomnieć, iż w literaturze znane są prace opisujące podobny efekt wpływu konformacji cząsteczki na jej organizację. Zjawisko to, w szczególności istnienie i wpływ konformacji enancjomorficznych, obserwowano również dla oligomerów czystego tiofenu. Przykładem może być analiza warstw sztywnych łańcuchów czystego, nie podstawionego α -heksatiofenu, przeprowadzona przez Kiela i wsp. (rys. 4.2.1.6) [256].

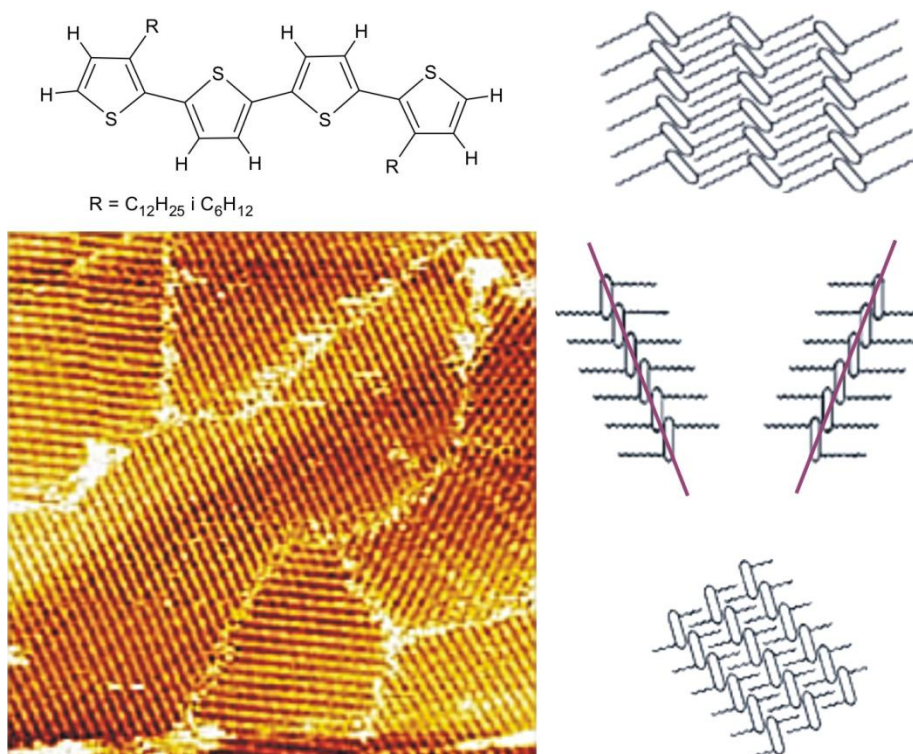


Rysunek 4.2.1.6. Chiralność i wymiary van der Waalsa α -heksatofenu (6T) po adsorpcji na powierzchni Au (111). Zdjęcia STM orientacji 6T względem podłoża: a) prostopadłej dla domeny homochiralnej, ($30 \times 30 \text{ nm}^2$), b) z przesunięciem dla dwóch nierównocennych domen, ($31 \times 40 \text{ nm}^2$), powiększenie granicy domen.

Pomimo faktu, że cząsteczka ta nie zawiera podstawników alkilowych, w stanie zaadsorbowanym wykazuje enancjomorfizm na skutek możliwej adsorpcji dwoma

różnymi stronami do powierzchni, różniącymi się relatywnymi położeniami atomów siarki względem osi podłużnej cząsteczki. W konsekwencji wykazano że obie formy enancjomorficzne tworzą domeny o różnych orientacjach, będących odbiciem lustrzanym względem osi krystalograficznej powierzchni podłoża Au(111).

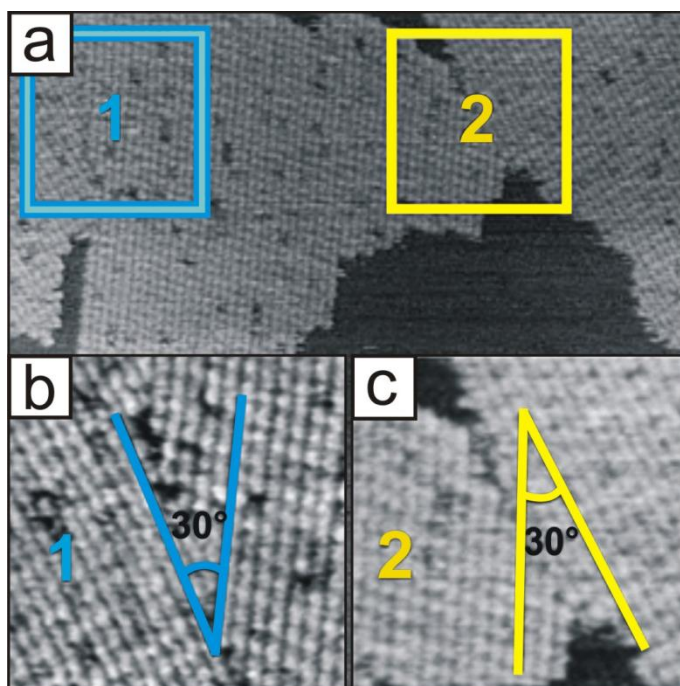
Inny przykład dotyczy alkilowej pochodnej tetratiofenu (rys. 4.2.1.7) [232].



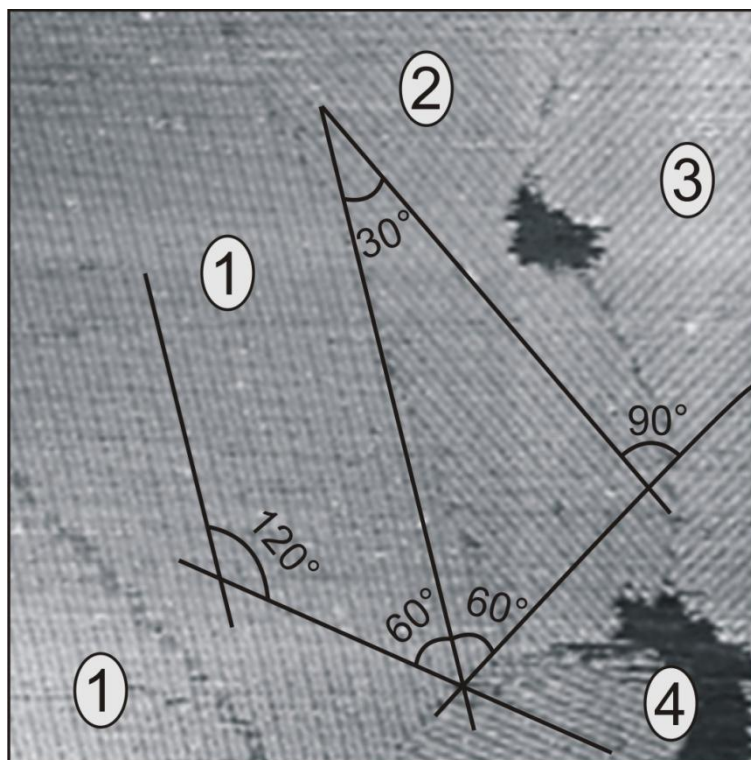
Rysunek 4.2.1.7 Sześć kierunków orientacji cząsteczek (3,3''-diheksylo- / 3,3''-dodecylo)-2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiofenu na HOPG jako konsekwencja istnienia dwóch symetrycznych konformacji β -dialkilotetratiofenu (4T). Obraz STM orientacji domen 3,3''-dodecylo-2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiofenu na HOPG: (100×100 nm²), po prawej – modele sprzęgania cząsteczek.

Autorzy zwrócili uwagę na współistnienie dwóch enancjomorficznych domen w monowarstwie badanej pochodnej. Wyróżniono zatem 6 orientacji domen, które przypisano do epitaksjalnego wzrostu dwóch możliwych konformacji zaadsorbowanej cząsteczki na powierzchni grafitu, powstałych na skutek różnego niesymetrycznego ustawienia łańcuchów alkilowych w pozycji trans.

W aspekcie prezentowanej pracy interesującym jest wniosek płynący z badań własnych nad omawianym dimerem. Wykazaliśmy współistnienie nie 6 ale 9 kierunków orientacji domen. Wzrost tej liczby jest konsekwencją różnicy w budowie cząsteczek, w szczególności ilości i pozycji łańcuchów alkilowych kształtujących mechanizm i kierunek sprzęgania cząsteczek adsorbatu. W przeciwieństwie do wspomnianej pochodnej tetratiofenu, zawierającego tylko 2 podstawniki alkilowe w pozycjach terminalnych, badany przez nas dimer posiada 4 podstawniki, z czego dwa łańcuchy alkilowe przyłączone są wewnątrz rdzenia cząsteczki (pozycja wewnętrzna). Należy oczekiwać, iż wewnętrzne podstawniki będą sprzęgać się w kierunku innym niż podstawniki w pozycjach terminalnych, powodując zwiększenie prawdopodobieństwa występowania domen cząsteczek nie tylko o asymetrycznych konformacjach trans, ale również symetrycznej konformacji cis. W tym miejscu interesującym jest zwrócić uwagę na zależności kątowe pomiędzy kierunkami domen badanego dimeru z dwóch wymienionych grup orientacji. Kierunki orientacji domen z pierwszej grupy (kierunki podstawowe, konformacja cząsteczek cis) są wzajemnie obrócone o kąt 60° , natomiast z drugiej grupy kierunków, indukowanych (konformacja cząsteczek trans) o kąt 30° i wielokrotność tej wartości (60° , 90° ,...). Ważnym jest zauważyć, że podstawowy kąt pomiędzy dowolną orientacją podstawową (pierwsza grupa) i najbliższą orientacją indukowaną (druga grupa) wynosi 15° . Tak więc, kąty pomiędzy kierunkami orientacji z dwóch różnych z wymienionych grup są inne niż w obrębie jednej grupy i wynoszą 15° , 45° , 75° , 105° ... Badania statystyczne struktur obserwowanych wysp wskazują, iż w większości przypadków obserwujemy współistnienie domen badanego dimeru o różnicy w orientacjach o kąt równy wielokrotności 30° (rys. 4.2.1.8 i 4.2.1.9). Obserwacja ta potwierdza fakt, że dużo rzadziej tworzone są granice domen o kierunkach uporządkowania z dwóch różnych grup orientacji analitu. Możemy zatem wnioskować, iż badany dimer na powierzchni grafitu ulega samorzutnej segregacji fazowej do domen czystych enancjomerów i wykazuje silną preferencję do przyjmowania asymetrycznej konformacji trans (dwie formy enancjomorficzne). W przeciwieństwie do wspomnianej pochodnej tetratiofenu, możliwa jest dla omawianego dimeru również organizacja symetrycznej konformacji cis, ale z dużo mniejszym prawdopodobieństwem.



Rysunek 4.2.1.8 Najczęstsza orientacja domen rotacyjnych molekuł dimeru 4,4''-DOTT o izomerii trans na powierzchni monokryształu grafitu (HOPG): a) $122 \times 61 \text{ nm}^2$, b) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, c) $32 \times 32 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +0,96 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

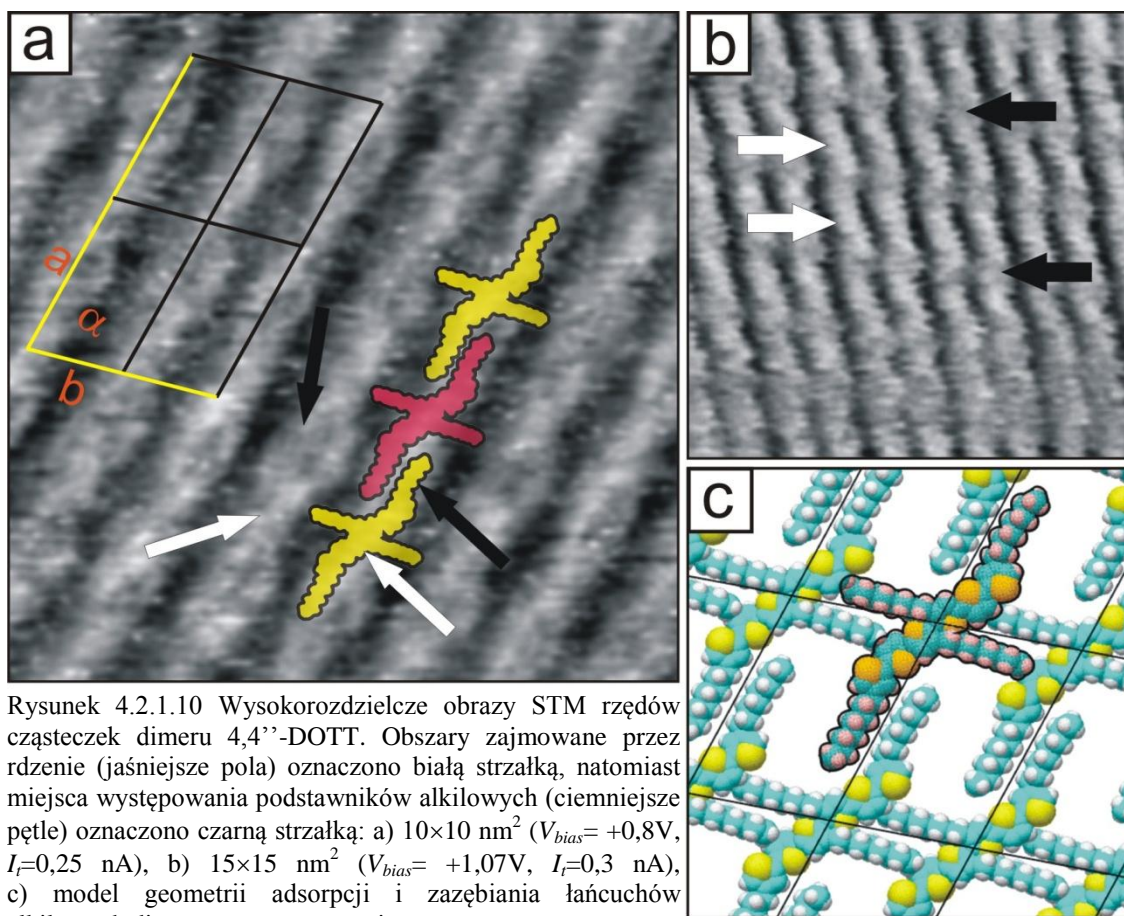


Rysunek 4.2.1.9 Kierunki organizacji cząsteczek dimeru 4,4''-DOTT na HOPG: a) $112 \times 112 \text{ nm}^2$, b) $77 \times 77 \text{ nm}^2$, c) $120 \times 120 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Aby szczegółowiej poznać geometrię adsorpcji badanego dimeru, przejdźmy do analizy zdjęć uzyskanych w rozdzielczości cząsteczkowej. Prezentowane obrazy STM powierzchni monowarstwy dimeru w preferowanej konformacji trans charakteryzują jasne, równoległe pasma (rys. 4.2.1.10). W tym miejscu należy przypomnieć, że obrazowanie STM bazuje na pomiarze zmian prądu tunelowania generowanego pomiędzy sondą mikroskopu i badaną powierzchnią. W konsekwencji, na uzyskany tą metodą obraz mają wpływ dwa czynniki: topograficzny (rzeczywista topografia powierzchni) oraz elektronowy (lokalne zmiany warunków tunelowania elektronów z powierzchni – gęstości elektronów powierzchniowych oraz ich pracy wyjścia). Należy przypuszczać, iż w przedmiotowym przypadku obrazowania gładkich monowarstw dimeru w rozdzielczości cząsteczkowej, dominującym czynnikiem generującym kontrast obrazu jest czynnik elektronowy. Jasne pasma w obrazie powierzchni należy więc wiązać, w stosowanych warunkach skanowania (dodatnia polaryzacja sondy), z obszarami cząsteczek, które charakteryzują się większą gęstością elektronów i w konsekwencji większym prądem tunelowym z powierzchni monowarstwy do sondy. Miejsca te odpowiadają zatem lokalizacji rdzeni cząsteczek dimeru, zbudowanych z naprzemiennego układu wiązań pojedynczych i podwójnych, bogatych w elektrony typu π . Dominacja efektu elektronowego tłumaczy również fakt, dlaczego podstawniki alkilowe dużo słabiej wpływają na kontrast obrazu i są w konsekwencji bardzo trudno obserwowane lub niewidoczne.

Ważną cechą obrazu jest dobrze widoczna wewnętrzna struktura jasnych pasm w postaci periodycznie występujących: bardziej rozmytych obszarów (oznaczone czarnymi strzałkami na zdjęciu rys. 4.2.1.10b) lub rozszczepienia rozmytych obszarów w formie obserwowanych jasnych pętli w przypadku redukcji potencjału ostrza skanera V_{bias} , tzn. zmniejszenia odległości sondy od powierzchni i bardziej „twardego” skanowania (oznaczone czarnymi strzałkami na zdjęciu rys. 4.2.1.10a). Omawiana periodyczność struktury wewnętrznej jasnych pasm, oraz odległość między pasmami umożliwiły wyznaczenie komórki elementarnej struktury monowarstwy dimeru i zaproponowanie modelu geometrii adsorpcji cząsteczek w warstwie (rys. 4.2.1.10c). Wyznaczone ze zdjęć STM parametry komórki elementarnej są następujące: $\mathbf{a} = 2,33 \pm 0,05$ nm, $\mathbf{b} = 1,44 \pm 0,05$ nm, $\alpha = 74 \pm 2^\circ$ (oznaczenia osi i kąta na zdjęciu, rys. 4.2.1.10a). Wymiary te, wsparte prezentowanym modelem geometrii adsorpcji, wskazują, iż łańcuchy alkilowe sąsiednich cząsteczek w warstwie

w całości zazębiają się w dwóch kierunkach (zgodnych z orientacją osi komórki elementarnej) generując stabilną strukturę dwuwymiarową. Zgodnie z modelem, periodycznie występujące na zdjęciach STM rozmyte obszary jasnych pasów (lub obszary rozszczepienia sygnału w postaci widocznych jasnych pętli) odpowiadają stykowi przeciwnych końców rdzeni dwóch sąsiednich cząsteczek w paśmie i obszarowi zazębiania łańcuchów alkilowych w kierunku wyznaczanym przez orientację dłuższej osi komórki elementarnej.



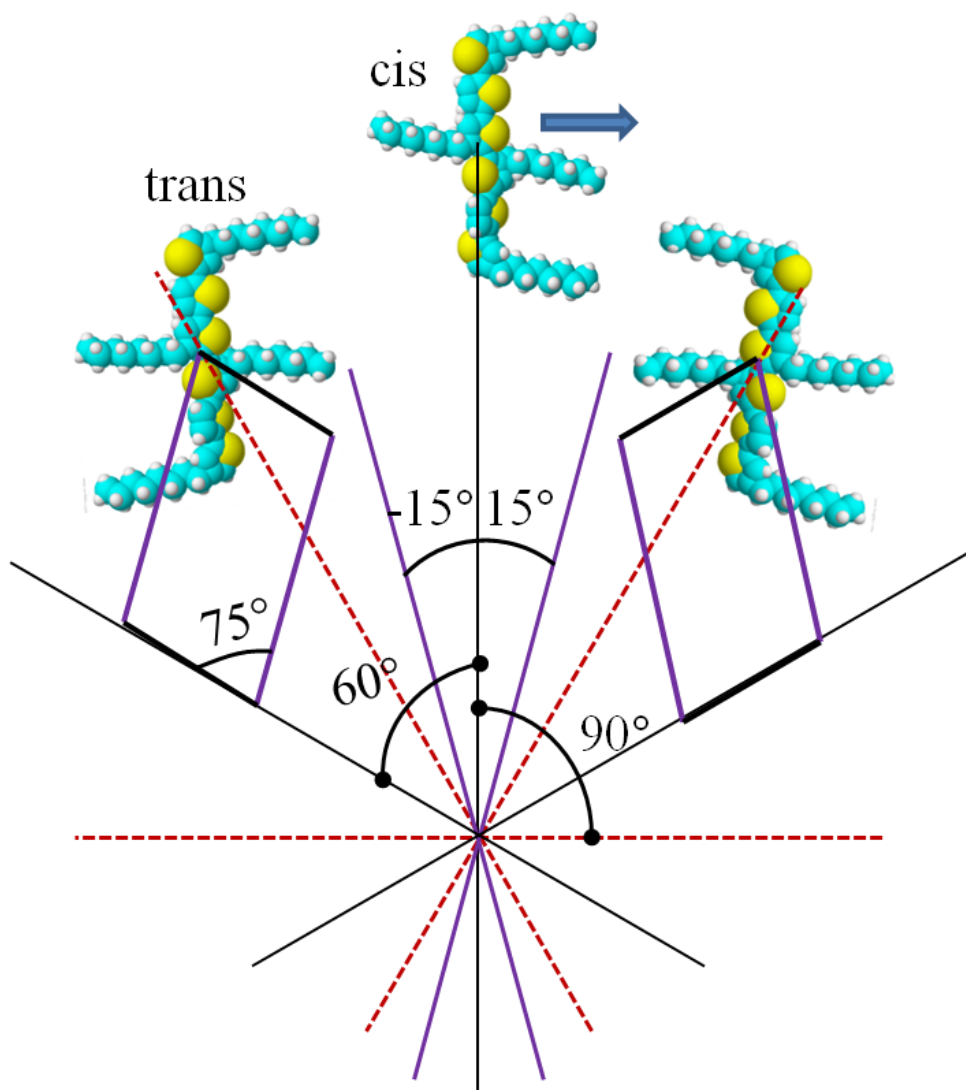
Rysunek 4.2.1.10 Wysokorozdzielcze obrazy STM rzędów cząsteczek dimeru 4,4''-DOTT. Obszary zajmowane przez rdzenie (jaśniejsze pola) oznaczono białą strzałką, natomiast miejsca występowania podstawników alkilowych (ciemniejsze pętli) oznaczono czarną strzałką: a) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +0,8 \text{ V}$, $I_r = 0,25 \text{ nA}$), b) $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +1,07 \text{ V}$, $I_r = 0,3 \text{ nA}$), c) model geometrii adsorpcji i zazębiania łańcuchów alkilowych dimeru w monowarstwie.

Wartym omówienia zagadnieniem jest zaobserwowana korelacja odchylen kierunków orientacji domen cząsteczek o przeciwnych formach enancjomerycznych ($\pm 15^\circ$) i kąta pomiędzy osiami komórki elementarnej ($\alpha = 74^\circ$). Uwzględniając błąd pomiaru ($\pm 2^\circ$), kąt komórki elementarnej równy jest zatem sumie kątów pomiędzy osiami krystalograficznymi podłoża (60°) oraz odchylenia orientacji domeny indukowanej od jednej z najbliższej orientacji z grupy głównej (15°). Analogiczna jakościowo relacja, jak zostanie potwierdzone w następnym podrozdziale, jest również słuszna dla dłuższego oligomeru (trimeru). Jest to więc zależność natury ogólnej,

charakterystyczna dla krótkich oligomerów tego związku. Relacja ta ma istotne znaczenie z punktu widzenia korelacji preferowanych kierunków adsorpcji i tworzenia struktury warstwy półprzewodnika oraz osi krystalograficznych podłoża. Aby szczegółowiej przedstawić tę zależność, musimy najpierw przyjąć założenia dotyczące orientacji i geometrii adsorpcji dimeru w drugiej, symetrycznej konformacji cis. W przypadku tej konformacji geometria adsorpcji dimeru opiera się w większym stopniu na wynikach eksperymentalnych dotyczących dłuższego trimeru. Sytuacja ta spowodowana jest dużo większą trudnością w uzyskaniu dokładnych obrazów w rozdzielczości cząsteczkowej powierzchni takich domen dimeru ze względu na dużo mniejsze prawdopodobieństwo ich obecności na powierzchni grafitu (nawet przy udziale separacji konformacyjnej dimery w konformacji cis tworzą niewielkie i mało stabilne wyspy adsorbentu). Z punktu widzenia dotychczasowej dyskusji jest zasadnym stwierdzenie, iż analit w konformacji cis adsorbuje się symetrycznie względem dwóch enancjomerycznych konformacji trans (rys. 4.2.1.11). Cząsteczki w tym przypadku zorientowane są prostopadle do jednej z osi krystalograficznych powierzchni podłoża grafitowego. Taka orientacja została eksperymentalnie potwierdzona dla omawianego w dysertacji związku w przypadku dłuższego oligomeru trimeru 4,4''-DOTT, którego oligomery cis generują stabilniejsze struktury (opis w następnym podrozdziale). W konsekwencji tej orientacji kierunki domen oligomerów w konformacji cis (3 kierunki podstawowe) są skorelowane z kierunkami krystalograficznymi grafitu. Przypomnijmy, że zaobserwowana zależność kątowa wskazuje, iż kąt komórki elementarnej warstwy dimeru w konformacji trans jest sumą kątów pomiędzy osiami krystalograficznymi podłoża (60°) oraz odchylenia najbliższych orientacji domen dimerów w konformacji cis i trans (15°). W konsekwencji dochodzimy więc do wniosku, iż orientacje domen cząsteczek w obu konformacjach trans (kierunki indukowane) są również skorelowane z podłożem w taki sposób, że krótsze osie komórek elementarnych są prostopadle do odpowiedniej osi grafitu (schemat przedstawiony na rys. 4.2.1.11).

W aspekcie prowadzonych badań, ciekawym czynnikiem mającym istotny wpływ na formę tworzonych struktur nadcząsteczkowych, jest ilość adsorbentu przypadająca na jednostkę powierzchni podłoża. Zwiększenie stężenia roztworu nanoszonych cząsteczek powoduje w pierwszej kolejności wzrost stopnia pokrycia adsorbentem

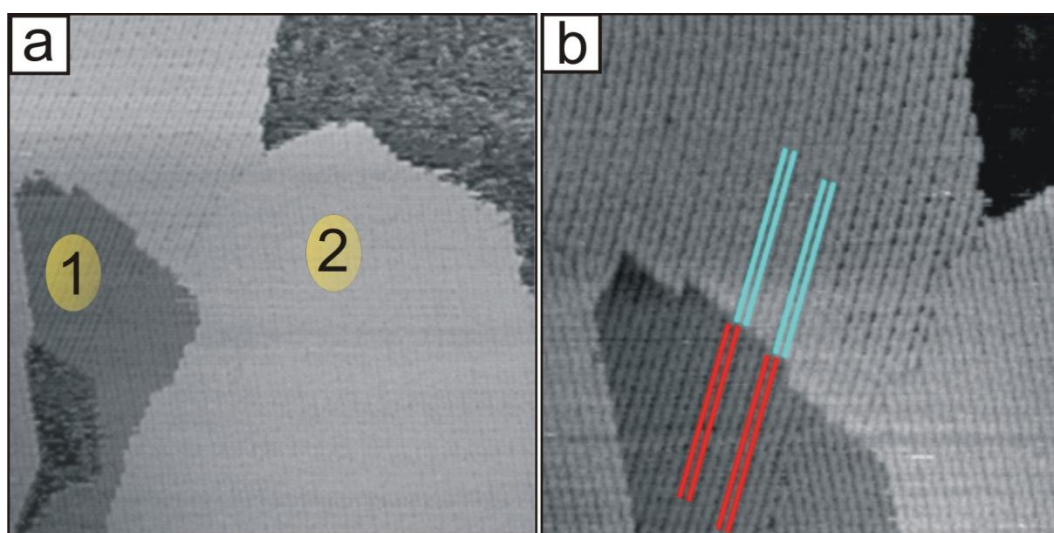
podłoża grafitu, obserwowany jako zwiększanie powierzchni tworzonych wysp, a następnie prowadzi do wielowarstwowego ich przyrostu.



Rysunek 4.2.1.11 Główne – prostopadłe do orientacji osi symetrii grafitu i indukowane ($\pm 15^\circ$) kierunki organizacji izomeru cis i trans dimeru 4,4''-DOTT. Czerwoną przerywaną linią zaznaczono trójkrotną oś symetrii HOPG. Czarnymi liniami oznaczono kierunki normalne.

Z punktu widzenia badań STM, obserwacja wielowarstw w większości przypadków, choć możliwa, jest znacznie utrudniona w wyniku: (1) słabszej stabilności cząsteczek w wyższych warstwach podczas skanowania, (2) pogorszenia rozdzielczości obrazu następującego w konsekwencji zmniejszenia prądu tunelowania i jednocześnie zwiększenia rozmycia sygnału. Druga przyczyna spowodowana jest faktem zaburzenia wartości prądu tunelowego w konsekwencji tunelowania elektronów przez kilka warstw adsorbentu. W przypadku badanego dimeru udało nam się uzyskać zdjęcia powierzchni

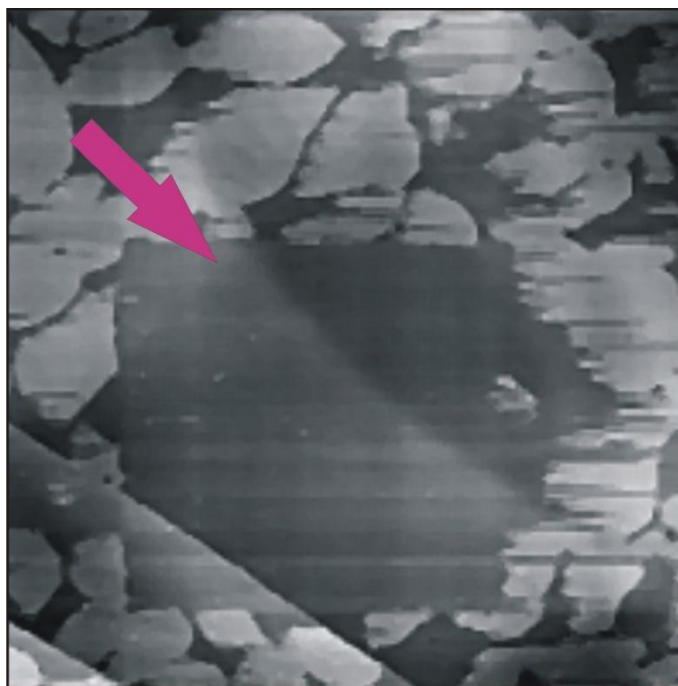
uporządkowanej biwarstwy (rys. 4.2.1.12). Na zdjęciach widzimy, iż cząsteczki dimeru, przy spełnieniu odpowiednich warunków nanoszenia, wykazują tendencję do formowania uporządkowanych wielowarstw. Cząsteczki drugiej warstwy organizują się analogicznie jak w monowarstwie, tworząc rzędy cząsteczek zorientowanych w tym samym kierunku. Istotną obserwacją jest określenie relatywnego położenia cząsteczek w sąsiednich warstwach – rzędy drugiej warstwy zlokalizowane są w przerwie pomiędzy rzędami pierwszej warstwy (rys. 4.2.1.12b). Takie samorzutne ułożenie materiału musi mieć uzasadnienie energetyczne i wskazuje, że energia dimeru w drugiej warstwie jest najniższa, kiedy cząsteczka jest adsorbowana pomiędzy cząsteczkami warstwy pierwszej.



Rysunek 4.2.1.12 Epitaksjalny przyrost adwarstwy cząsteczek dimeru 4,4''-DOTT: a) $122 \times 122 \text{ nm}^2$, b) $77 \times 77 \text{ nm}^2$, parametry skanowania: $V_{bias} = +0,96 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$. Kolorowymi liniami zaznaczono wybrane pary rzędów cząsteczek adsorbatu w dolnej i górnej warstwie.

W końcowej części omówione zostanie zagadnienie stabilności warstw oligomerów i ewentualny wpływ samego skanowania (pomiaru) na reorganizację warstwy. Jest to bardzo ważny aspekt każdych badań STM, w szczególności kiedy prowadzone są one w temperaturze pokojowej (w warunkach występowania ruchów termicznych atomów podłoża, jak i samych cząsteczek adsorbatu). Oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie badanych oligomerów, podobnie jak oddziaływania cząsteczek adsorbatu z podłożem grafitu, są słabymi oddziaływaniami elektrostatycznymi van der Waalsa. Wytwarzane w trakcie skanowania lokalne pole elektrostatyczne o wysokim natężeniu (różnica potencjałów ok. 1V i skrajnie mała odległość pomiędzy sondą mikroskopu i badaną powierzchnią rzędu ułamka nm)

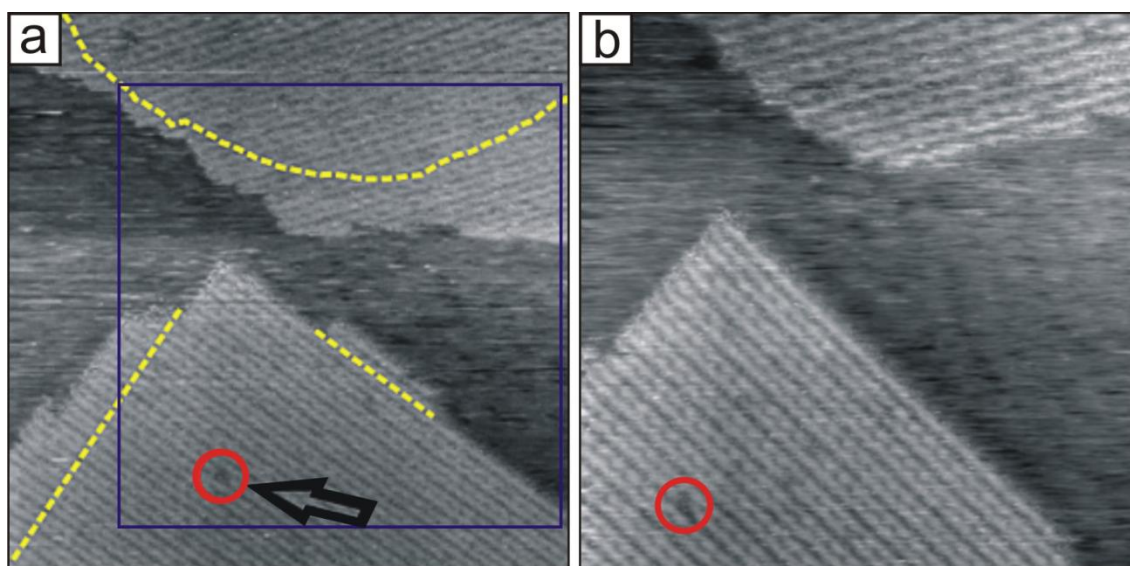
może istotnie zaburzać rozkład oddziaływań w warstwie i w konsekwencji powodować przemieszczanie cząsteczek. Drastyczny przykład pokazuje przedstawione zdjęcie (rys. 4.2.1.13) uzyskane w wyniku dwuetapowego skanowania fragmentu monowarstwy dimeru. W pierwszym etapie obrazowania mniejszy obszar widoczny w centralnej części zdjęcia poddano skanowaniu w warunkach dużego prądu tunelowego, co odpowiada małej odległości sondy od powierzchni. W kolejnym kroku, po powrocie do optymalnych parametrów skanowania, wykonano obrazowanie większego obszaru w celu pokazania zmian wywołanych pierwszym etapem eksperymentu. Pomimo potwierdzonej wysokiej stabilności uporządkowanej monowarstwy przy optymalnych warunkach skanowania, proces „twardego” skanowania w warunkach zwiększonego prądu tunelowego wykonanego w pierwszym etapie eksperymentu, ewidentnie spowodował przechwycenie i przemieszczenie wszystkich cząsteczek dimeru poza obszar, w którym przemieszczała się sonda mikroskopu.



Rysunek 4.2.1.13 Ekstrakcja fragmentu warstwy molekularnej w efekcie zamierzonego „twardego” skanowania w warunkach wysokiego prądu tunelowania. Rozmiary obrazowanych fragmentów warstwy i parametry skanowania: całe zdjęcie: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $V_{bias} = +0,96\text{V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$, wycięte okno $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $V_{bias} = +0,05\text{V}$, $I_t = 3 \text{ nA}$.

Należy zdawać sobie sprawę, iż nawet w przypadku zastosowania optymalnych parametrów skanowania, możemy nie ustrzec się przemieszczania cząsteczek, w szczególności tych które są słabiej związane ze stabilną, uporządkowaną wyspą adsorbentu. Przykład przedstawiony na rys. 4.2.1.14 pokazuje efekt sukcesywnej erozji

krawędzi wyspy dimeru, spowodowanej przemieszczaniem słabiej stabilizowanych cząsteczek z brzegu wyspy. Efekt ten osiągnięto na drodze wielokrotnie powtarzanego skanowania w temperaturze pokojowej wybranego, tego samego obszaru warstwy, przy zastosowaniu optymalnych parametrów obrazowania. Wyspa adsorbatu widoczna w dolnej części zdjęcia z rys. 4.2.1.14a, charakteryzuje się stabilnym lokalnym defektem punktowym (zaznaczonym strzałką i kółkiem). Defekt ten został wykorzystany jako marker pozycji dla wykazania opisywanej erozji krawędzi wysp. Zdjęcie b) zostało wykonane po kilkunastu cyklach skanowania. Linia przerywaną na zdjęciu a) zaznaczono finalny kształt krawędzi wysp adsorbatu uzyskany po wielokrotnym skanowaniu.

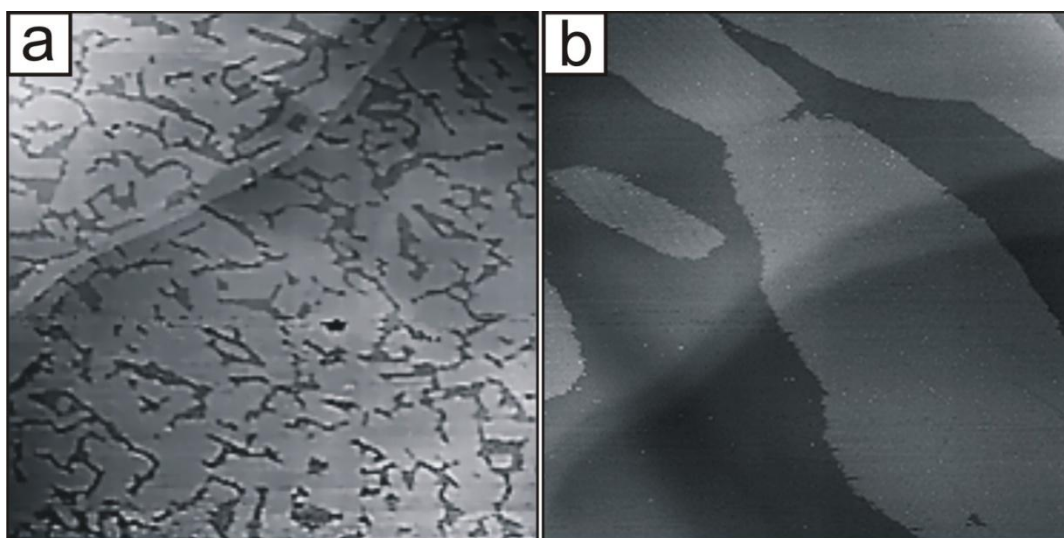


Rysunek 4.2.1.14 Stopniowa erozja krawędzi wysp adsorbatu w efekcie odrywania słabiej stabilizowanych „brzegowych” cząsteczek dimeru. Obserwacja przy optymalnych warunkach skanowania: a) stan początkowy, $76 \times 76 \text{ nm}^2$, żółtą linią zaznaczono zniwelowane fragmenty wyspy, b) efekt końcowy, $61 \times 61 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +0,96 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Przedstawione przykłady dobitnie potwierdzają, iż organizacja struktury monowarstwy badanego oligomeru jest wytwarzana na skutek słabych oddziaływań, w tym przypadku czysto fizycznych. Wysoka podatność warstwy na destrukcyjny charakter skanowania, powoduje że obrazowanie STM, w szczególności prowadzone w temperaturze pokojowej, nie jest trywialne i wymaga etapu optymalizacji jego warunków. Prezentowane w dysertacji wyniki dotyczą wybranych, reprezentatywnych struktur monowarstw lub dużych wysp oligomerów, w obrębie których cząsteczki są silniej stabilizowane, a zatem mniej podatne na destrukcyjny wpływ skanującej sondy, niż ma to miejsce na krawędziach skupisk adsorbatu.

Trimer (9 pierścieni tiofenu, 6 podstawników alkilowych)

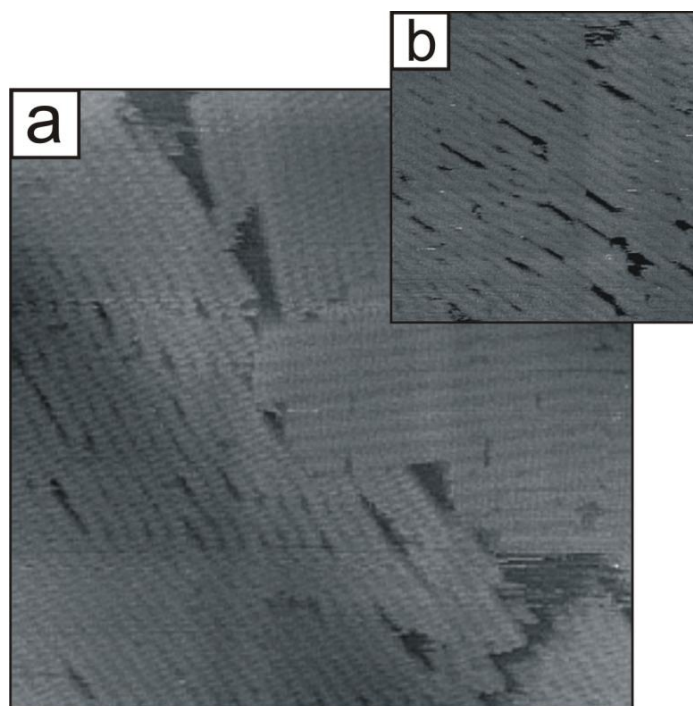
Zgodnie z przyjętym planem badań, w następnej kolejności analizowano właściwości warstw „cięższej” frakcji cząsteczek trimeru. Proces przygotowania warstw był identyczny z opisanym wcześniej dla cząsteczek dimeru. Rys. 4.2.1.15 przedstawia zdjęcia większej powierzchni pokazujące efekt tworzenia wysp uporządkowanych cząsteczek trimeru na podłożu HOPG.



Rysunek 4.2.1.15 Wydłużenie wysp trimeru 4,4''-DOTT na powierzchni HOPG jako efekt ich kierunkowego wzrostu: a) $755 \times 755 \text{ nm}^2$, b) $322 \times 322 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,12 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

W przeciwieństwie do frakcji dimeru, obserwowane wyspy monowarstw cięższego oligomeru charakteryzują się bardziej wydłużonym kształtem, co zweryfikowano wielokrotnie powtarzaną analizą statystyczną na większych powierzchniach. Zawsze, niezależnie od orientacji domeny, wydłużenie to występuje w charakterystycznym kierunku, zgodnym z orientacją rzędów molekularnych – uzasadnienie poniżej. Zaobserwowany efekt sugeruje, iż w przypadku trimeru wzrost struktur nadcząsteczkowych posiada charakter anizotropowy. Więcej informacji otrzymamy analizując kształt i preferowane umiejscowienie defektów w wyspie uporządkowanych cząsteczek. W zależności od warunków preparatyki warstwy większa lub mniejsza część wysp trimeru charakteryzuje się znaczną liczbą defektów (rys. 4.2.1.16), widocznych w postaci czarnych, ewidentnie wydłużonych obszarów. W przeważającej części defekty te mają kształt liniowy i zlokalizowane są pomiędzy rzędami uporządkowanych cząsteczek. Obserwacja ta potwierdza anizotropowy

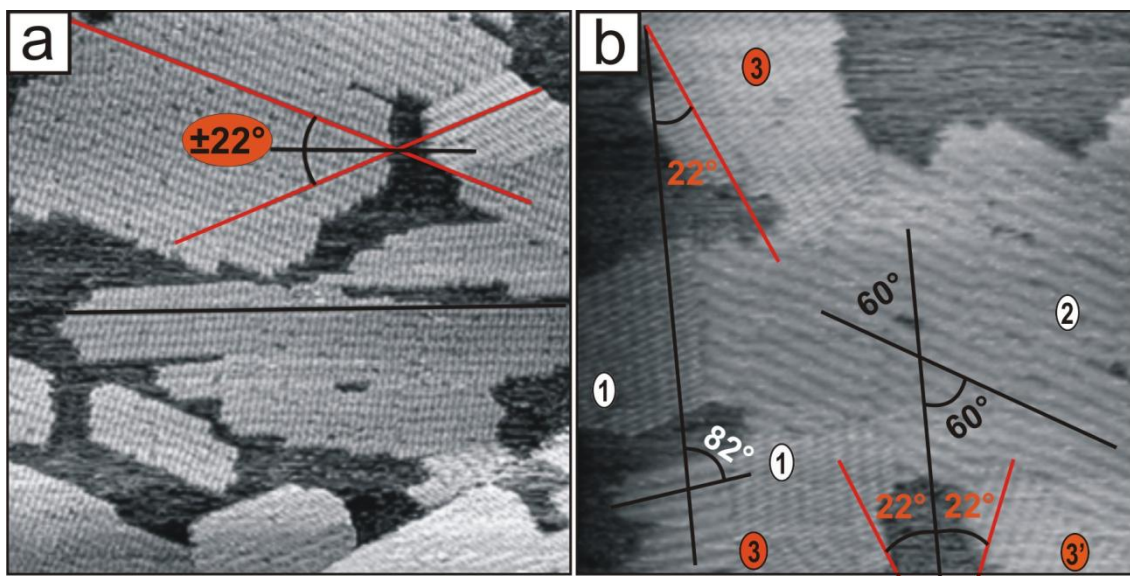
charakter oddziaływań nadcząsteczkowych trimeru i świadczy, iż są one silniejsze wzdłuż tworzonych rzędów cząsteczek (jasne pasma na zdjęciach) niż w kierunku prostopadłym do nich. Wakanse redukują sztywność struktury warstwy w kierunku równoległym do orientacji rdzeni, co w konsekwencji prowadzi do wyginania rzędów molekularnych w kierunku zbieżnym z orientacją podłużnej osi symetrii cząsteczek. Wydaje się zatem uzasadnionym stwierdzenie, iż przyczyną generacji podłużnych wysp jest anizotropia występująca w oddziaływaniach nadcząsteczkowych trimeru, która jest efektem przeważającym nad anizotropią dyfuzji powierzchniowej.



Rysunek 4.2.1.16 Charakterystyczne, wydłużone w kierunku propagacji rzędów molekularnych wakanse w warstwie trimeru 4,4'-DOTT: a) 166×166 nm², b) 92×92 nm². Parametry skanowania: $V_{bias}= +1,1V$, $I_t=0,3$ nA.

Analiza orientacji domen rotacyjnych wskazuje na jakościowo identyczną sytuację do obserwowanej dla frakcji krótszego dimeru. Wielokrotnie powtarzane obserwacje dla licznych układów domen umożliwiły wyodrębnienie 9 charakterystycznych orientacji (3 kierunków podstawowych wykazujących 3-krotną oś symetrii, oraz 6 kierunków indukowanych). Istotnym parametrem ilościowo różniącym organizację cząsteczek trimeru względem dimeru jest inny kąt nachylenia kierunków indukowanych. W przypadku dłuższego trimeru jest on większy i wynosi $\pm 22^\circ$ (rys. 4.2.1.17). Podsumowując możemy więc stwierdzić, iż trimer podobnie jak dimer występuje na powierzchni grafitu w trzech różnych konformacjach: jednej symetrycznej cis i dwóch asymetrycznych (enancjomorficznych) trans. Cząsteczki w konformacji cis

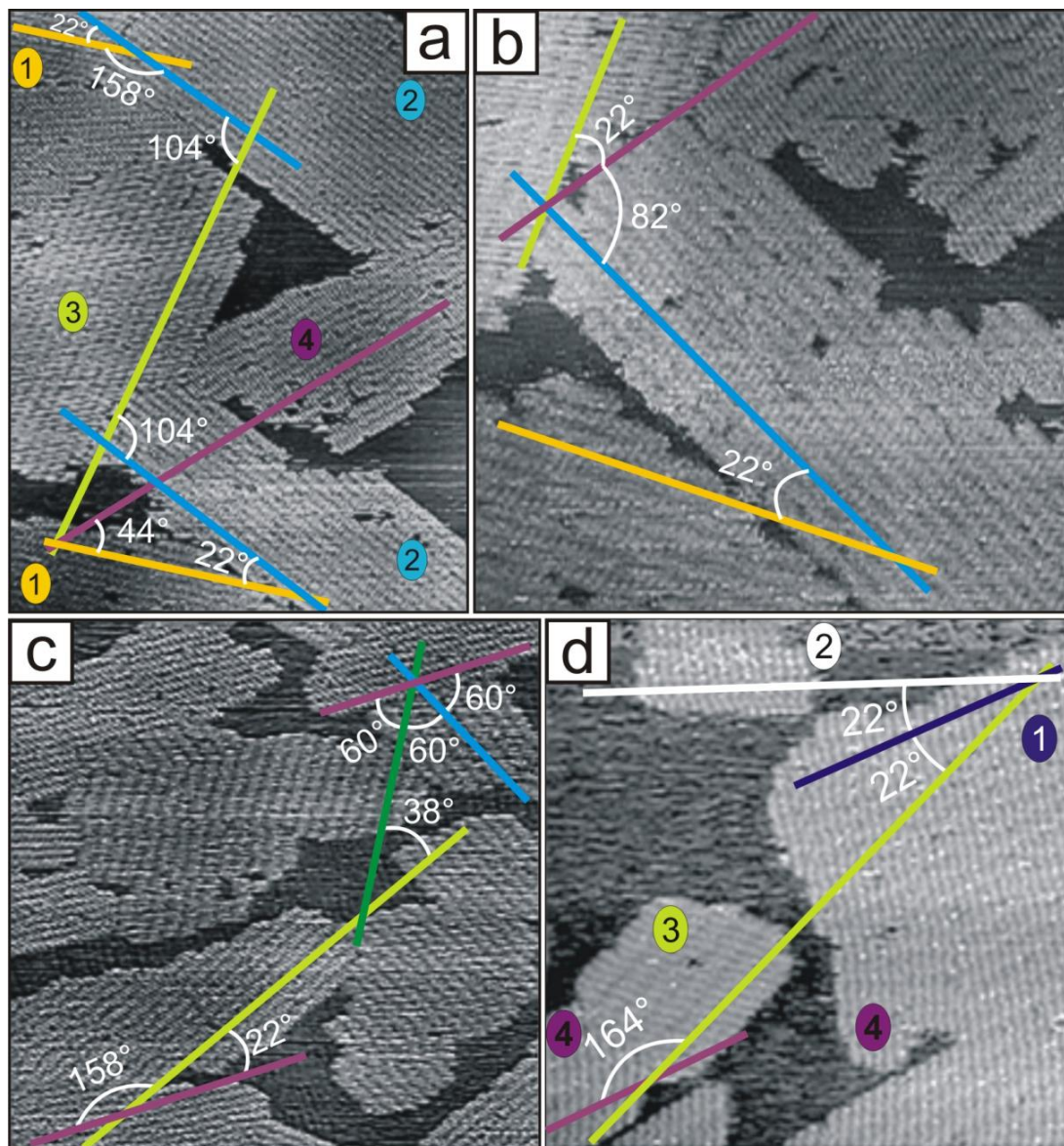
organizują się w domeny zorientowane wzdłuż 3 kierunków podstawowych wykazujących 3-krotną oś symetrii, skorelowanych z kierunkami wyznaczanymi przez geometrię HOPG, natomiast w dwóch formach trans w domeny zorientowane w dwóch kierunkach obróconych względem każdego z 3 kierunków podstawowych o wspomniany kąt $\pm 22^\circ$.



Rysunek 4.2.1.17 Główne (czarne linie) i indukowane – odchylone o kąt $\pm 22^\circ$ (czerwone linie) kierunki epitaksjalnego wzrostu rzędów trimeru 4,4'-DOTT na powierzchni HOPG. Rozmiar zdjęć: $123 \times 123 \text{ nm}^2$, parametry skanowania: a) $V_{bias} = +1,04 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$, b) $V_{bias} = +1,12 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

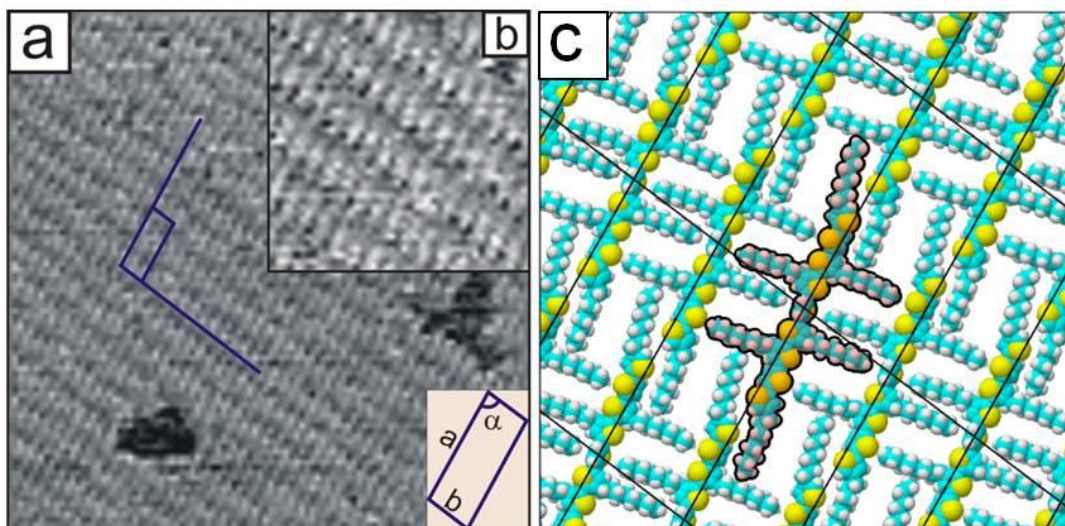
W konsekwencji obserwacja mikroskopowa dużych obszarów wskazuje na współistnienie domen o różnych orientacjach, ale w każdym przypadku wzajemnie obróconych o kąt będący kombinacją kątów: odchyleniowego 22° i bazowego 60° . Przykłady pokazano na serii zestawionych zdjęć na rys.4.2.1.17-18 (zaznaczono kąty: $38^\circ = 60^\circ - 22^\circ$; $82^\circ = 60^\circ + 22^\circ$; $104^\circ = 60^\circ + 22^\circ + 22^\circ$; $158^\circ = 180^\circ - 22^\circ$; $164^\circ = 60^\circ + 60^\circ + 22^\circ + 22^\circ$). Zwróćmy uwagę na częste występowanie różnic pomiędzy orientacjami domen: 22° oraz tych z wymienionych kątów, w których składzie występuje jednokrotnie kąt odchyleniowy 22° (tzn. 38° , 82° , 158°). Grupa tych kątów odpowiada różnicom orientacji domen cząsteczek o konformacjach trans i cis. Częste występowanie tych współistniejących wielkości świadczy o zbliżonym prawdopodobieństwie formowania domen uporządkowanych cząsteczek trimeru o tych różnych konformacjach. Zachowanie trimeru na powierzchni grafitu jest zatem odmienne od krótszego dimeru, dla którego zaobserwowano opisaną w pracy silną preferencję organizacji nadcząsteczkowej w konformacji trans. Wydłużenie rdzenia oligomeru o jeden mer (z dimeru na trimer) i towarzyszące temu zwiększenie

liczby podstawników alkilowych w pozycji wewnętrznej (z dwóch na cztery), powoduje zatem dobrze obserwowane zwiększenie udziału konformacji cis w organizacji nadcząsteczkowej tego oligomeru.



Rysunek 4.2.1.18 Domeny rotacyjne trimeru 4,4''-DOTT na powierzchni HOPG, rozmiary zdjęć: a) $122 \times 107 \text{ nm}^2$, b) $92 \times 92 \text{ nm}^2$, c) $123 \times 123 \text{ nm}^2$, d) $77 \times 77 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I = 0,3 \text{ nA}$.

Obserwacje mikroskopowe monowarstwy trimeru prowadzone w rozdzielczości cząsteczkowej dostarczyły informacji o parametrach jej struktury krystalicznej oraz umożliwiły zaproponowanie modelu rozmieszczenia cząsteczek w komórce elementarnej. Wyniki dotyczące warstwy uporządkowanego trimeru w konformacji trans przedstawiono na rys. 4.2.1.19.

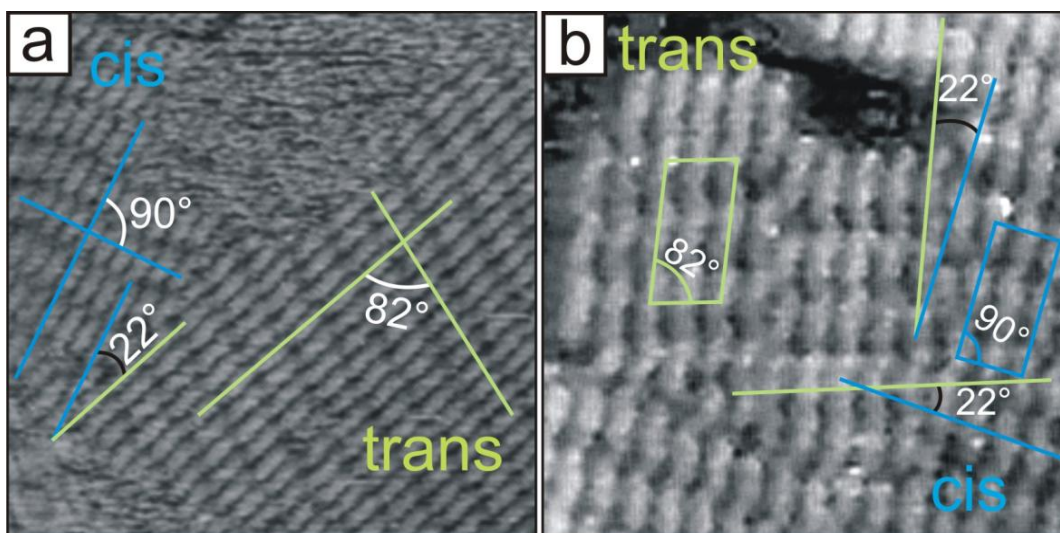


Rysunek 4.2.1.19 Warstwa monomolekularna trimeru 4,4''-DOTT: a) 63×63 nm², b) 16×16 nm², c) model geometrii adsorpcji cząsteczek w warstwie. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,05V$, $I_t = 0,3$ nA.

Podobnie jak w przypadku dimeru, obrazy STM ukazujące lokalizację cząsteczek trimeru zdominowane są przez układ jasnych, równoległych pasm. Każde z nich należy wiązać z obszarami warstwy o zwiększonym prądzie tunelujących elektronów. Dobrze widoczna wewnętrzna struktura pasm – układ równoległych eliptycznych jasnych plamek odpowiada usytuowaniu uporządkowanych rdzeni badanych cząsteczek. Wymiary komórki elementarnej wyznaczone z obrazów mikroskopowych wynoszą odpowiednio: $\mathbf{a} = 3,50 \pm 0,05$ nm, $\mathbf{b} = 1,44 \pm 0,05$ nm, $\alpha = 82 \pm 2^\circ$. Interesującym jest porównanie tych wartości z odpowiednimi wymiarami otrzymanymi dla komórki elementarnej krótszego dimeru o tej samej konformacji. Wartość parametru \mathbf{a} wzrosła o 1,17 nm (z 2,33 nm dla cząsteczek dimeru do 3,5 nm odpowiednio dla cząsteczek trimeru). Wielkość ta jest zbieżna z długością rdzenia pojedynczego meru (~1,2 nm). Wzrost wielkości komórki elementarnej w tym kierunku nie budzi więc żadnych zastrzeżeń i wynika wprost ze zwiększenia długości cząsteczki trimeru względem dimeru. Obserwacja ta sugeruje zarazem, iż oligomery w tej organizacji nadcząsteczkowej ustawione są w taki sposób, że oś podłużna rdzenia oligomeru jest dokładnie lub prawie równoległa do kierunku ustawienia dłuższego boku komórki elementarnej. W przypadku drugiego z boków należy zauważyć niezmiennność wartości parametru \mathbf{b} (w przypadku zarówno dimeru jak i trimeru długość ta wynosi 1,44 nm). Jest zasadnym przypuszczenie, iż odległość ta może nieznacznie maleć wraz z wydłużeniem oligomeru z powodu efektywnie: (1) silniejszego oddziaływania rdzeni dłuższych oligomerów (w wyniku większej ilości pierścieni tiofenu wchodzących w skład rdzenia) oraz (2) silniejszego wzajemnego oddziaływania wewnętrznych

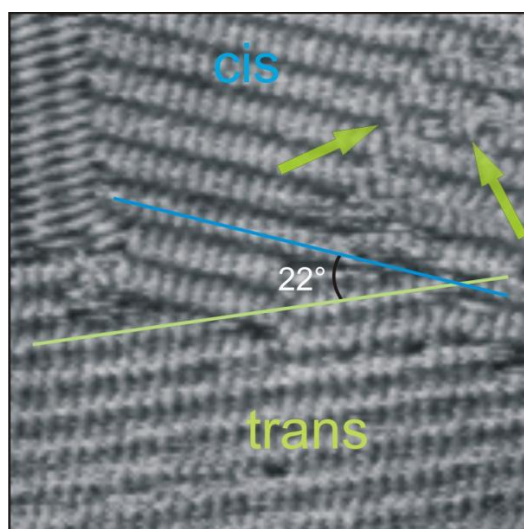
podstawników alkilowych sąsiednich cząsteczek w kierunku poprzecznym do podłużnej osi cząsteczki (w wyniku ich dwukrotnie większej liczby w dłuższym trimerze niż w dimerze). Niezmiennosc tej odległości w przypadku obydwu frakcji świadczy zatem, że dla krótkich oligomerów tej pochodnej stopień zazębienia wewnętrznych łańcuchów alkilowych w kierunku prostopadłym do osi podłużnej makrocząsteczki jest maksymalny i ustalony już na poziomie dimeru. Za powyższym wnioskiem przemawia również prosta analiza odpowiednich wymiarów. Szerokość oligomeru liczona prostopadle do osi podłużnej cząsteczki jako odległość pomiędzy końcami podstawników alkilowych położonych po przeciwnej stronie rdzenia, wynosi w przybliżeniu 2,5 nm. Zgodnie z przyjętym modelem (prezentowanym na schemacie rys. 4.2.1.19c) pełne zazębienie podstawników alkilowych sąsiednich cząsteczek w rzędzie powoduje efektywne zmniejszenie odległości pomiędzy rdzeniami względem pełnej szerokości cząsteczki o długość jednego podstawnika alkilowego. Warto zauważyć, iż wyznaczona ze zdjęć odległość między cząsteczkami w rzędzie (parametr b , 1,44 nm) jest mniejsza od szerokości oligomeru o około 1 nm. Wielkość ta dobrze odpowiada długości występującego w omawianym oligomerze łańcucha *n*-oktylowego, potwierdzając jego pełne lub bliskie pełnego zazębienie.

Dotychczas przedstawiona w tym podrozdziale dyskusja wyników dotyczy analizy organizacji i struktury warstw trimeru o konformacji *trans*. Jak wcześniej opisano, ten dłuższy oligomer wykazuje silniejszą od dimeru tendencję do uporządkowania tworzonego przez cząsteczki w konformacji *cis*. Powyższy fakt umożliwił dokładniejszą analizę struktury tak tworzonych domen. Rys. 4.2.1.20 przedstawia reprezentatywne zdjęcia uporządkowanych wysp trimeru przyjmujących konformację *cis* jak i *trans*. Cechą charakterystyczną domen izomerów *cis* jest prostopadle ustawienie cząsteczek względem kierunku widocznych rzędów i w konsekwencji prostokątna komórka elementarna tworzonej struktury (wyznaczony kąt α pomiędzy bokami komórki wynosi w tym przypadku $90^\circ \pm 2^\circ$). Przypomnijmy, iż dla izomeru *trans*, kąt ten jest znacznie mniejszy i wynosi $82^\circ \pm 2^\circ$. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż wyznaczone ze zdjęć STM długości odpowiednich boków komórek elementarnych odpowiadających cząsteczkom w konformacjach *cis* i *trans* są jednakowe, a jedyna różnica dotyczy omawianego kąta α pomiędzy osiami krystalograficznymi. Cząsteczki trimeru w konformacji *cis* ustawione są zatem wzajemnie równoległe i tworzą rzędy zorientowane prostopadle do ich osi podłużnej.



Rysunek 4.2.1.20 Zależności kątowe orientacji podłużnej osi symetrii cząsteczki i kierunku propagacji rzędu molekularnego dla domen cząsteczek trimeru o konformacji cis i trans: a) $36 \times 36 \text{ nm}^2$, b) $24 \times 24 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$. Przykład samorzutnej segregacji adsorbentu do konformacyjnie czystych domen.

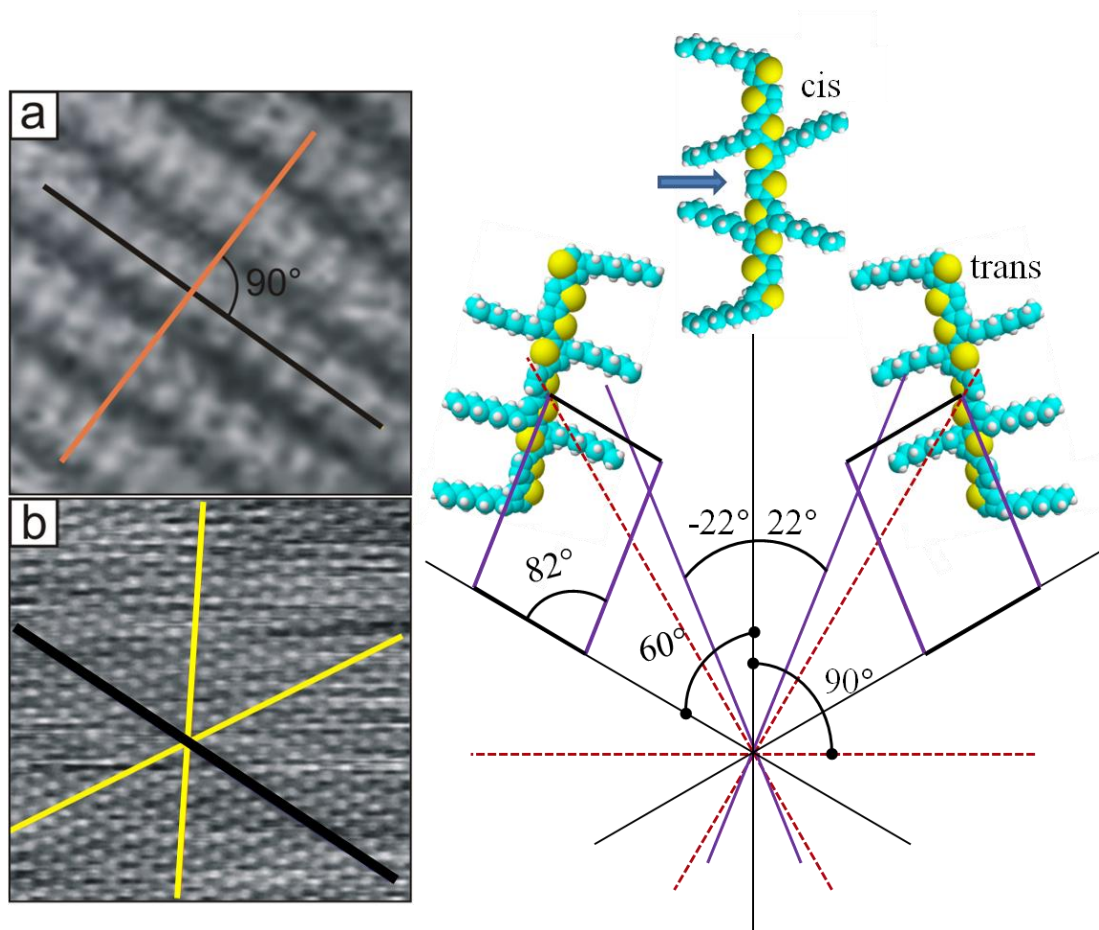
Ważną cechą tak tworzonych domen jest fakt, iż charakteryzują się one dużo większą liczbą defektów niż ma to miejsce w przypadku konformacji trans. Często obserwowana jest lokalna zmiana kierunku rzędu cząsteczek, którą można tłumaczyć wbudowywaniem się do takiej domeny cząsteczki trimeru o odmiennej konformacji trans (np. miejsca oznaczone zielonymi strzałkami, rys. 4.2.1.21)



Rysunek 4.2.1.21 Czyste konformacyjnie domeny cząsteczek trimeru (cis, $\alpha = 90^\circ$ i trans, $\alpha = 82^\circ$), $48 \times 48 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$. Lokalne zaburzenie organizacji fragmentu warstwy konformerów cis na skutek wbudowania kilku cząsteczek o konformacji trans (strzałki).

Innym, również obserwowanym zaburzeniem uporządkowania, jest lokalnie występujące zwiększenie odstępu między rzędami świadczące o dużo słabszym oddziaływaniu nadcząsteczkowym w kierunku prostopadłym niż równoległym

do osi tworzonych rzędów (rys. 4.2.1.16). Powyższe obserwacje świadczą, iż uporządkowanie w domenach trimerów o konformacji cis jest dużo mniej stabilne od tworzonych przez cząsteczki o konformacji trans.



Rysunek 4.2.1.22 Prostopadła orientacja cząsteczek trimeru 4,4'-DOTT o konformacji cis względem jednej z osi symetrii HOPG, a) rzędy adsorbatu, b) powierzchnia grafitu. Rozmiar zdjęć i parametry skanowania: a) $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$, b) $6 \times 6 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +0,05 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Obserwacje w rozdzielczości nanometrycznej umożliwiły przeprowadzenie eksperymentu mającego na celu określenie wzajemnej relacji orientacji cząsteczek trimeru i tworzonych przez nie rzędów względem osi krystalograficznych podłoża grafitu. Przedstawiony przykład (rys. 4.2.1.22) dotyczy orientacji cząsteczek trimeru w konformacji cis (zdjęcie (a)). Po obrazowaniu wybranej domeny i odpowiedniej zmianie parametrów skanowania, przeprowadzono „twardsze” skanowanie niepokrytej powierzchni podłoża grafitowego (zdjęcie (b)) w bliskim sąsiedztwie domeny w celu wyznaczenia osi krystalograficznych podłoża. Wyniki ewidentnie wskazują, iż cząsteczki trimeru w konformacji cis ustawione są prostopadle do jednej z osi krystalograficznych HOPG. Opisywana obserwacja orientacji trimeru została również zaproponowana powyżej dla cząsteczek dimeru (schemat z rys. 4.2.1.11).

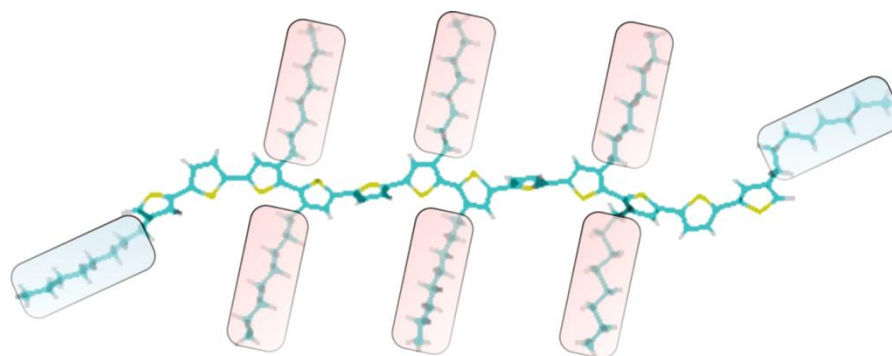
Cząsteczki obu frakcji oligomeru o konformacji cis ustawiają się prostopadle do osi krystalograficznych podłoża tworząc domeny o podstawowych kierunkach wzajemnej orientacji 0° , 60° oraz 120° . Cząsteczki o konformacji trans tworzą natomiast domeny zorientowane wzdłuż 6 indukowanych kierunków, lustrzanie odbitych względem 3 kierunków bazowych. Odchylenie kierunków indukowanych względem orientacji bazowej dla cząsteczek dimeru i trimeru wynosi odpowiednio $\pm 15^\circ$ i $\pm 22^\circ$.

W końcowej części omawiania organizacji i struktur tworzonych przez cząsteczki trimeru należy zastanowić się nad przyczyną anizotropii obserwowanej w wielu aspektach, np.: kształtu wysp, miejsc występowania i kształtu defektów. Kierunkowość procesu samoorganizacji jest charakterystyczna dla cząsteczek trimeru i zasadniczo różni je od izotropowej organizacji krótszych dimerów. Dotychczasowo opisane rezultaty odnoszące się do krótkich oligomerów pochodnej 4,4''-DOTT ewidentnie wskazują, iż proces porządkowania cząsteczek w warstwie jest w dominującym stopniu powodowany wzajemnym oddziaływaniem i ząbieniem się podstawników alkilowych. Należy zauważyć, iż łańcuchy oktylowe są na tyle długie, że zachowują się niezależnie w oligomerze i stanowią giętkie elementy cząsteczki mające zdolność do swobodnego dostosowywania swojej orientacji w uzasadnionym energetycznie kierunku. Przedstawione badania wskazują, iż podstawniki w oligomerze dzielą się na dwie grupy, w zależności od kierunku orientacji i ząbienia się w warstwie. Łańcuchy w pozycjach terminalnych przyjmują orientację zbliżoną do osi podłużnej cząsteczki, natomiast podstawniki wewnętrzne ustawiane są w kierunku blisko prostopadłym. Jest to dobrze widoczne w proponowanych schematach geometrii adsorpcji cząsteczek w warstwie dla dimeru (rys. 4.2.1.10) i dla trimeru (rys. 4.2.1.19). W konsekwencji łańcuchy z tych dwóch grup generują w uporządkowanej warstwie oddziaływania nadcząsteczkowe w dwóch prostopadłych kierunkach i są odpowiedzialne za ich siłę, a zatem i stabilność warstwy w tych kierunkach. Zwróćmy jednak uwagę, iż aczkolwiek schemat tych oddziaływań jest analogiczny dla obu oligomerów, to dysproporcja bocznych i końcowych podstawników alkilowych prowadzi do różnicy w oddziaływaniu między cząsteczkami dimeru i trimeru. Cząsteczki dimeru zawierają cztery podstawniki alkilowe, które dzielą się na tę samą liczbę podstawników terminalnych i wewnętrznych (po 2). Należy więc wnioskować, iż oddziaływanie nadcząsteczkowe w dwóch różnych kierunkach będzie jednakowe i proces samoorganizacji zdominowany przez

te oddziaływania będzie wykazywał właściwości izotropowe. Sytuacja ta będzie jednak zmieniać się z wydłużeniem oligomeru. Jest to konsekwencją zwiększania ilości podstawników usytuowanych tylko w pozycji wewnętrznej. Trimer posiada zatem dwa podstawniki terminalne, ale już 4 (czyli dwukrotnie więcej) podstawniki wewnętrzne. W konsekwencji większa liczba podstawników musi powodować zwiększoną siłę oddziaływania międzycząsteczkowego w odpowiednim kierunku. Organizacja dłuższego trimeru charakteryzuje się zatem obserwowaną anizotropią w wyniku silniejszego oddziaływania nadcząsteczkowego w kierunku prostopadłym do osi podłużnej cząsteczek w warstwie (np. rys. 4.2.1.16-19). Przyjmując to rozumowanie należy oczekiwać, iż efekt generowanej dysproporcji liczb wewnętrznych i końcowych łańcuchów alkilowych będzie powiększał się w miarę kolejnego, sukcesywnego wydłużania oligomerów, zwiększając również anizotropię w ich samoorganizacji.

Tetramer (12 pierścieni tiofenu, 8 podstawników alkilowych)

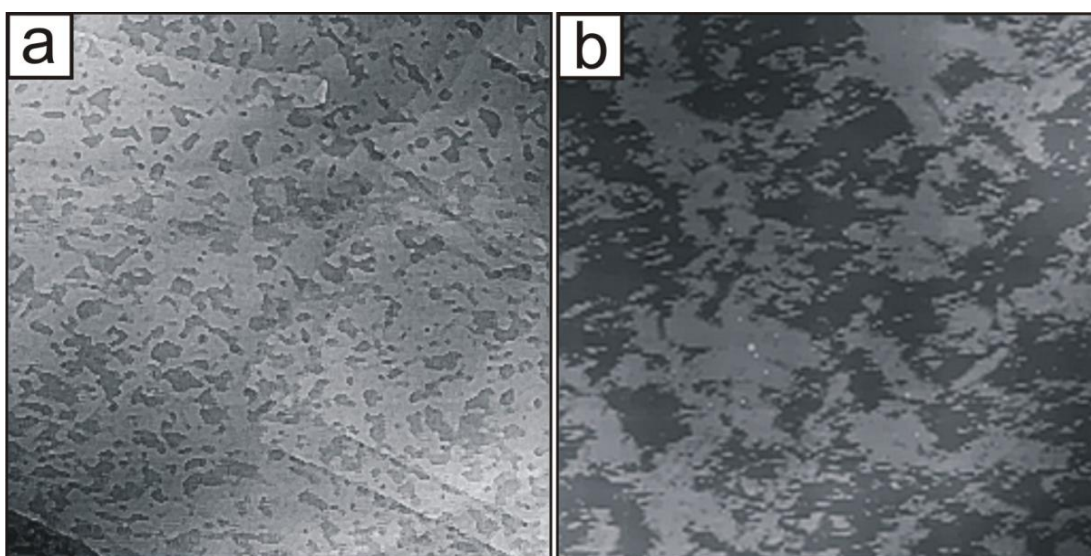
Kolejną, dłuższą frakcją oligomeru pochodnej 4,4''-DOTT, którą poddano badaniu STM stanowiły cząsteczki tetramery. Preparatykę monowarstw przeprowadzono analogicznie do procedur zastosowanych w przypadku krótszych cząsteczek. Tetramer zbudowany jest z 12 pierścieni tiofenu i 8 podstawników alkilowych, z czego 6 usytuowanych jest w pozycji wewnętrznej (rys. 4.2.1.23).



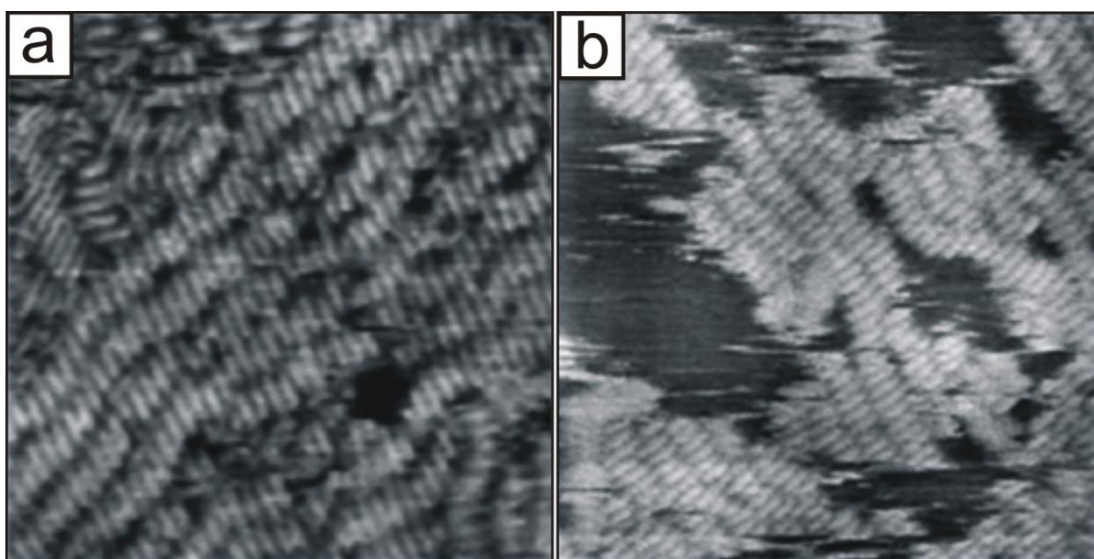
Rysunek 4.2.1.23 Struktura tetramery 4,4''-DOTT, izomer trans.

Już zgrubna analiza zdjęć większej powierzchni monowarstw tetramery wykazała, iż w przeciwieństwie do krótszych oligomerów kondensujących w formie zwartych, dwuwymiarowych wysp o charakterze krystalicznym, cząsteczki te tworzą struktury o znacznie słabszym uporządkowaniu i spójności (upakowaniu międzycząsteczkowym)

(rys. 4.2.1.24). Z kolei zdjęcia w rozdzielczości cząsteczkowej (rys. 4.2.1.25) dostarczyły szczegółowszych informacji i wykazały silną tendencję tych dłuższych oligomerów do formowania jedno-wymiarowych struktur – rzędów o szerokości pojedynczej cząsteczki. Niezależnie od stopnia pokrycia (w przedziale do pełnej monowarstwy) warstwa tetramerów jest zatem złożeniem przypadkowo zorientowanych małych domen zawierających pojedyncze lub kilka wzajemnie połączonych jednowymiarowych rzędów (kolumn) cząsteczek.



Rysunek 4.2.1.24 Monowarstwa tetrameru 4,4''-DOTT na HOPG przy: a) optymalnej i b) mniejszej ilości adsorbentu. Rozmiary zdjęć i warunki skanowania: a) $755 \times 755 \text{ nm}^2$, b) $255 \times 255 \text{ nm}^2$, ($V_{bias} = +1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$).



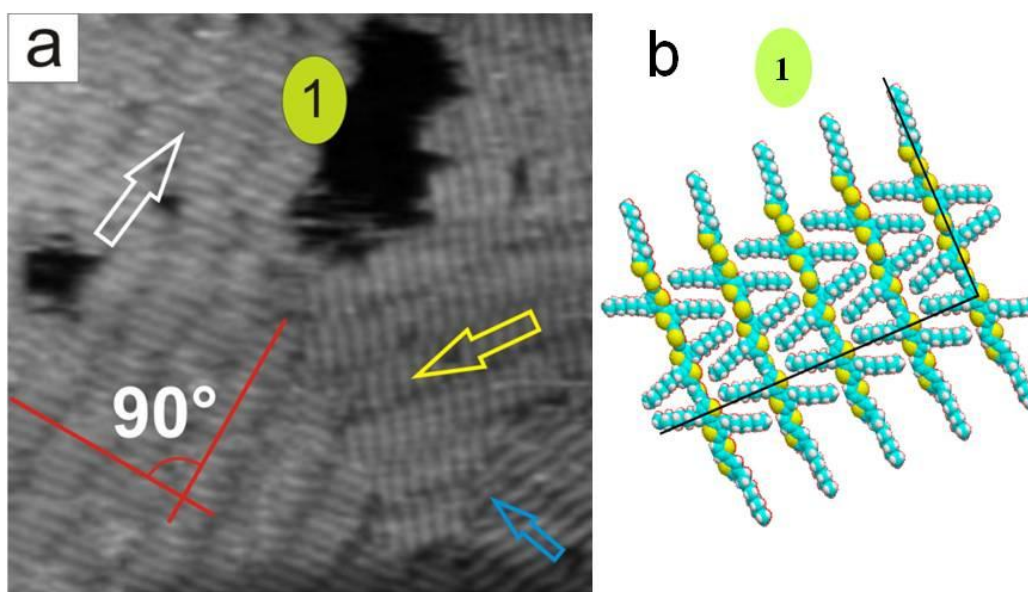
Rysunek 4.2.1.25 Anizotropowa struktura monowarstwy, tworzona przez kolumny tetrameru 4,4''-DOTT na HOPG. Obniżona względem krótszych oligomerów spójność warstwy z licznymi defektami powierzchniowymi. Rozmiary zdjęć i warunki skanowania: a) $60 \times 60 \text{ nm}^2$, b) $76 \times 76 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +1,0 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$).

W tym miejscu należy podkreślić, iż podobne, zbieżne zachowanie adsorbentu z silną tendencją cząsteczek do formowania jednowymiarowych kolumn zaobserwowała Mena-Osteritz oraz Azumi i wsp. [214, 231, 232] w przypadku samoorganizacji innej pochodnej tiofenu o wydłużonym kształcie – decytiofenu podstawionego grupami dodecyłowymi (przykładowe zdjęcie z opisem zamieszczono w części literaturowej rys. 1.4.2a-c), jak również dla serii oligomerów 3-heksylofenu (liczba merów 4-12) podstawionych grupą karboksylową w końcowym pierścieniu tiofenu w pozycji α [251]. Powstają zatem pytania o przyczyny spadku stopnia uporządkowania obserwowanego dla dłuższego oligomeru (tetrameru) z analizowanej przez nas serii oraz preferencji tych makrocząsteczek do porządkowania się w jednowymiarowe struktury? Istotną grupę przyczyn należy wiązać ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego (oczekiwaną wolniejszą dyfuzją powierzchniową) i bardziej złożoną strukturą dłuższych oligomerów. Podobnie jak w przypadku krótszych makrocząsteczek, również w przypadku dłuższych oligomerów, końcowe łańcuchy alkilowe mogą przyjmować trzy konformacje: cis i dwie trans. Różnica dotyczy jednak ustawienia alkilowych łańcuchów w pozycji bocznej. W przypadku wydłużenia oligomeru liczba tych podstawników wzrasta i w konsekwencji wzrasta liczba możliwych konformacji ich wzajemnych ustawień i trudności we wzajemnym dopasowaniu cząsteczek. Powyższy fakt może skutkować obserwowanym zmniejszeniem stopnia uporządkowania wraz ze wzrostem długości oligomeru. Z kolei, drugie obserwowane zjawisko – tendencja cząsteczek tetrameru do tworzenia jednowymiarowych struktur kolumnowych, jest konsekwencją pogłębiania się anizotropii w oddziaływaniach nadcząsteczkowych wraz z wydłużeniem oligomeru. Jak opisano w poprzednim rozdziale, zwiększenie długości oligomeru generuje zwiększenie liczby podstawników w pozycji bocznej przy zachowaniu stałej liczby podstawników krańcowych. Od cząsteczek trimeru liczba podstawników w pozycji bocznej jest większa od liczby podstawników krańcowych. W przypadku trimeru występują 4 podstawniki boczne i 2 krańcowe, natomiast dla dłuższego tetrameru stosunek liczby podstawników jest jeszcze większy (6 bocznych i 2 krańcowe). Przypomnijmy, iż podstawniki boczne i krańcowe wykazują tendencję do sprzęgania się w dwóch, w przybliżeniu wzajemnie prostopadłych kierunkach (odpowiednio prostopadle i równolegle względem dłuższej osi oligomeru). W konsekwencji, zwiększenie długości oligomeru skutkuje zatem zwiększeniem liczby podstawników biorących udział w sprzęganiu się jedynie

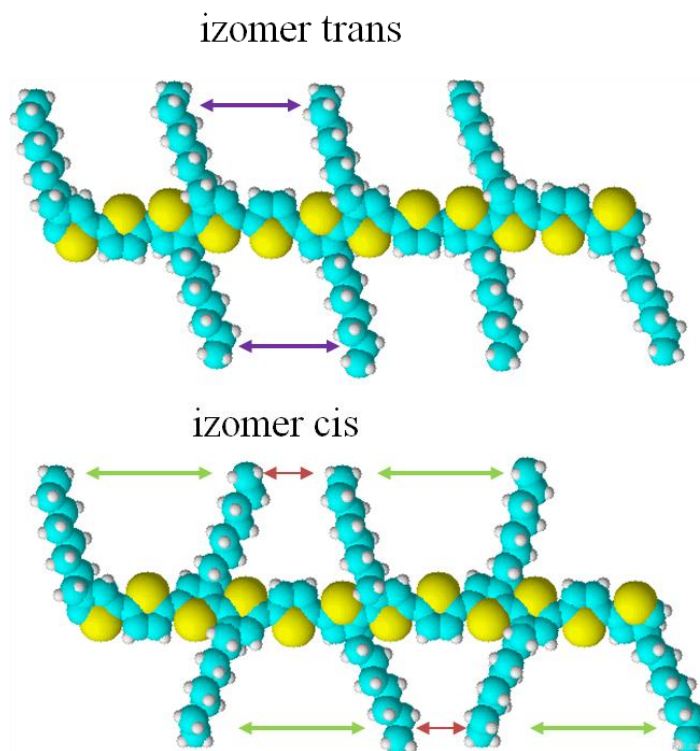
w jednym kierunku, prostopadłym do tej osi cząsteczki, zwiększając anizotropię w oddziaływaniu nadcząsteczkowym. W przypadku dłuższych oligomerów należy więc oczekiwać znacznie silniejszego oddziaływania nadcząsteczkowego w tym kierunku niż oddziaływania wzdłuż osi makrocząsteczki. Ten efekt, słabszy dla krótszych oligomerów (trimeru), jest obserwowany przez opisane w poprzednim podrozdziale charakterystyczne wydłużenie tworzonych domen, oraz znacznie silniejszy dla dłuższych tetramerów, w postaci formowania się jednowymiarowych kolumn.

W kolejnym etapie przeprowadzmy analizę struktury wewnętrznej tworzonych przez tetrametry jednowymiarowych kolumn. Pomiar statystyczny ze zdjęć STM odległości pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w strukturze wskazują na dużą jej powtarzalność. Wymiar ok. 1,45 nm jest zbliżony z odpowiednią odległością w strukturach dwuwymiarowych, wyznaczoną dla krótszych oligomerów (dimeru i trimeru) i świadczy, że również w przypadku dłuższych tetramerów boczne podstawniki sąsiednich makrocząsteczek w kolumnie w pełni zazębiają się. Interesującą obserwacją jest jednak fakt, iż z uwagi na różne możliwości konformacji tetramery na powierzchni HOPG, w wyniku różnego ustawienia bocznych podstawników względem rdzenia makrocząsteczki, sposoby zazębiania się tych grup mogą być różne.

W większości przypadków cząsteczki tetramery ustawiają się dokładnie równoległe (*face-to-face*) i ich podstawniki boczne zazębiają się w kierunku prostopadłym do osi podłużnej cząsteczki (rys. 4.2.1.26a). Jest to zarazem kierunek tworzonej kolumny cząsteczek.



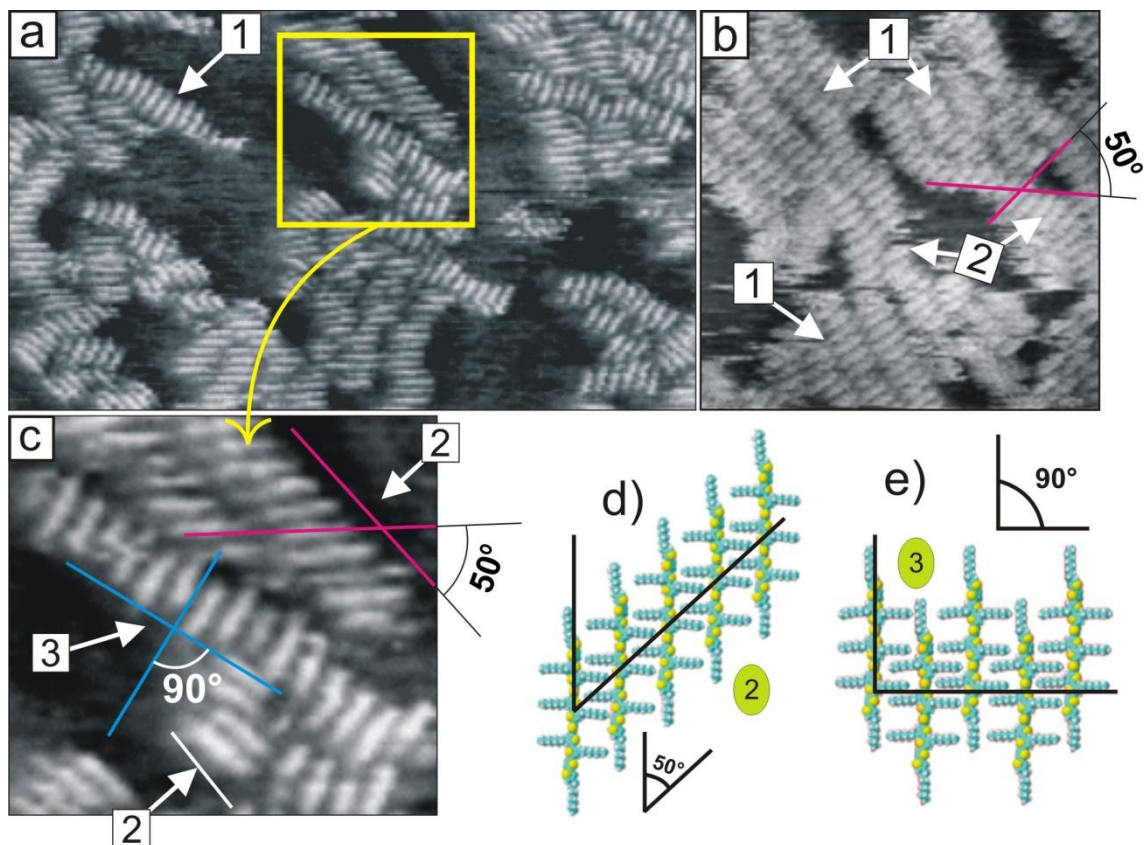
Rysunek 4.2.1.26 Obraz STM pseudo-jednowymiarowych kolumn tetramery 4,4''-DOTT na HOPG: a) $61 \times 61 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +1,0 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$), b) proponowany przestrzenny model organizacji tetramery.



Rysunek 4.2.1.27 Rozmieszczenie podstawników alkilowych w tetramerze 4,4''-DOTT - asymetria przestrzeni geometrycznych pomiędzy parami łańcuchów alkilowych w przypadku izomeru cis oraz odpowiednio ich symetria w przypadku izomeru trans (strzałki).

Analiza geometrii oligomeru, a ściślej rozkładu podstawników alkilowych, prowadzi do wniosku, iż ten typ zazębiania może być realizowany jedynie przez cząsteczki o asymetrycznym rozkładzie bocznych podstawników (to znaczy ustawieniu tych łańcuchów w sposób w którym odległości pomiędzy sąsiednimi podstawnikami są różne po obu stronach oligomeru, rys. 4.2.1.27 – izomer cis). Według przyjętej hipotezy taka sytuacja umożliwia klinowe wpasowywanie pary mniej rozseparowanych podstawników alkilowych z każdej strony oligomeru do efektywnie większych luk, znajdujących się między bardziej rozseparowanymi alkilowymi łańcuchami sąsiedniej makrocząsteczki (schemat: rys. 4.2.1.26b).

Alternatywny, symetryczny rozkład bocznych podstawników charakteryzuje się jednakową odległością pomiędzy łańcuchami alkilowymi po obu stronach cząsteczki (rys. 4.2.1.27 – izomer trans). Konsekwencją tworzenia kolumn przez cząsteczki o tej konformacji jest inny sposób zazębiania się podstawników z koniecznością niewielkiego, lecz stałego względnego przesunięcia sąsiednich cząsteczek w kierunku ich osi podłużnej. Opisywany typ znacznie rzadziej obserwowanego porządkowania adsorbentu, przedstawiają poniższe szczegółowe zdjęcia mikroskopowe (rys. 4.2.1.28).



Rysunek 4.2.1.28 Kolumny tetrameru 4,4''-DOTT na powierzchni HOPG. Przykłady samoorganizacji cząsteczek o asymetrycznym rozmieszczeniu łańcuchów alkilowych (izomer cis) do prostych kolumn (oznaczone numerem 1). Drugi typ samoorganizacji cząsteczek o symetrycznym rozkładzie podstawników alkilowych (izomer trans) następujący ze stałym kierunkiem i wartością przesunięcia kąтового (z zachowaniem stałego lub naprzemiennego zwrotu) oznaczono odpowiednio numerami 2 i 3. Rozmiary zdjęć i parametry skanowania: a) $80 \times 45 \text{ nm}^2$, b) $52 \times 52 \text{ nm}^2$, c) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +1,0V$, $I_t = 0,3nA$, d,e) modele geometrii zazębiania cząsteczek z przesunięciem ze stałym i zmiennym zwrotem.

Dodatkowe przesunięcie cząsteczek prowadzi w konsekwencji do zmiany kierunku tworzonych kolumn – na całej ich długości (struktura (2), zdjęcie (c)) lub lokalnie, (struktura (2) zdjęcie (b)). Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż w obu przypadkach kąt pomiędzy kierunkiem osi podłużnej tworzonej kolumny i orientacji cząsteczek jest ten sam i wynosi $\pm 50^\circ$ (kąty zaznaczone na rys. 4.2.1.28b,c) i model (d). Powyższa obserwacja świadczy, iż wzajemne przesunięcie cząsteczek w tym typie struktury nadcząsteczkowej jest stałe. Proste oszacowanie przesunięcia z mierzalnych wielkości: odległości pomiędzy cząsteczkami (1,45 nm) i kąta (50°), wskazuje na wartość ok. 1,2 nm. Wielkość przesunięcia jest zatem zbieżna z długością pojedynczego meru, co świadczy że jest wyznaczona przez długość tej podstawowej jednostki strukturalnej w oligomerze. Ten typ porządkowania adsorbentu prowadzi również do wytworzenia trzeciej formy struktury nadcząsteczkowej. W tym przypadku dołączanie kolejnych molekuł do kolumny następuje z zachowaniem stałego kierunku i wartości przesunięcia,

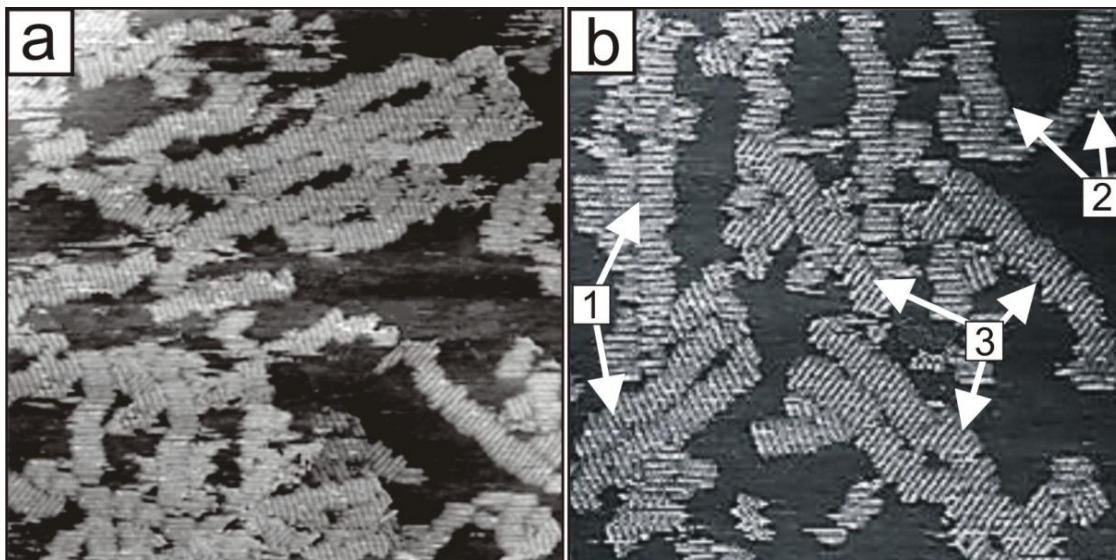
ale przy jego naprzemiennym zwrocie (struktura (3), rys. 4.2.1.28c). Należy zaznaczyć, iż kolumny o tej strukturze występowały bardzo sporadycznie i lokalnie (z reguły dotyczyły najwyżej kilku cząsteczek).

Podsumowując tą część dyskusji należy podkreślić, iż zaobserwowane dwa podstawowe typy jednowymiarowych struktur nadcząsteczkowych tworzonych przez tetramery 4,4''-DOTT są konsekwencją różnych konformacji cząsteczek na powierzchni podłoża i typów zazębienia się bocznych podstawników alkilowych. Przypomnijmy, iż każda struktura może być tworzona tylko przez jedną charakterystyczną dla niej konformację cząsteczki. Powyższy wniosek jest istotny, gdyż wskazuje że dla każdej konformacji jednostki podstawowej (meru) w oligomerze (która jest relatywnie duża i daje możliwości różnego ustawienia sąsiednich cząsteczek) jest energetycznie uzasadniony tylko jeden typ zazębienia się bocznych podstawników alkilowych i typ tworzonej struktury nadcząsteczkowej.

Z punktu widzenia badań mikroskopowych metodą STM, powyższy wniosek ma inne istotne znaczenie. Jak już wspomniano, w obrazach uzyskanych tą metodą kontrast zdominowany jest przez centralną jednostkę przewodzącą oligomeru, która w konsekwencji bardzo utrudnia "widzenie" bocznych podstawników. Z konstrukcji struktury nadcząsteczkowej, lub lokalnie z wzajemnego ustawienia dwóch sąsiednich cząsteczek w strukturze, możemy więc wnioskować o typie konformacji tych oligomerów na powierzchni i sposobie zazębienia się ich bocznych podstawników alkilowych.

Pentamer (15 pierścieni tiofenu, 10 podstawników alkilowych)

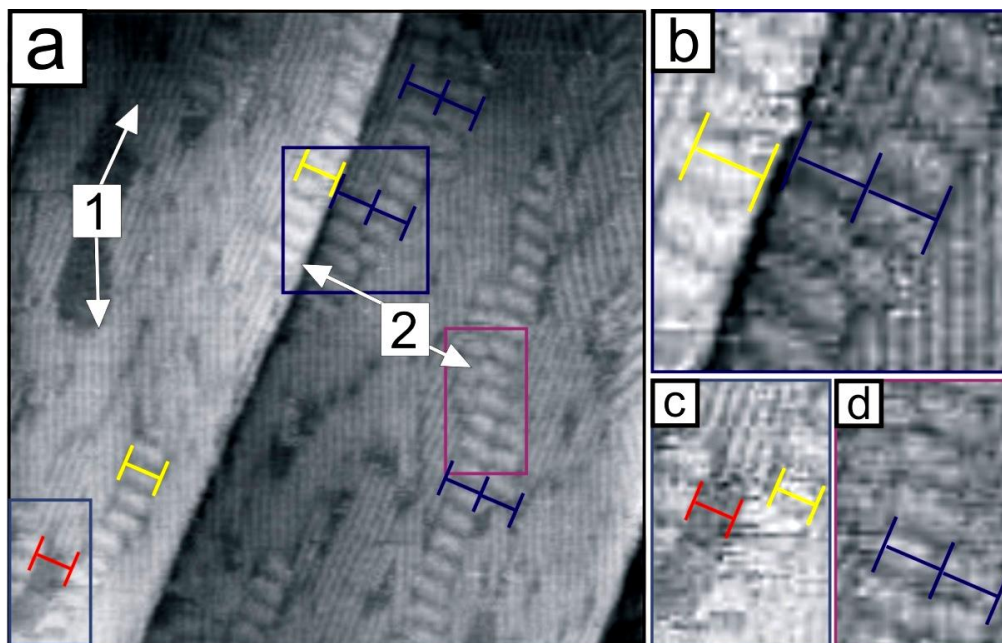
Zgodnie z oczekiwaniem, dalsze zwiększenie długości oligomeru powoduje pogłębienie dysproporcji między liczbami bocznych i końcowych łańcuchów alkilowych. W przypadku pentameru stosunek tych liczb wynosi 4 (8:2) i jest większy w porównaniu do stosunku 3 (6:2), charakteryzującego krótszy tetramer. W konsekwencji pogłębienia tej dysproporcji zwiększa się efektywna siła oddziaływań międzycząsteczkowych w kierunku zgodnym z orientacją bocznych łańcuchów alkilowych i tendencja oligomerów do formowania jednowymiarowych struktur – kolumn cząsteczek.



Rysunek 4.2.1.29 Analogiczne względem tetrameru, trzy sposoby ułożenia cząsteczek pentameru 4,4''-DOTT w strukturach kolumnowych: 1) uporządkowanie równoległe izomeru cis, oraz organizacja izomeru trans – z przesunięciem wzdłuż stałego wektora translacji o tym samym (2) i zmiennym zwrocie (3). Rozmiary zdjęć i parametry skanowania: a) $123 \times 123 \text{ nm}^2$, b) $96 \times 96 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$).

Powyższy fakt manifestuje się poprzez obserwacje większej średniej długości tworzonych kolumn przez dłuższe oligomery. Rysunek 4.2.1.29 przedstawia zdjęcia struktur generowanych przez uporządkowane cząsteczki pentamerów. W większości przypadków kolumny tych oligomerów mają długość ok. 50 nm i są agregatami kilkudziesięciu cząsteczek, co znacznie przewyższa długości struktur generowanych przez krótsze tetrametry (porównanie z rys. 4.2.1.25b). Oddziaływania nadcząsteczkowe, odpowiedzialne za tworzenie jednowymiarowych kolumn cząsteczek, to znaczy oddziaływania zachodzące w kierunku prostopadłym do osi podłużnej molekuł, są zatem dla dłuższych oligomerów jeszcze bardziej dominujące. Jest więc zasadnym stwierdzenie, iż powyższa tendencja będzie aktualna również dla jeszcze dłuższych oligomerów. Jednocześnie od pewnej, granicznej długości makročąsteczki należy brać pod uwagę czynnik działający przeciwnie, a mianowicie zmniejszający efekt oddziaływań w tym preferowanym kierunku. Jest on związany z przewidywanymi większymi trudnościami w równoczesnym dopasowaniu większej liczby bocznych podstawników dłuższych oligomerów, koniecznym do ich efektywnego ząbienia się. Wydłużenie oligomeru pochodnej 4,4''-DOTT i towarzyszące temu zwiększenie oddziaływań nadcząsteczkowych ma również konsekwencję o znaczeniu ogólnym, istotnym z punktu widzenia preparatyki

uporządkowanych warstw. Omówmy ją na podstawie obserwacji przedstawionej na rys. 4.2.1.30



Rysunek 4.2.1.30 Samorzutna segregacja powierzchniowa oligomerów 4,4''-DOTT względem ciężaru cząsteczkowego. Zbieżne rozmiary pakietów pentameru (żółte i niebieskie znaczniki) wypełniające wakanse matrycy dłuższych oligomerów (1) - efekt preorganizacji pentameru (2) w roztworze. Czerwony znacznik przerwy między dwoma rzędami pakietów pentameru (dolny lewy róg zdjęcia (a) oraz zdjęcie (c), której rozmiar również odpowiada wielkości bloków pentameru. Rozmiary zdjęć i parametry skanowania: a) $92 \times 92 \text{ nm}^2$, b) $27 \times 27 \text{ nm}^2$, c i d) $27 \times 13 \text{ nm}^2$, ($V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I = 0,3 \text{ nA}$).

Zdjęcia STM pokazują powierzchnię monowarstwy przygotowanej z roztworu mieszaniny pentamerów i kilkakrotnie dłuższych oligomerów. Makrocząsteczki o różnej długości są dobrze rozróżnialne. Ewidentnie separują się one na powierzchni podłoża i tworzą wyspy oligomerów o jednakowej długości. Obszary oznaczone (1) odpowiadają warstwie uporządkowanych dłuższych oligomerów. Możemy wyróżnić trzy kierunki orientacji tych makrocząsteczek, co po raz kolejny potwierdza wpływ symetrii podłoża na strukturę warstwy adsorpcyjnej z jej epitaxją. Z kolei obszary krótszych i szerszych, jasnych kolumn odpowiadają wyspom uporządkowanych agregatów pentamerów (obszary oznaczone (2)). Każda widoczna na zdjęciu kolumna jest jednowymiarowym agregatem składającym się z kilku pentamerów. Sposób sprzęgania się tych makrocząsteczek jest identyczny z opisanym powyżej, tzn. pentamery ustawione są w większości przypadków prostopadle do osi podłużnej tworzonej kolumny (izomery cis). W konsekwencji zdjęcie potwierdza, iż orientacje tych krótszych oligomerów są zbieżne z kierunkami orientacji dłuższych makrocząsteczek. Najciekawsza część obserwacji dotyczy jednak długości agregatów

pentamerów. Ewidentnie tworzone w tym przypadku kolumny cząsteczek mają bardzo zbliżoną długość i są kilkakrotnie krótsze od obserwowanych i opisanych wcześniej kolumn tetrameru i pentameru, kiedy warstwa przygotowywana była z monodispersyjnego roztworu samych oligomerów (porównanie np. z rys. 4.2.1.29). Obserwacja ta potwierdza więc, iż struktura tworzonej warstwy jest generowana już w roztworze i kontrolowana przez środowisko roztworu (rozpuszczalnik, stężenie i czystość oligomeru, obecność innych związków). W innym przypadku, dla organizacji pentamerów następującej dopiero na powierzchni, oczekivalibyśmy iż obszary luk pomiędzy dłuższymi oligomerami byłyby wypełnione przez jednorodne rzędy pentamerów, a nie przez złożony układ krótszych agregatów o bardzo zbliżonych rozmiarach. Mniejsza długość tworzonych w tym przypadku kolumn pentamerów jest konsekwencją zmniejszonego prawdopodobieństwa sprzęgania się tych oligomerów w wyniku obecności w roztworze dłuższych polimerów stanowiących zanieczyszczenie rozpraszające frakcję pentameru. Skłania nas to do wysunięcia wniosku o znaczeniu bardziej ogólnym. Jest oczywistym, iż budowa cząsteczki, w tym długość oligomerów, wyznacza rozkład oddziaływań nadcząsteczkowych i w konsekwencji wpływa na zmianę struktury warstw. Wyniki opisane w tej części pracy dotyczące serii oligomerów 4,4''-DOTT są ewidentnym potwierdzeniem tego wniosku. Istotnym jest jednak podkreślić, iż praktyczny efekt uporządkowania cząsteczek w warstwie może być konsekwencją szeregu złożonych procesów samoorganizacji, mogących niezależnie zachodzić w kolejnych etapach preparatyki warstw w różnych środowiskach: a) w roztworze i b) po naniesieniu adsorbentu na powierzchni podłoża. Przedstawiona obserwacja świadczy zatem, iż relacja pomiędzy wpływem tych dwóch czynników może się zmieniać w wyniku zmiany masy cząsteczkowej (długości) oligomeru. W przypadku krótszych oligomerów oczekuje się dominującej roli samoorganizacji na powierzchni podłoża, zachodzącej w wyniku relatywnie słabszych oddziaływań nadcząsteczkowych i dużej ruchliwości cząsteczek na powierzchni. Wydłużenie oligomeru powoduje jednak selektywne zwiększenie oddziaływań nadcząsteczkowych i jednocześnie zmniejszenie jego ruchliwości na powierzchni podłoża. W konsekwencji dla dłuższych oligomerów należy oczekiwać zwiększonej roli samoorganizacji w roztworze zachodzącej w wyniku silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Jak pokazano, w przypadku kiedy tworzone w tym środowisku agregaty są stabilne na powierzchni podłoża, etap ich preorganizacji w roztworze może istotnie wpływać na końcowy efekt uporządkowania cząsteczek i strukturę tworzonych warstw.

4.2.2. Seria pochodnej 3,3''-DOTT

Opisane w poprzednim rozdziale badania wykazały, iż organizacja nadcząsteczkowa oligomerów serii 4,4''-DOTT jest w dużej części efektem wzajemnych oddziaływań podstawników alkilowych. Umieszczenie łańcuchów alkilowych w pozycjach β zewnętrznych (4,4'') terminalnych pierścieni tiofenów, powoduje asymetrię w oddziaływaniach nadcząsteczkowych, pogłębiającą się ze wzrostem masy oligomeru. W rezultacie, cząsteczki tego izomeru wykazują ewolucję organizacji dwuwymiarowej, obserwowanej dla krótszych makročąsteczek, do organizacji jednowymiarowej charakteryzującej dłuższe oligomery. Typ organizacji nadcząsteczkowej tego izomeru silnie zależy więc od długości oligomeru. Jedną z istotnych konsekwencji takiej zależności jest fakt, iż chcąc uzyskać warstwy o dużym stopniu uporządkowania musimy stosować czyste frakcje monodispersyjne. W przeciwnym razie współistnienie oligomerów o różnej długości w próbce silnie hamuje proces porządkowania cząsteczek, gdyż dyspersja względem masy powoduje konflikt między nimi (oligomery wzajemnie przeszkadzają sobie dążąc do uporządkowania różnego typu). Biorąc pod uwagę przedstawione fakty, powstaje zatem istotne pytanie, czy przedstawiona zależność, niekorzystna z praktycznego punktu widzenia, może być osłabiona lub usunięta poprzez zmianę położenia podstawników alkilowych w badanym związku. Pytanie ma praktyczne uzasadnienie w istotnych obserwacjach właściwości tranzystorów polowych budowanych z użyciem tego typu półprzewodników. Przykładem może być silna zależność efektu polowego od formy izomerycznej związku: polimer 3,3''-DOTT jest znanym i aktywnym materiałem o dużej efektywności w tranzystorach polowych [107, 262], ale już jego analog - polimer 4,4''-DOTT nie wykazuje efektu polowego. W tej części dysertacji postanowiłem zatem przedstawić i porównać wyniki obserwacji samoorganizacji oligomerów innego izomeru 3,3''-DOTT i zależności tego procesu od masy cząsteczkowej.

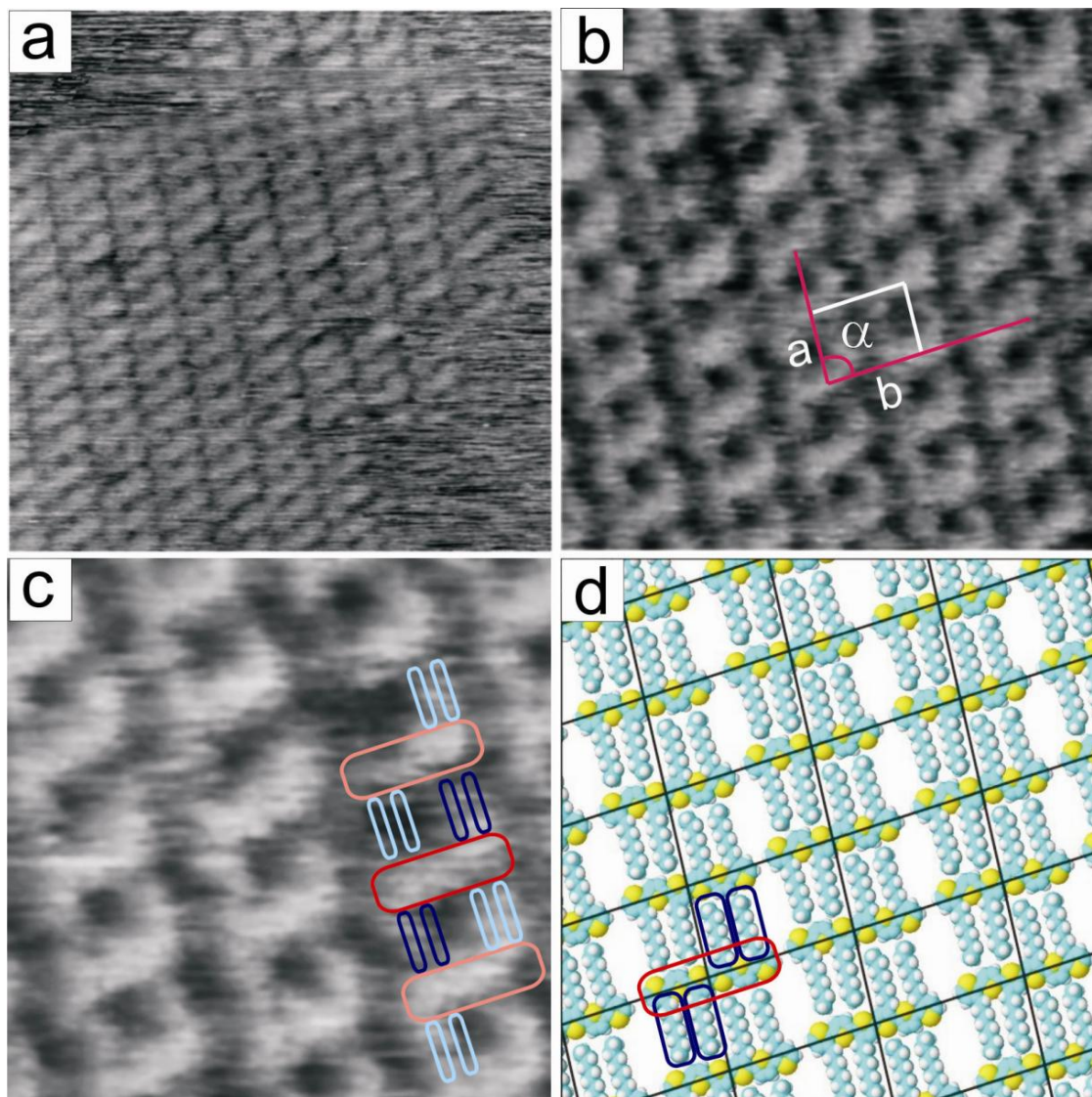
Przypomnijmy, iż monomer 3,3''-DOTT, jest regioizomerem monomeru 4,4''-DOTT, charakteryzującym się innym miejscem przyłączenia łańcuchów n-oktylowych do rdzenia tertiofenowego [2,5di(2-tienylo)tiofenowego]. W przypadku cząsteczki

3,3''-DOTT jest to pozycja β wewnętrzna (3) w terminalnych pierścieniach tiofenu. Należy podkreślić, iż zmiana lokalizacji łańcuchów alkilowych, z pozycji 4,4'' do 3,3'' prowadzi do istotnej modyfikacji geometrii cząsteczki. Dystans między podstawnikami alkilowymi w obrębie meru ulega redukcji z 0,86nm do 0,41nm.

Różnica dotyczy również typu połączenia merów w oligomerze (granicznej diady). W przypadku izomeru 3,3''-DOTT jest to połączenie typu TT (ogon-ogon), w przypadku 4,4''-DOTT połączenie typu HH (głowa-głowa). W konsekwencji łańcuchy alkilowe sąsiednich merów w oligomerze 4,4''-DOTT leżą praktycznie w jednej płaszczyźnie, z odległością między nimi zaledwie 0,11 nm (jest ona znacznie mniejsza od odległości 0,56 nm występującej dla oligomeru 3,3''-DOTT). Należy więc oczekiwać w przypadku pierwszego izomeru dużo silniejszego oddziaływania pomiędzy tymi podstawnikami i w konsekwencji większego prawdopodobieństwa skręcenia jego łańcucha. Oligomer 3,3''-DOTT jest więc dużo bardziej płaski w porównaniu do oligomeru 4,4''-DOTT, co niewątpliwie jest czynnikiem sprzyjającym uporządkowaniu cząsteczek.

Na rys. 4.2.2.1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe monowarstwy dimeru 3,3''-DOTT na HOPG i proponowany na podstawie tych obserwacji model uporządkowania cząsteczek w warstwie. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanego dimeru 4,4''-DOTT, monowarstwa składa się z równoległych rzędów uporządkowanych cząsteczek, zorientowanych w jednym kierunku. Zdjęcia w wysokiej rozdzielczości i parametry komórek elementarnych wskazują jednak na istotne różnice pomiędzy strukturami generowanymi przez oba izomery. Cząsteczka dimeru 3,3''-DOTT widoczna jest na zdjęciach monowarstwy w postaci jasnego obszaru o S-owatym kształcie. Jest to złożenie sygnałów z dwóch obszarów cząsteczki o różnym przewodnictwie elektrycznym. Dominujący, centralny obszar widoczny w postaci jasnego prostokąta (schematycznie zaznaczony na zdjęciu większą elipsą), odpowiada lokalizacji rdzenia tertiofenowego cząsteczki z układem sprzężonych wiązań π . Z kolei dwa mniejsze jasne obszary zlokalizowane po przeciwnych stronach na obu końcach cząsteczki należy wiązać z lokalizacją podstawników alkilowych (zaznaczone mniejszymi elipsami). Miejsca te charakteryzuje mniejszy kontrast w porównaniu z obszarem centralnym, co należy wiązać ze zwiększoną barierą tunelowania elektronów z podstawników alkilowych względem bariery tunelowania z rdzenia

cząsteczki. Prezentowane zdjęcia wskazują, iż rdzenie dimerów zorientowane są prostopadle do kierunku tworzonych rzędów.



Rysunek 4.2.2.1 a-c) Zdjęcia STM i d) proponowany model struktury monowarstwy dimeru 3,3''-DOTT na HOPG: a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, b) $15 \times 15 \text{ nm}^2$, c) $10 \times 10 \text{ nm}^2$, parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Podstawniki alkilowe w każdym merze sprzęgają się wzajemnie i tworzą w dimerze dwie pary. Położone są one w warstwie w konformacji trans wzdłuż kierunku rzędów cząsteczek. Postulowane ustawienie dimerów 3,3''-DOTT ma swoje potwierdzenie w wyznaczonych ze zdjęć mikroskopowych wymiarach komórki elementarnej: $\mathbf{a} = 1,6 \pm 0,04 \text{ nm}$; $\mathbf{b} = 2,72 \pm 0,05 \text{ nm}$; $\alpha = 86 \pm 2^\circ$. Wymiar \mathbf{a} odpowiada odległości pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w rzędzie. Jest ona znacznie mniejsza od poprzecznego rozmiaru cząsteczki w konformacji trans (ok. 2,5 nm) potwierdzając tym samym zazębianie się w tym kierunku łańcuchów alkilowych. Wymiar \mathbf{b} należy wiązać z odległością pomiędzy rzędami cząsteczek w warstwie. Odległość ta (2,72 nm)

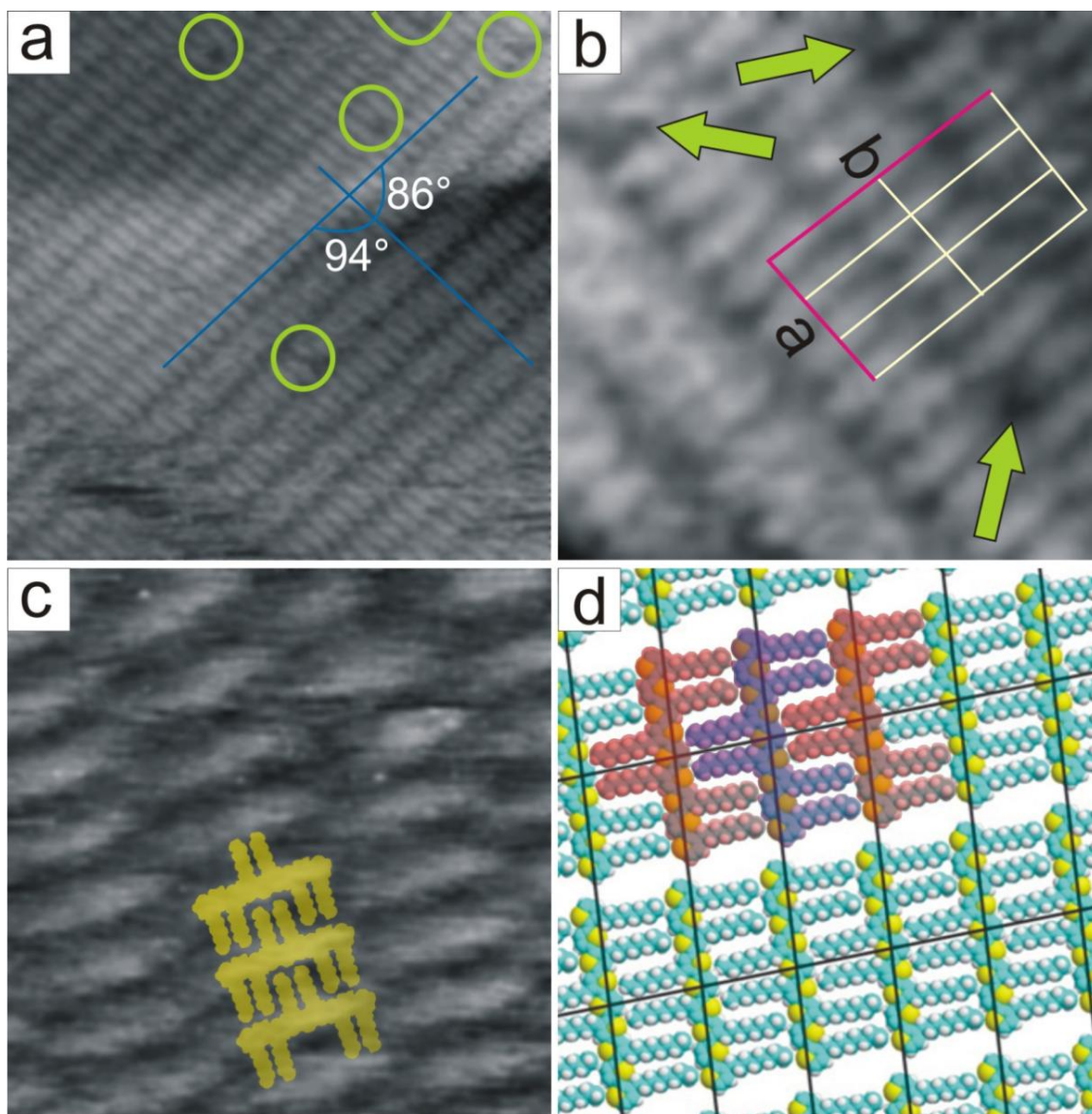
jest jedynie nieznacznie większa (o ok. 0,2 - 0,3 nm) od wyznaczonej teoretycznie długości rdzenia dimeru. Fakt ten potwierdza postulowaną orientację cząsteczek wzdłuż tego kierunku oraz prostopadłe zorientowanie podstawników alkilowych. W konsekwencji kształt komórki elementarnej jest bliski prostokątnemu. Kąt pomiędzy osiami wynosi około 86°, co ewidentnie różni tą komórkę od wyznaczonej dla dimeru poprzednio opisywanego izomeru 4,4''-DOTT (w tym przypadku analogiczny kąt jest znacznie mniejszy i wynosi 74°). Ważnym jest zauważyć, iż opisane ustawienie dimerów 3,3''-DOTT w monowarstwie prowadzi do charakterystycznego dla tego izomeru, bezpośredniego oddziaływania końców rdzeni tertiofenowych wzdłuż kierunku osi podłużnej oligomeru. Sąsiednie cząsteczki w warstwie oddziałują więc w tym przypadku w różny sposób w dwóch prostopadłych kierunkach: poprzez podstawniki alkilowe zorientowane prostopadłe do osi podłużnej cząsteczki i bezpośrednio oddziaływanie rdzeni wzdłuż tej osi. Rys. 4.2.2.2 i 4.2.2.3 przedstawiają zdjęcia mikroskopowe i proponowane modele monowarstw dłuższych oligomerów 3,3''-DOTT, odpowiednio trimeru i tetrameru. Parametry wyznaczonych ze zdjęć komórek elementarnych zestawiono w tabeli 4.2.2.1.

dimer	trimer	tetramer
liczba pierścieni tiofenu w rdzeniu n-tienylowym		
6	9	12
rozmiar komórki elementarnej po krótszej ścianie a [nm]		
1,60 ± 0,04	1,51 ± 0,05	1,51 ± 0,04
rozmiar komórki elementarnej po dłuższej ścianie b [nm]		
2,72 ± 0,05	3,83 ± 0,06	5,02 ± 0,05
α (a,b) [°]		
86 ± 2	86 ± 2	88 ± 3

Tabela 4.2.2.1 Parametry komórek elementarnych oligomerów 3,3''-DOTT

Wyniki ewidentnie wskazują, iż typ organizacji nadcząsteczkowej oligomerów tego izomeru jest jakościowo niezależny od długości oligomeru. Obserwowane różnice dotyczą jedynie przewidywalnych zmian wymiarów komórki elementarnej. Odległość pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w rzędzie (parametr **a**) jest nieznacznie mniejsza dla dłuższych oligomerów (trimeru, tetrameru w porównaniu do dimeru), potwierdzając

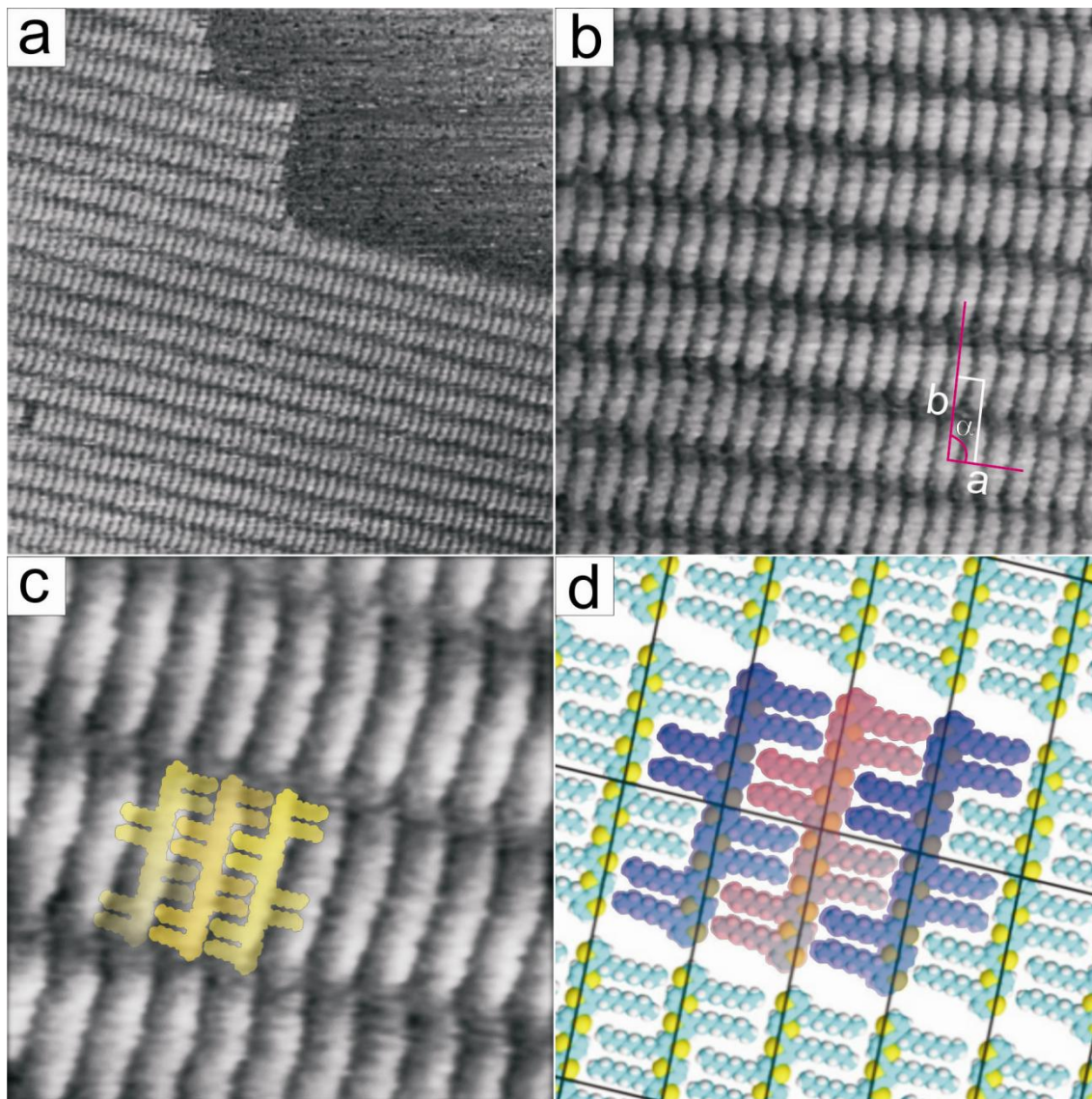
iz stopień zazębiania się łańcuchów alkilowych zależy od liczby podstawników biorących udział w tym procesie



Rysunek 4.2.2.2 a-c) zdjęcia STM i d) proponowany model struktury monowarstwy trimeru 3,3''-DOTT na HOPG: a) $46 \times 46 \text{ nm}^2$, b) $16 \times 16 \text{ nm}^2$, c) $14 \times 14 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Większa liczba podstawników prowadzi do silniejszego oddziaływania i mniejszej, w ograniczonym zakresie, odległości pomiędzy cząsteczkami. Interesującym jest porównanie zmian dłuższego wymiaru komórki elementarnej (parametr b), odpowiadającego odległości pomiędzy rzędami cząsteczek, w funkcji długości oligomeru. Podobnie jak w przypadku dimeru, dla monowarstw wszystkich trzech badanych oligomerów odległość ta jest nieznacznie większa od wyznaczonej metodą teoretyczną długości rdzenia oligomeru. Korelacja jednoznacznie potwierdza,

iz niezależnie od długości oligomeru mamy do czynienia z tym samym typem uporządkowania cząsteczek z ustawieniem i zazębaniem się podstawników alkilowych prostopadłym do podłużnej osi oligomeru.

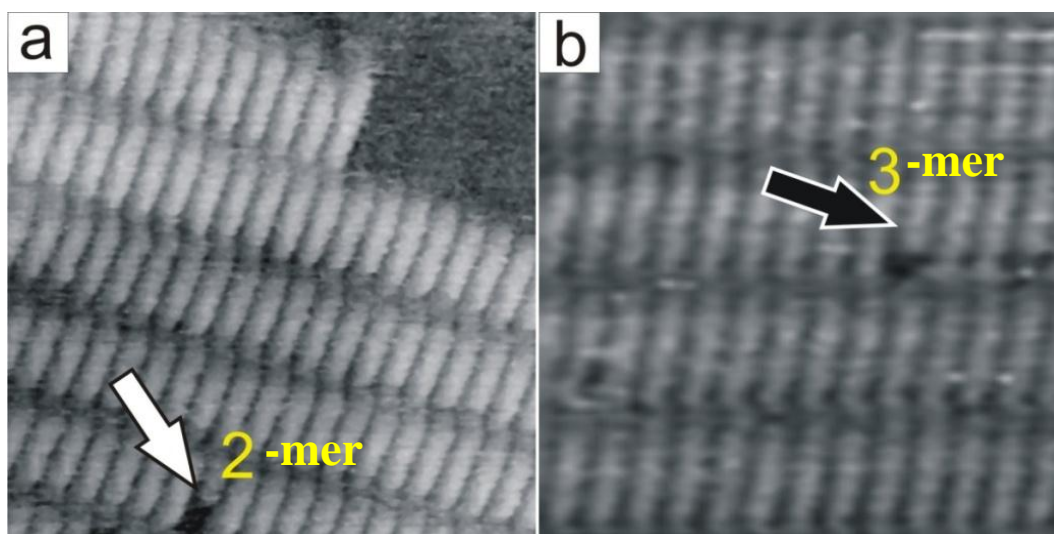


Rysunek 4.2.2.3 a-c) zdjęcia STM i d) proponowany model struktury monowarstwy tetrameru 3,3''-DOTT na HOPG: a) $107 \times 107 \text{ nm}^2$, b) $32 \times 32 \text{ nm}^2$, c) $12 \times 12 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,2 \text{ nA}$.

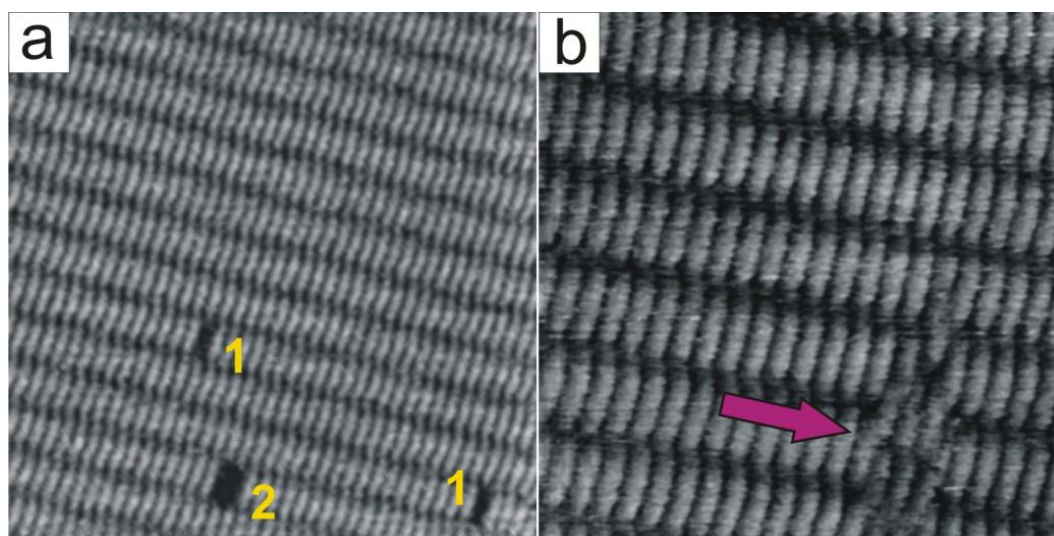
W końcowej części opisu wyników obserwacji samoorganizacji oligomerów 3,3''-DOTT ważnym jest omówienie typu defektów występujących w badanych monowarstwach. Możemy zatem wyróżnić cztery typowe rodzaje defektów warstwy:

- a) defekty punktowe związane z lokalnym wbudowaniem się do uporządkowanej struktury pojedynczych, krótszych oligomerów niż cząsteczki bazowe monowarstwy (rys. 4.2.2.3a oraz 4.2.2.4);

- b) wakanse związane z brakiem pojedynczych cząsteczek w strukturze monowarstwy (rys. 4.2.2.5a, defekty oznaczone cyfrą (1));
- c) wakanse będące wynikiem braku większej liczby cząsteczek w strukturze monowarstwy (rys. 4.2.2.5a, defekt oznaczony cyfrą (2));
- d) defekty punktowe związane z lokalnym wbudowaniem się dłuższego oligomeru, niż bazowe cząsteczki monowarstwy (rys. 4.2.2.5b);
- e) defekty liniowe (nieciągłość warstwy) na granicy domen/wysp adsorbentu.



Rysunek 4.2.2.4 Defekty punktowe monowarstwy tetrameru 3,3''-DOTT, lokalne zokludowanie krótszego: a) dimeru, $24 \times 24 \text{ nm}^2$, b) trimeru, $19 \times 19 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.



Rysunek 4.2.2.5 Defekty punktowe w monowarstwie tetrameru 3,3''-DOTT, a) wakanse jedno i dwucząsteczkowe, $61 \times 61 \text{ nm}^2$, b) wbudowanie się dłuższego oligomeru, $31 \times 31 \text{ nm}^2$. Parametry skanów: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$.

Zwróćmy uwagę, iż w przypadku obserwowanych wakansów luki związane z lokalnym brakiem bazowych oligomerów monowarstwy utrzymują kształt brakujących cząsteczek. Podobnie, krótsze oligomery wbudowują się w monowarstwę w taki sposób, iż zachowują strukturę uporządkowania, wypełniając jedynie w części miejsce absencji dłuższych bazowych oligomerów. W konsekwencji, trzy pierwsze typy defektów nie wpływają na zmianę ułożenia sąsiednich cząsteczek, zachowując w najbliższym sąsiedztwie właściwą strukturę monowarstwy.

Oczywistym jest, iż sytuacja jest inna w przypadku wbudowania do struktury dłuższego oligomeru niż cząsteczki macierzyste. W tym przypadku dłuższy oligomer, którego rozmiar przekracza wymiar komórki elementarnej „matrycy”, generuje niedopasowanie wpływające na reorganizację sąsiednich cząsteczek w większym obszarze.

Podsumowując tą część badań należy podkreślić, iż pozycja podstawników alkilowych istotnie wpływa na organizację nadcząsteczkową badanej rodziny półprzewodników. Opisane uporządkowanie oligomerów 3,3''-DOTT różni się zatem od uporządkowania oligomerów izomeru 4,4''. Różnice należy wiązać z odmiennym rozkładem podstawników alkilowych w monowarstwie i w konsekwencji różnym typem oddziaływań nadcząsteczkowych. W przypadku oligomerów 4,4''-DOTT podstawniki pozostają niezależne w merze, orientowane są pojedynczo i sprzęgają się w dwóch prostopadłych kierunkach tworząc dwuwymiarową sieć. Wydłużenie oligomeru prowadzi dla tego izomeru do asymetrii oddziaływań nadcząsteczkowych, postępującej w wyniku zwiększania się dysproporcji liczb podstawników zazębiających się w różnych kierunkach. W konsekwencji proces ten prowadzi do obserwowanej ewolucji organizacji dwuwymiarowej w kierunku organizacji jednowymiarowej.

Sytuacja jest inna w przypadku oligomerów 3,3''-DOTT. Dużo mniejsza odległość pomiędzy dwoma podstawnikami w merze powoduje, iż grupy te wzajemnie oddziałują i tworzą sztywne segmenty zorientowane zawsze w kierunku prostopadłym do osi podłużnej oligomeru. W rezultacie, oddziaływanie nadcząsteczkowe w tym kierunku realizowane jest poprzez zazębianie się całych segmentów (par łańcuchów alkilowych). Sytuacja jest inna wzdłuż kierunku orientacji cząsteczek w warstwie (osi podłużnej cząsteczki), w którym oddziałują bezpośrednio rdzenie tertiofenowe sąsiednich oligomerów. Taki rozkład oddziaływań jest stabilny i niezależny od długości oligomeru.

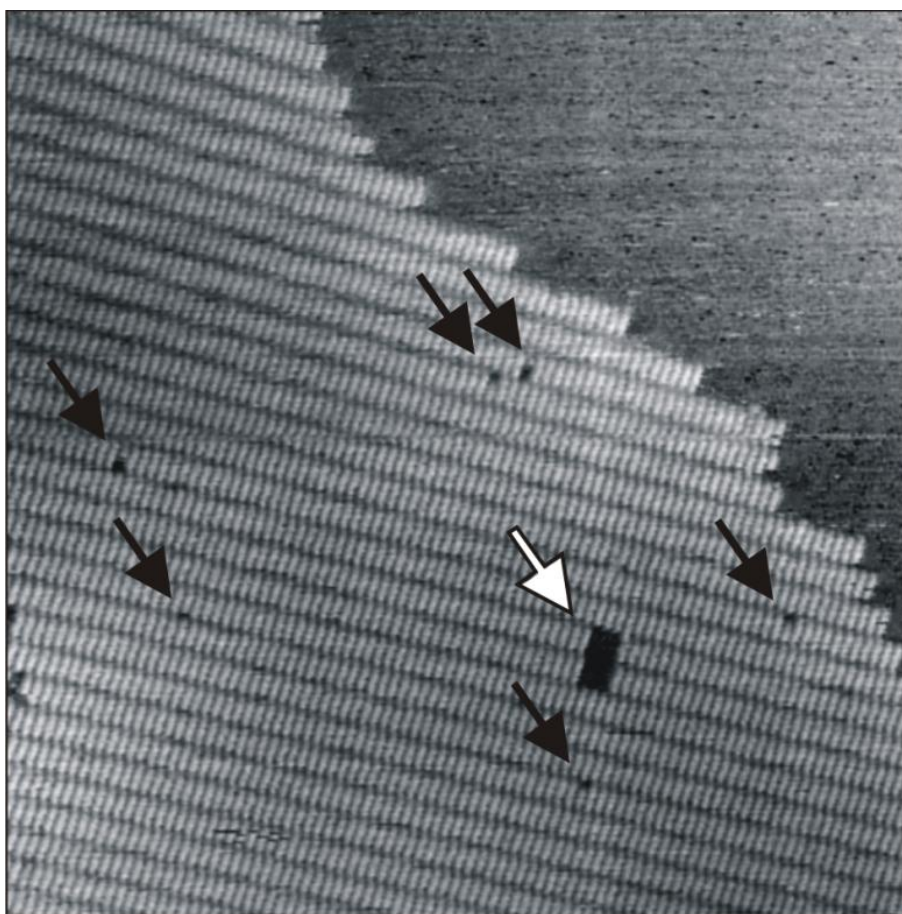
W konsekwencji obserwujemy jakościowo jednakowy typ organizacji nadcząsteczkowej oligomerów tej pochodnej o różnej masie cząsteczkowej.

4.2.3. Kontrolowana manipulacja w rozdzielczości cząsteczkowej

Jednym z wniosków wyciągniętych z badań samoorganizacji oligomerów 3,3''-DOTT jest charakterystyczne dla tego izomeru zachowanie podstawników alkilowych w monowarstwie. Podstawniki sprzęgając się wzajemnie w każdym merze makrocząsteczki ustawiane są w jednym kierunku - prostopadle do osi podłużnej oligomeru. W rezultacie, przedstawiony model zakłada bezpośrednio, nie zdystansowane podstawnikami alkilowymi, oddziaływanie końców rdzeni oligomerów w kierunku zgodnym z ich osią podłużną. Powyższy wniosek jest oparty na analizie zdjęć STM i widocznego ustawienia łańcuchów alkilowych (rys. 4.2.2.1-3), proponowanych modelach ustawienia cząsteczek w monowarstwie oraz wymiarach komórki elementarnej (korelacji dłuższego wymiaru komórki z długością rdzenia makrocząsteczki). W tej części badań postanowiliśmy dodatkowo sprawdzić sugerowany brak ząębienia się podstawników alkilowych w kierunku równoległym do osi podłużnej rdzenia, wykorzystując możliwości mikroskopu STM w zakresie kontrolowanej manipulacji pojedynczymi cząsteczkami na powierzchni podłoża. Powyższy eksperyment był możliwy do zrealizowania ze względu na opisane w poprzednim podrozdziale właściwości defektów punktowych monowarstw oligomerów 3,3''-DOTT. Rys. 4.2.3.1 przedstawia monowarstwę tetrameru 3,3''-DOTT z charakterystycznymi defektami punktowymi.

Po pierwsze widoczne są (zaznaczone czarnymi strzałkami) defekty związane z lokalnym wbudowaniem się do monowarstwy tetrameru pojedynczych oligomerów o mniejszej masie cząsteczkowej (dimeru lub trimeru). Widoczny obraz defektu w postaci czarnej plamki jest konsekwencją nie w pełni wypełnionej przestrzeni komórki elementarnej przez krótszy oligomer. Ważnym jest podkreślić, iż taki defekt jest stabilny w monowarstwie. Nie zaobserwowano w temperaturze pokojowej przemieszczania się krótszego oligomeru w strukturze dobrze zorganizowanej monowarstwy tetramerów. Drugi typ defektu to większy wakans (zaznaczony białą

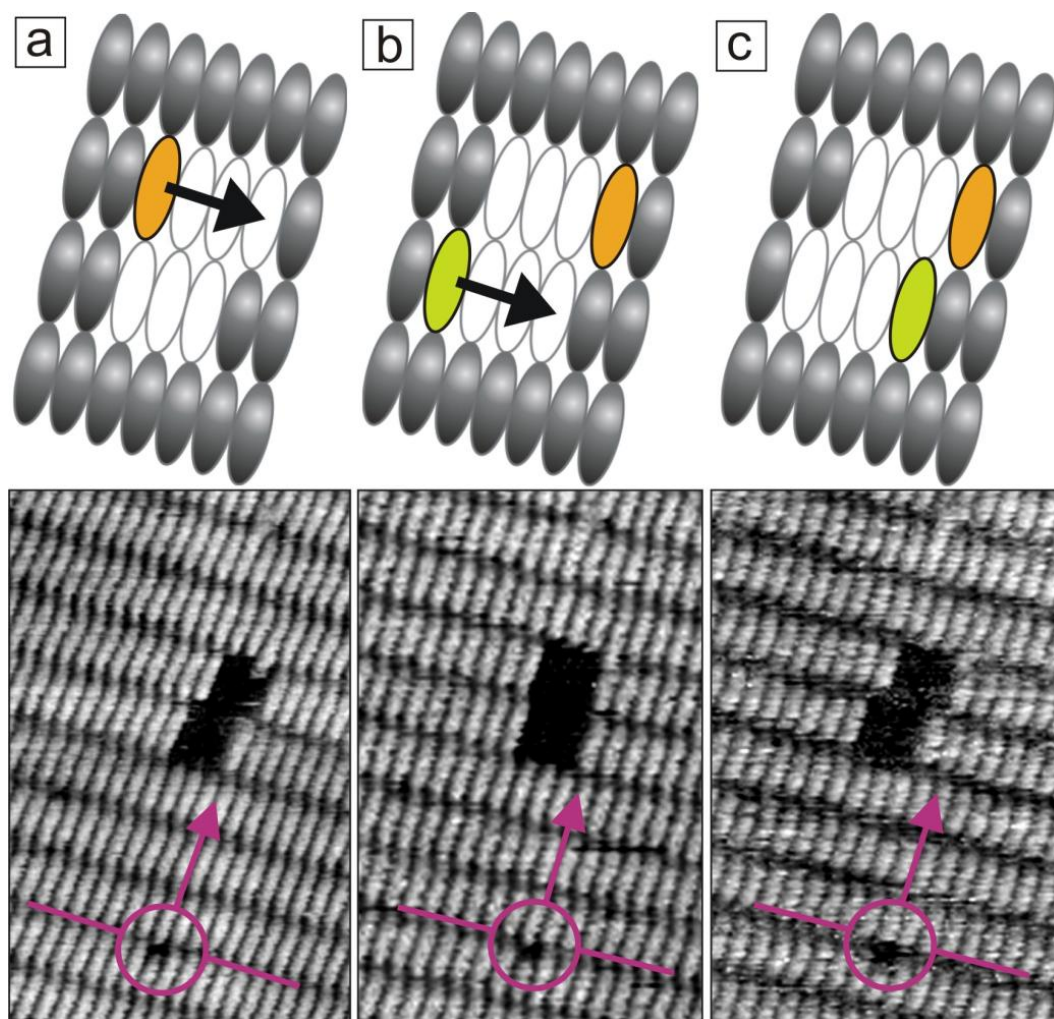
strzałką), związany z absencją sześciu (w układzie 3x2) cząsteczek tetrameru w warstwie.



Rysunek 4.2.3.1 Defekty monowarstwy tetrameru 3,3''-DOTT na HOPG. Rozmiar zdjęcia i parametry skanowania: $123 \times 123 \text{ nm}^2$ ($V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,2 \text{ nA}$).

Przeprowadzony eksperyment polegał na kontrolowanym przesuwaniu cząsteczek tetrameru w obrębie tego większego wakansu. Powyższa manipulacja cząsteczkami jest możliwa poprzez jednokierunkowe skanowanie obszaru wakansu w warunkach zmniejszonej oporności układu elektrycznego (rezystancji tunelowej), tzn. zwiększonego prądu tunelowego przy stałym potencjale BIAS lub zmniejszonego potencjału przy stałym prądzie tunelowym (niezależnie od metody uzyskano ten sam efekt). W obu przypadkach skanowanie prowadzone więc było ze znacznie zredukowaną odległością sondy mikroskopu od badanej powierzchni, umożliwiając tym samym przesuwanie zaadsorbowanych makrocząsteczek pod wpływem pola elektrostatycznego generowanego przez skanującą sondę. Efekt przeprowadzonego eksperymentu przedstawiono na rys. 4.2.3.2. Zwróćmy uwagę na dwa istotne obszary skanowanego fragmentu monowarstwy. Pierwszy z nich zakreślono fioletowym

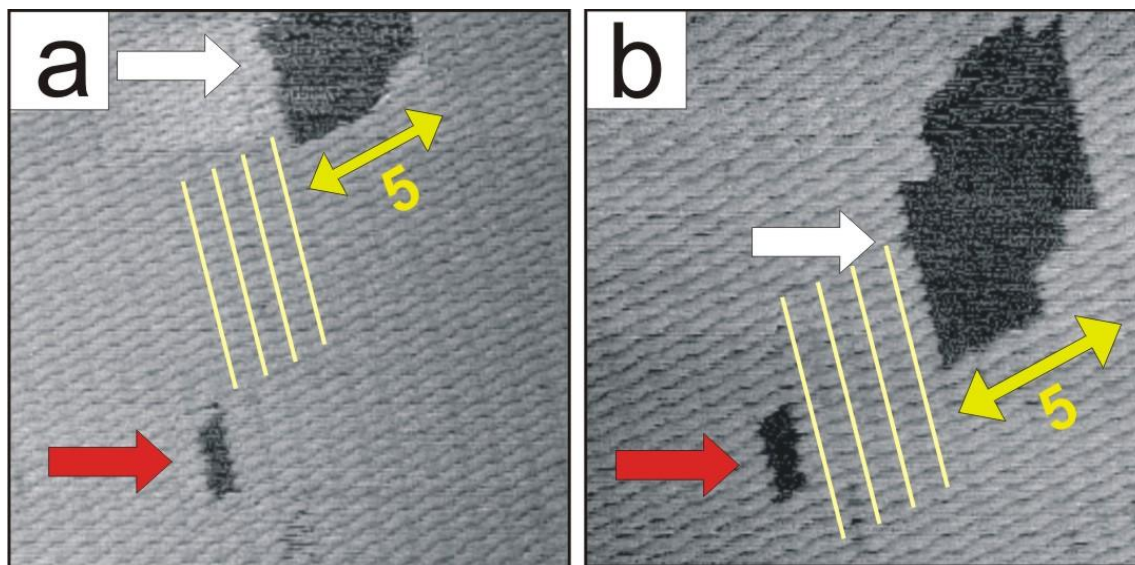
okręgiem. Ten defekt punktowy (wakans wypełniony cząsteczką krótszego oligomeru) nie zmienia swojego położenia w warstwie w czasie skanowania. Strzałka określa jego pozycję względem drugiego, większego wakansu w obrębie którego następuje przesuwanie cząsteczek (ciemne pole – odsłonięta powierzchnia grafitu). Pojedynczy skan sondy mikroskopu realizowany w warunkach zmniejszonej rezystancji tunelowej w jednym kierunku, z lewej na prawą stronę zdjęcia, powoduje przesunięcie jednej cząsteczki z lewej na prawą stronę wakansu. Każdy etap przesunięcia jest kontrolowany i potwierdzany przez zmianę kształtu wakansu. Zestawienie trzech zdjęć serii a-c pokazuje efekt dwuetapowego przesunięcia najpierw pojedynczej cząsteczki z górnego rzędu z lewej na prawą stronę wakansu (a-b), następnie kolejnej cząsteczki z dolnego rzędu w tym samym kierunku (b-c).



Rysunek 4.2.3.2 Nano-manipulacja położeniem pojedynczych cząsteczek tetrameru 3,3''-DOTT we wnętrzu wakansu. Rozmiary zdjęć i parametry skanowania: $43 \times 27 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,2 \text{ nA}$ w czasie obrazowania i $I_t = 0,8 \text{ nA}$ w czasie manipulacji.

W konsekwencji ta dwuetapowa manipulacja spowodowała, iż wakans powrócił do tego samego kształtu, ale jego pozycja uległa przesunięciu o jeden rząd cząsteczek. Jest to dobrze widoczne w odniesieniu do położenia stabilnego defektu punktowego, zaznaczonego fioletowym okręgiem. Należy podkreślić, iż poprzez dopasowanie parametrów skanowania, przesuwanie cząsteczek jest wysoce selektywne i dotyczy jedynie oligomerów z brzegu warstwy. Jest to oczywiście związane z faktem dużo słabszego efektywnego oddziaływania cząsteczek brzegowych z warstwą i w konsekwencji ich słabszej stabilizacji względem cząsteczek z wnętrza warstwy.

Przedstawione wymuszone i kontrolowane przemieszczanie pojedynczych oligomerów 3,3''-DOTT w monowarstwie jest powtarzalne i może być realizowane cyklicznie w wielu etapach. W konsekwencji, mały wakans o wymiarach pojedynczych cząsteczek może być przesuwany w sposób kontrolowany wzdłuż rzędu cząsteczek na dużo większe odległości. Przykładowy efekt takiej manipulacji przedstawiono na rys. 4.2.3.3.



Rysunek 4.2.3.3 Kontrolowane, indukowane potencjałem ostrza STM, przemieszczanie małego wakansu oznaczonego czerwoną strzałką w monowarstwie tetrameru na powierzchni HOPG: a) stan początkowy, $54 \times 54 \text{ nm}^2$, b) efekt końcowy $46 \times 46 \text{ nm}^2$. Parametry skanowania: $V_{bias} = +1,1 \text{ V}$, $I_t = 0,3 \text{ nA}$ w czasie obrazowania i $I_t = 0,8 \text{ nA}$ podczas manipulacji.

Zestawienie zdjęć ewidentnie potwierdza przesunięcie małego wakansu odpowiadającego absencji 5 oligomerów w rzędzie (zaznaczonego czerwoną strzałką) na odległość kilkudziesięciu nm (porównanie pozycji względem dużego wakansu zaznaczonego białą strzałką). Żółta strzałka i linie pokazują niezmienny rozmiar (5 rzędów cząsteczek) i pozycję dużego wakansu w kierunku zgodnym z orientacją

osi podłużnej cząsteczki. Jest to potwierdzenie spójności struktury warstwy w tym kierunku. Powyższy efekt uzyskano w wyniku kilkudziesięciu skanów wykonanych wzdłuż kierunku przemieszczenia wakansu.

Powtarzalność i stosunkowa łatwość przemieszczania pojedynczych cząsteczek w jednowymiarowych wakansach ewidentnie potwierdza brak zazębienia się podstawników alkilowych w kierunku osi podłużnej cząsteczki. W przeciwnym przypadku przemieszczanie cząsteczki nie byłoby tak selektywne i powinno wpływać na reorganizację położenia sąsiednich oligomerów. Tym samym opisana manipulacja potwierdziła wniosek o jednokierunkowej orientacji podstawników alkilowych w warstwach oligomerów 3,3''-DOTT, co istotnie różni się od zachowania tych grup w przypadku organizacji oligomerów izomeru 4,4''.

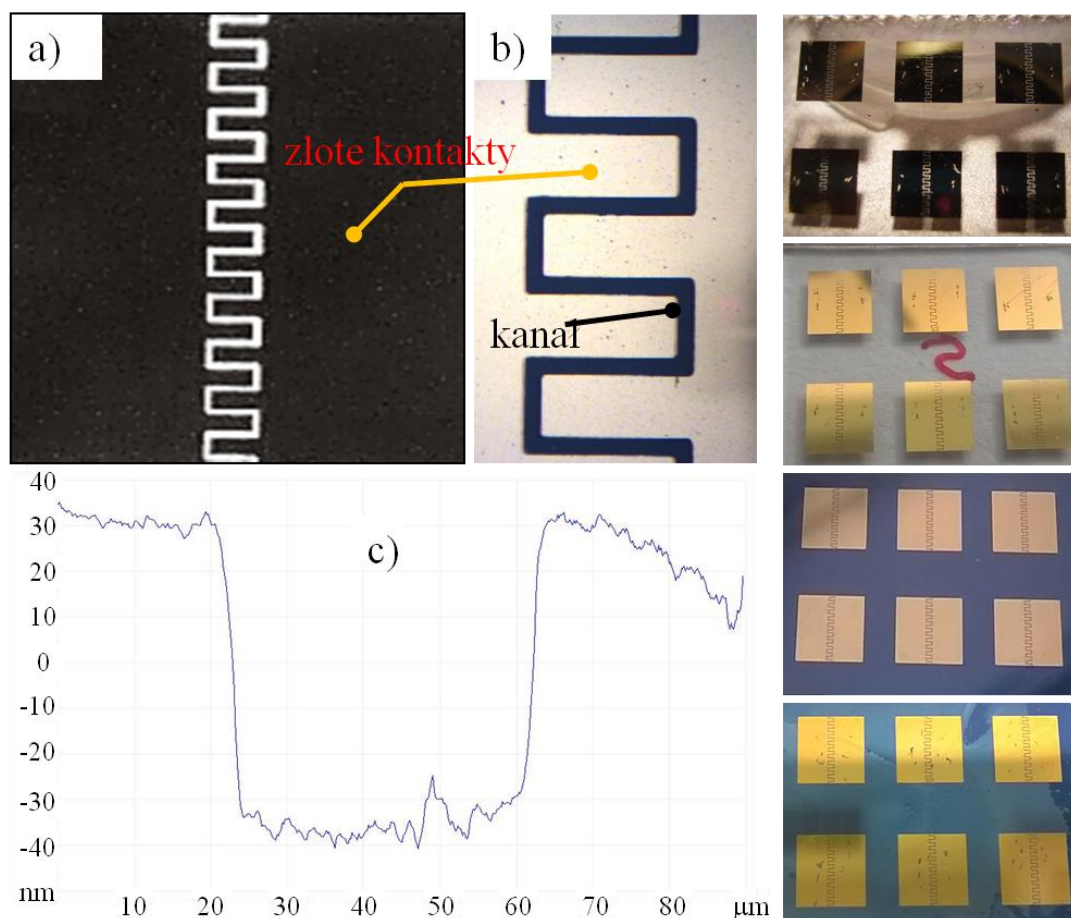
4.3. Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw monodispersyjnych frakcji 3,3''- i 4,4''-DOTT

Posiadając preparatywne ilości monodispersyjnych frakcji oligomerów 3,3''- i 4,4''-DOTT postanowiono przeprowadzić porównawcze badania właściwości elektrycznych cienkich warstw tych związków. Pomiary prowadzone były dla każdej frakcji o liczbie merów od dimeru do pentameru na warstwach czystych (niedomieszkowanych) i domieszkowanych. Celem poznawczym badań była analiza zależności przewodnictwa elektrycznego i efektu domieszkowania warstw od masy cząsteczkowej oligomeru.

4.3.1. Preparatyka układów i metodyka pomiarów przewodnictwa elektrycznego

Pomiary przewodnictwa elektrycznego warstw oligomerów wykonywane były na specjalnie wytwarzanych podłożach, zbudowanych z pary metalicznych elektrod naporowanych metodą PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*) na gładką powierzchnię nieorganicznego materiału o niskim przewodnictwie. Wykorzystano podłoża: szkło, mikę (SPI Supplies, USA) i krzem z warstwą powierzchniową tlenku krzemu (Ossila, UK). Naporowanie elektrod prowadzono w przygotowanym, metalowym układzie próżniowym, w warunkach próżni dynamicznej na poziomie 10^{-6} Torr. Komora eksperymentalna wyposażona była w próżniowe przepusty elektryczne, umożliwiające doprowadzenie prądu do układu naporowującego. Aby wytworzyć elektrody o ściśle określonych i powtarzalnych wymiarach, wykorzystywano komercyjnie dostępne maski (Ossila, UK). Parowanie złota z łódek wolframowych następowało przy przepływie prądu z zakresu 48÷56 A. Grubość wytworzonych elektrod była kontrolowana po każdym naporowaniu i wynosiła od 30 do 70 nm, co uzależnione było od ilości naporowywanego metalu i odległości podłoża od źródła parowania. Dzielący elektrody kanał charakteryzował się szerokością 30 μm

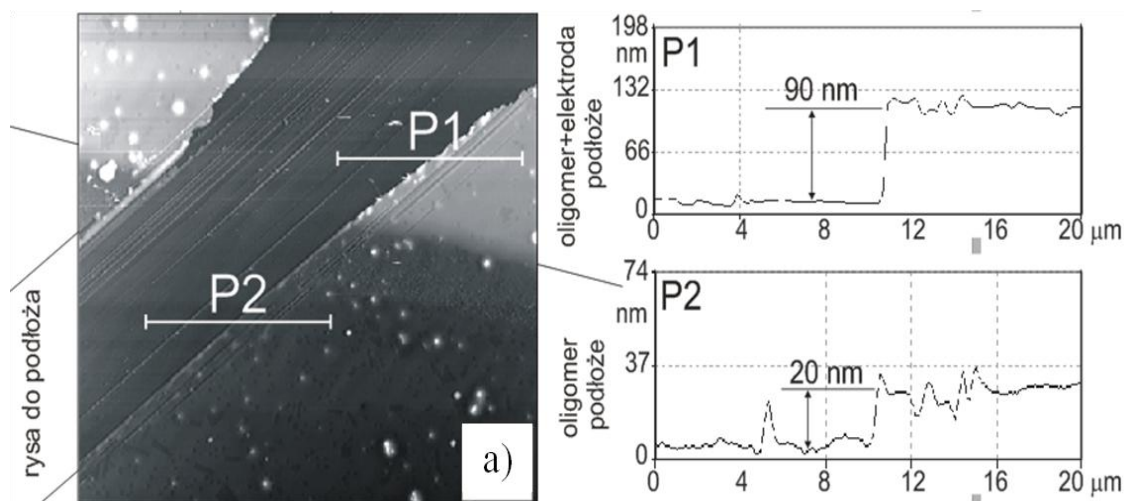
i długością 12 mm (rys. 4.3.1.1). Wymiary naparowywanych struktur kontrolowano przy użyciu mikroskopii sił atomowych AFM (Discoverer, TopoMetrix, USA).



Rysunek 4.3.1.1 Płytką dielektryka z naparowanymi złotymi elektrodami: a) obraz z mikroskopu optycznego, b) wyżej rozdzielczy obraz z mikroskopu AFM, c) profil AFM kanału z jego parametrami: szerokość 30 μm i grubość złotych elektrod 70 nm. Po prawej zdjęcia elektrod naparowanych na powierzchnię, od góry: miki, szkła i krzemu. Ostatnie zdjęcie pokazuje naniesioną warstwę oligomeru.

Cienkie warstwy półprzewodnikowe zostały wytworzone z serii monodispersyjnych frakcji badanych oligomerów izomerów 3,3'' i 4,4''-DOTT metodą *spin coating* przez odparowanie roztworu oligomeru na wirującym podłożu. Celem optymalizacji procesu było osiągnięcie warstw ciągłych, charakteryzujących się równomierną grubością i jednorodnym rozkładem oligomeru. Najlepsze wyniki otrzymano z użyciem roztworu oligomerów w chloroformie ($\sim 7 \text{ g/L}$) dla prędkości obrotowej podłoża $\sim 3000 \text{ obr/min}$ i czasie „ekspozycji” 5s. Geometrię całego układu, w tym grubość warstw kontrolowano z dokładnością nanometryczną przy użyciu mikroskopii sił atomowych. W tym celu na reprezentatywnej próbce na granicy złotej elektrody

pokrytej warstwą oligomeru wykonywano rysę do podłoża, której obraz mikroskopowy umożliwił wyznaczenie grubości zarówno elektrody jak i warstwy oligomerów. Rys. 4.3.1.2 stanowi typowy przykład obrazu takiego miejsca (powierzchnia w górnej części zdjęcia przedstawia obszar elektrody pokrytej warstwą organiczną, w dolnej części warstwa przykrywa jedynie podłoże, rysa wykonana do podłoża widoczna jest po przekątnej zdjęcia). Grubość nanoszonych warstw organicznych zmieniała się w zakresie 15÷25 nm i była kontrolowana dla każdej serii pomiarowej. Wartość tą porównywano do grubości uśrednionej po całej próbce. W metodzie tej warstwy oligomerów po zmyciu z powierzchni podłoża były rozcieńczane w chloroformie do stałej objętości. Masę oligomeru w warstwie oszacowywano na podstawie liniowej zależności Lamberta Beera absorbancji od stężenia roztworu. Grubość warstwy oszacowano z masy oligomeru i pola powierzchni podłoża pokrytego przez oligomery.



Rysunek 4.3.1.2 a) zdjęcie AFM powierzchni miki z fragmentem naporowanej złotej elektrody pokrytej na całej powierzchni warstwą oligomeru. Po prawej stronie znajdują się profile grubości: P1) naporowanej elektrody i warstwy 90nm, oraz P2) samej warstwy oligomeru 20nm. Oszacowana z pomiarów grubość elektrody wynosi 70 nm.

Pomiary wartości przewodnictwa elektrycznego warstw czystych oligomerów wykonywano w zamkniętej komorze, po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika, w przepływie inertnego gazu – argonu. Wielkością bezpośrednio mierzoną była wartość natężenia prądu (femtoamperomierz FSB-72, IChF PAN) przepływającego przez warstwę oligomeru w wyniku przyłożenia napięcia pomiędzy złotymi elektrodami (w zakresie 1÷10 V). Wykorzystano dwa typy sond pomiarowych – dwu

i czterostrzowy. Porównanie wyników obu serii pomiarów wykazywało dużą zbieżność potwierdzając dobry kontakt cienkiej warstwy z elektrodami w stosowanej geometrii układu pomiarowego. Wynikiem każdego pomiaru były krzywe prądowo-napięciowe zarejestrowane w kontrolowanej temperaturze 25 °C przy napięciu modulowanym o wartość 2 V. W celu analizy statystycznej, pomiary wykonano dla kilku próbek każdej z badanych frakcji obydwu pochodnych. Wartości przewodnictwa właściwego σ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] wyliczono z zależności liniowej I/V w badanym zakresie napięcia według wzoru:

$$\sigma [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}] = \frac{L [\text{m}] \cdot I [\text{A}]}{x [\text{m}] \cdot z [\text{m}] \cdot U [\text{V}]} \quad (4.3.1.1)$$

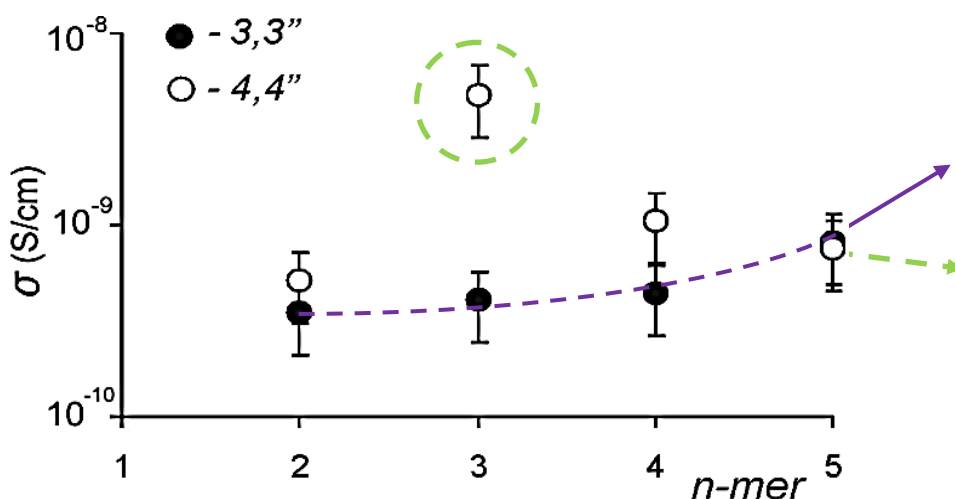
gdzie: σ - właściwe przewodnictwo elektryczne oligomeru, L - grubość warstwy oligomeru, I - wartość mierzonego prądu, x - długość kanału separującego złote elektrody (12 mm), z - szerokość kanału (30 μm), U - wartość napięcia przyłożonego między elektrodami.

Przewodnictwo warstw oligomerów domieszkowanych było mierzone w analogiczny sposób w specjalnym, zamkniętym reaktorze sprzężonym z elektrochemiczną mikrowagą kwarcową (EQCM 5710, IChF PAN). Procedurę pomiarową rozpoczynano po upływie piętnastu minut od rozpoczęcia domieszkowania, przy ciągłym i ustalonym przepływie czynnika domieszkującego – jodu (cz.d.a., POCh) sublimowanego w strumieniu argonu. Procedura miała na celu zapobieżenie procesowi samoistnego oddomieszkowania na skutek niekontrolowanej desorpcji czynnika domieszkującego.

Cienkie warstwy oligomerów naniesione na powierzchnię dwutlenku krzemu (układ Si/SiO₂) oraz szkła kwarcowego (zwykłego, jak i liofilizowanego z użyciem różnego typu silanów), były bardziej zdefektowane i wykazywały gorszą jednorodność w porównaniu do warstw nanoszonych na atomowo gładką powierzchnię miki. Miało to swoje konsekwencje w powtarzalności pomiarów właściwości elektrycznych warstwy. Zastosowanie podłoża kwarcowego powodowało również późniejsze problemy w pomiarach elektrycznych, związane z adsorpcją wody z atmosfery na powierzchni podłoża. W tej sytuacji postanowiono zawęzić analizę wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego do warstw oligomerów naniesionych na powierzchnię miki. Pomiary te wykazywały zadawalającą dokładność i powtarzalność.

4.3.2. Przewodnictwo elektryczne warstw czystych oligomerów

Rys. 4.3.2.1 przedstawia wykres wartości przewodnictwa właściwego cienkich warstw czystych oligomerów obu izomerów (3,3'' i 4,4''), otrzymanych z monodispersyjnych frakcji od dimeru do pentameru. Wartości przewodnictwa zawierają się w przedziale od $3,5 \cdot 10^{-10}$ do $4,8 \cdot 10^{-9}$ S \cdot cm $^{-1}$. Zwróćmy uwagę, iż wartości te są o około rząd wielkości mniejsze od wyników literaturowych zarejestrowanych dla nie domieszkowanego α,ω -dimetyloheksatiofenu [13]. W przypadku izomeru 3,3''-DOTT zaobserwowano wyraźny efekt stopniowego, monotonicznego wzrostu wartości mierzonego przewodnictwa w funkcji długości łańcucha oligomeru.



Rysunek 4.3.2.1 Zestawienie wartości właściwego przewodnictwa elektrycznego warstw oligomerów 3,3''-DOTT i 4,4''-DOTT w funkcji długości oligomeru, badanych w formie podstawowej, nie domieszkowanej.

Zależność jest więc zbieżna z oczekiwaną na podstawie zmian właściwości elektronowych pojedynczej makrocząsteczki. Zwróćmy uwagę, iż rozszerzenie skoniugowanego systemu wiązań π , w konsekwencji wzrostu ciężaru oligomeru, prowadzi do lepszego rozmycia chmury elektronów π (nośników ładunku elektrycznego) wzdłuż rdzenia molekuly. W rezultacie, przewodnictwo oligomeru rośnie ze wzrostem jego masy. Obserwowana dla tego izomeru zależność jest więc potwierdzeniem faktu dominującego wpływu właściwości elektronowych pojedynczej cząsteczki na przewodnictwo warstwy. Wniosek jest zatem zbieżny z obserwacjami mikroskopowymi wskazującymi, iż w przypadku tego izomeru

organizacja nadcząsteczkowa nie wykazuje zmian w zależności od długości oligomeru w badanym zakresie mas cząsteczkowych. Wobec tego należy oczekiwać, iż wpływ tego czynnika na przewodnictwo warstwy nie ma w tym przypadku istotnego znaczenia.

Omawiana zależność w przypadku oligomerów izomeru 4,4'' jest inna. Obserwujemy najpierw silny wzrost przewodnictwa pomiędzy dimerem i trimerem, a następnie dla większych oligomerów, jego monotoniczny spadek ze wzrostem masy cząsteczki. Powyższy wynik wykazuje zbieżność z obserwacjami zmian organizacji nadcząsteczkowej w monowarstwie. Przypomnijmy, iż jedynie krótkie oligomery tego izomeru (dimer i trimer) wykazują tendencję do organizacji dwuwymiarowej. Powyżej trimeru, w wyniku zwiększającej się asymetrii oddziaływań nadcząsteczkowych postępującej z wydłużaniem cząsteczki, organizacja dwuwymiarowa załamuje się i dłuższe oligomery porządkują się jedynie w formie jednowymiarowych kolumn. Ta bardzo znacząca zmiana typu uporządkowania z dwu- na jednowymiarowe musi mieć wpływ na właściwości elektryczne warstwy. Jest nią obserwowane dla oligomerów dłuższych od trimeru zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego w wyniku pogorszenia stopnia uporządkowania i kontaktu pomiędzy mniejszymi, jednowymiarowymi agregatami cząsteczek. Niestety nie było możliwym przeprowadzenie bezpośrednich badań przewodnictwa warstw oligomerów dłuższych niż pentamer ze względu na brak monodispersyjnych frakcji takich cząsteczek. Porównując jednak trendy krzywych przewodnictwa obu izomerów możemy stwierdzić, iż w konsekwencji omawianego spadku, przewodnictwo pentameru i dłuższych oligomerów 4,4'' jest mniejsze od przewodnictwa analogicznych makrocząsteczek izomeru 3,3''. Powyższa relacja jest logiczna biorąc pod uwagę właściwości pojedynczej cząsteczki, tj. fakt bardziej elastycznego, skręconego przestrzennie rdzenia i tym samym gorszego sprzężenia wiązań skoniugowanych w przypadku oligomerów podstawionych łańcuchami alkilowymi w pozycjach 4,4'' w porównaniu do sztywnych rdzeni cząsteczek izomeru 3,3''. Analizując wykres widzimy jednak ważną niekonsekwencję w tej relacji. Dotyczy ona tylko warstw lżejszych frakcji – do tetrameru, dla których wartości przewodnictwa elektrycznego izomeru 3,3'' są mniejsze (w przypadku trimeru różnica jest na poziomie rzędu wielkości). Wytlumaczenie tej odwrotnej relacji charakteryzującej tylko warstwy lżejszych oligomerów jest zagadnieniem otwartym. Jedną z prawdopodobnych przyczyn, która powinna być brana pod uwagę,

jest konsekwencja różnicy w dwuwymiarowej organizacji nadcząsteczkowej pomiędzy krótkimi oligomerami obu izomerów i jej wpływ na organizację trójwymiarową oraz makroskopowe przewodnictwo elektryczne warstw. Wiarygodna dyskusja tego punktu wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań, które wykraczają poza przyjęty program tej pracy. Podsumowując przypadek izomeru 4,4'' możemy stwierdzić, iż przewodnictwo elektryczne warstw tych oligomerów istotnie zależy od dwóch czynników o przeciwnym działaniu: po pierwsze masy cząsteczkowej, której wzrost wzmacnia przewodnictwo, po drugie organizacji nadcząsteczkowej. W przypadku tego izomeru wzrost masy cząsteczkowej powoduje przemianę uporządkowania cząsteczek z dwuwymiarowego na jednowymiarowe, obarczone zaburzeniem kontaktu między agregatami cząsteczek, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia ruchliwości nośników ładunku w warstwie.

4.3.3. Przewodnictwo elektryczne warstw domieszkowanych oligomerów

Kolejny etap podjętych badań dotyczy pomiarów przewodnictwa właściwego warstw badanych oligomerów w formie wysoko-przewodzącej (kationowej) domieszkowanych parami jodu. Pomiarzy prowadzono w zamkniętym reaktorze sprzężonym z mikrowagą kwarcową. Nanoszenie warstw oligomerów, ich wysychanie i proces ilościowej sorpcji jodu kontrolowano w warunkach *in situ* monitorując zmiany częstotliwości drgań podłoży kwarcowych pokrytych warstwą organiczną eksponowaną na pary jodu.

Pierwszym podstawowym etapem pomiarów było określenie ilości domieszki, jaka wnika do warstwy badanego oligomeru. Przebieg tych pomiarów był następujący:

- przygotowanie warstwy półprzewodnika organicznego na powierzchni rezonatora kwarcowego - nakroplenie znanej ilości roztworu badanej frakcji oligomeru (określonej objętości roztworu o oznaczonym stężeniu);
- rejestracja punktu stabilizacji częstotliwości rezonansowej obciążonego oligomerem rezonatora kwarcowego, wiązane z całkowitym odparowaniem rozpuszczalnika z naniesionej warstwy;

- wykonanie pierwszego domieszkowania warstwy przez przepuszczanie nad nią sublimowanego w argonie jodu w ustalonych warunkach przepływu czynnika domieszkującego, identycznych dla wszystkich badanych oligomerów;
- przeprowadzenie domieszkowanego oligomeru do formy podstawowej (niedomieszkowanej) przez desorpcję czynnika domieszkującego w strumieniu gazu obojętnego – argonu;
- wykonanie kolejnych, cyklicznych domieszkowań i oddomieszkowań w celu określenia odwracalności tego procesu i jego ilościowego przebiegu dla oligomerów obydwu badanych pochodnych.

Celem pomiarów było wyznaczenie krzywych czasowych zmian częstotliwości rezonansowej Δf [Hz] rezonatora kwarcowego pokrytego warstwą organiczną. Przypomnijmy, iż całkowita zmiana częstotliwości rezonansowej Δf_{total} jest sumą zmian częstotliwości wywołanych dwoma czynnikami: zmianą masy warstwy Δf_{mass} i zmianą jej właściwości reologicznych (lepkościowo-elastycznych) Δf_{vis} [312-315]:

$$\Delta f_{total} = \Delta f_{mass} + \Delta f_{vis} = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{A'(\mu_Q \rho_Q)^{1/2}} + (-f_0^{3/2})\left(\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_Q \rho_Q}\right)^{1/2} \quad (4.3.3.1)$$

gdzie: f_0 – podstawowa częstotliwość rezonansowa przetwornika kwarcowego (10 MHz), Δm – zmiana jego masy, A' – akustycznie czynna powierzchnia rezonatora kwarcowego (0,2 cm²), μ_Q – moduł ścinający kwarcu (2,95·10¹¹ g·cm⁻¹·s⁻²), ρ_Q – gęstość kwarcu (2,65 g·cm⁻³), η_L , ρ_L , odpowiednio lepkość i gęstość cienkiej warstwy oligomeru.

Rezystancję dynamiczną rezonatora definiujemy następująco:

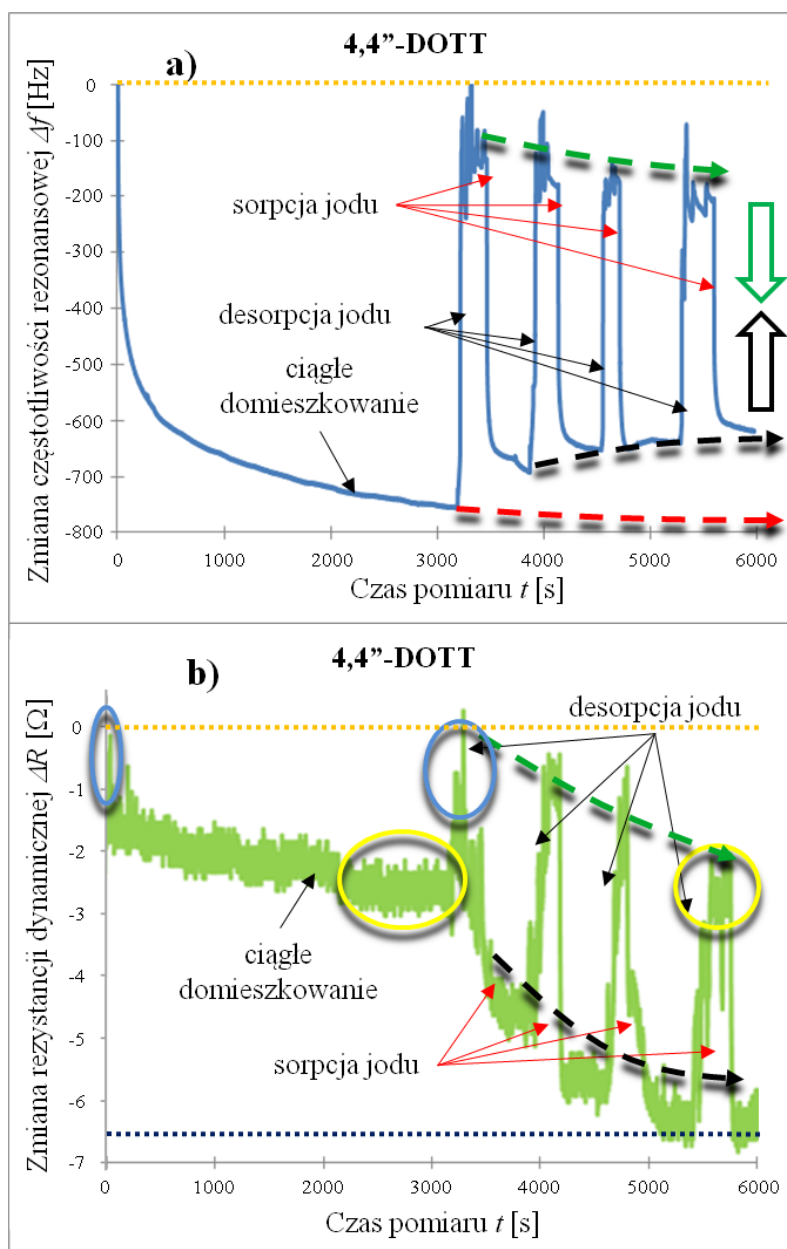
$$\bar{R} = \frac{A'}{k^2} (2\pi f_0 n_L \rho_L)^{1/2} \quad (4.3.3.2)$$

gdzie: $k^2 = 7,74 \cdot 10^{-3}$ (A²·s²·cm⁻²) oznacza elektromechaniczną stałą sprzężenia rezonatora [313].

Rezystancja dynamiczna zależy więc od współczynnika lepkości dynamicznej i gęstości warstwy. Zmiana tej wielkości w trakcie domieszkowania informuje nas zatem o zmianie właściwości lepkościowo-elastycznych warstwy. Łącząc ze sobą równania (4.3.3.1) i (4.3.3.2), otrzymujemy końcową zależność umożliwiającą wyznaczenie rezystancji dynamicznej R z mierzonej eksperymentalnie składowej Δf_{vis} zmiany częstotliwości rezonansowej:

$$\Delta f_{vis} = -\frac{k^2 \bar{R} f_0}{\pi A' (2 \mu_Q \rho_Q)^{1/2}} \quad (4.3.3.3)$$

Metoda mikrogravimetrii piezoelektrycznej umożliwia zatem niezależne rejestrowanie w czasie zmian obu składowych częstości rezonansowej rezonatora. Po przeliczeniu, pomiar ten dostarcza również informacji o zmianach masy (ilości sorbowanej domieszki) i rezystancji dynamicznej (właściwości lepkościowo-elastycznych) warstwy podczas jej domieszkowania. Rys. 4.3.3.1 przedstawia przykład reprezentatywnych wyników otrzymanych podczas domieszkowania warstwy pentameru 4,4''-DOTT.

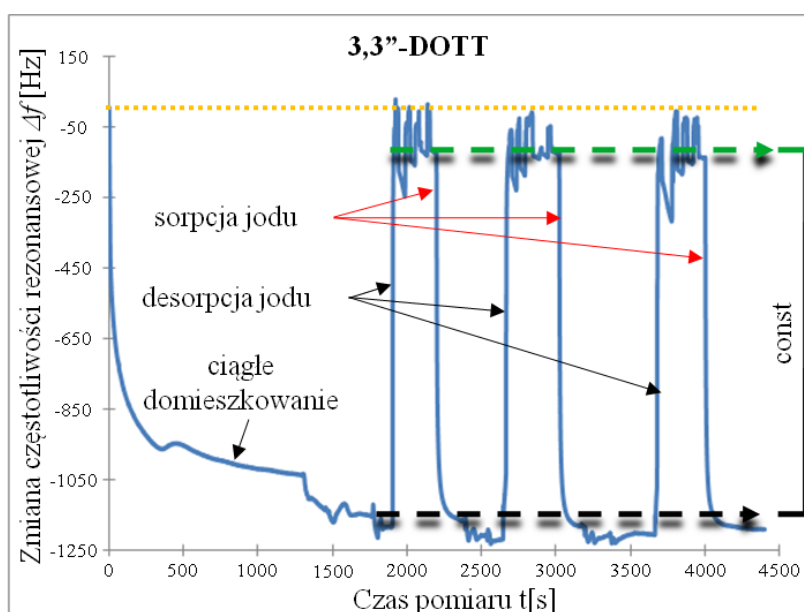


Rysunek 4.3.3.1 Reprezentatywne krzywe czasowe zmian: a) częstości rezonansowej (Δf [Hz]), b) rezystancji dynamicznej (ΔR [Ω]) w trakcie ciągłego i cyklicznego domieszkowania i oddomieszkowania warstwy pentameru 4,4''-DOTT w parach jodu i przepływie argonu.

W czasie pierwszego etapu oddziaływania warstwy z jodem – ciągłego domieszkowania (w przepływie jodu w gazie nośnym argonie) częstotliwość rezonansowa rezonatora monotonicznie maleje. Powyższy efekt należy wiązać ze wzrostem masy warstwy domieszkowanego oligomeru na skutek sukcesywnego lokowania się jonów domieszki w warstwie. Przebieg tej zależności wskazuje na powolne wysycanie warstwy przez jod, prowadzące dla dłuższych czasów (ponad 1 h) do osiągnięcia równowagi na poziomie zmiany częstotliwości -800 Hz względem częstotliwości rezonatora pokrytego warstwą niedomieszkowanego oligomeru (poziom $\Delta f_{mass} = 0$ Hz, pomarańczowa kropkowana linia). W kolejnych etapach warstwę poddawano cyklicznej procedurze: desorpcji domieszki (poprzez przepływ czystego argonu nad warstwą) i ponownemu domieszkowaniu (przepływ par jodu w argonie). Zgodnie z oczekiwaniami, częstotliwość rezonansowa kwarcu odpowiednio reaguje ze zmianą masy: zwiększa się lub zmniejsza w konsekwencji odpowiednio oddomieszkowania i domieszkowania warstwy oligomeru. Zwróćmy jednak uwagę, iż powyższe zmiany nie są w pełni odwracalne. W konsekwencji, oba procesy w kolejnych cyklach nie prowadzą do odpowiednio stałych poziomów równowagowych częstotliwości rezonansowej. I tak, częstotliwość równowagowa, rejestrowana po oddomieszkowaniu warstwy, delikatnie maleje ze wzrostem liczby cykli (górną, przerywaną linią na wykresie z rys. 4.3.3.1a). Zależność ta świadczy, iż proces oddomieszkowania nie jest całkowity, tzn. prowadzi do pozostawienia części domieszki w warstwie. Przeciwną zależność obserwujemy w odniesieniu do częstotliwości równowagowej po domieszkowaniu warstwy. Wielkość ta rośnie ze wzrostem liczby cykli. Ta obserwacja może być jednoznacznie wiązana ze zmniejszaniem się z liczbą cykli ilości domieszki mogącej wysycić warstwę oligomeru. Należy podkreślić, iż niepełna odwracalność omawianych procesów była jakościowo potwierdzona dla warstw wszystkich badanych oligomerów izomeru 4,4''-DOTT. Możemy więc podsumować, iż cyklicznie prowadzone domieszkowanie w warstwach tego izomeru prowadzi do zmian w strukturze warstwy adsorbentu. W wyniku kolejnych cykli, struktura warstwy zmienia się w kierunku redukcji liczby dostępnych miejsc sorpcji dla domieszki. Jednocześnie zmniejsza się ilość domieszki desorbowanej, co wskazuje na postępujący z liczbą cykli wzrost ilości domieszki nieodwracalnie zaimplementowanej w warstwie. Powyższe wnioski potwierdza również analiza zmian rezystancji dynamicznej. Ciągłe domieszkowanie warstwy oligomeru prowadzi do obniżenia rezystancji dynamicznej rezonatora

o ok. $-2,5 \Omega$ (podobnie jak na poprzednim wykresie za stan początkowy przyjęto rezystancję rezonatora pokrytego warstwą niedomieszkowanego oligomeru ($\Delta R = 0 \Omega$)). Zgodnie z przedstawionym wzorem (4.3.3.2) spadek rezystancji dynamicznej, przy założeniu stałych parametrów rezonatora kwarcowego obojętnego na oddziaływanie z jodem, należy wiązać ze zmniejszeniem iloczynu współczynnika lepkości dynamicznej i gęstości warstwy. Wprowadzenie domieszki powoduje więc usztywnienie, zwiększenie elastyczności struktury warstwy. Opisywana nieodwracalność cykli sekwencyjnego oddomieszkowania/domieszkowania obserwowana jest w tym przypadku w postaci obniżania się z liczbą cykli poziomów równowagowej rezystancji dynamicznej w obu stanach: domieszkowanym i niedomieszkowanym. Należy podkreślić, iż warstwa po domieszkowaniu w ostatnim przedstawionym cyklu (4-tym) wykazuje rezystancję dynamiczną porównywalną do rezystancji niepokrytego oligomerem czystego rezonatora (zaznaczony linią kropkowaną poziom odpowiadający na wykresie ok. $-6,5 \Omega$), co potwierdza ewidentne usztywnienie warstwy.

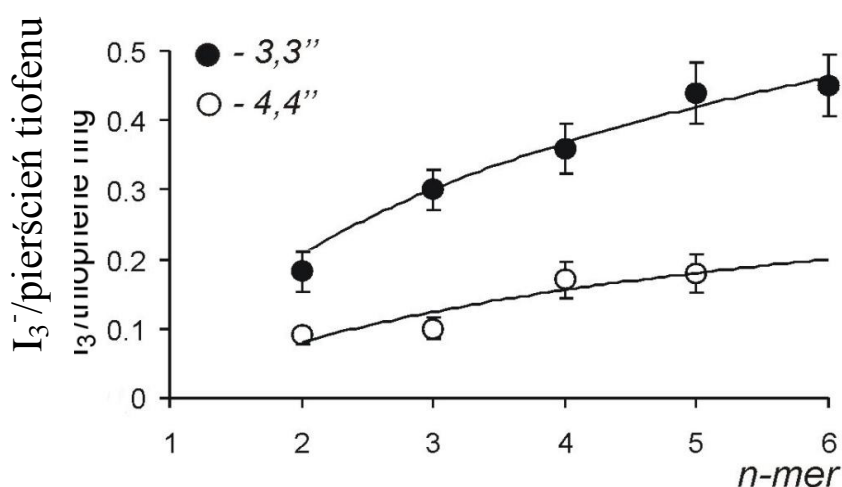
Warstwy oligomerów izomeru 3,3''-DOTT, z uwagi na inny okołordzeniowy rozkład podstawników alkilowych, wykazały odmienną reakcję na obecność domieszkujących jonów I_3^- . Przykładowy wykres zmian częstotliwości rezonansowej Δf [Hz] porównywalnej warstwy pentameru izomeru 3,3''-DOTT przedstawiono na rys. 4.3.3.2.



Rysunek 4.3.3.2 Zmiany częstotliwości rezonansowej oscylatora kwarcowego pokrytego warstwą pentameru 3,3''-DOTT, w czasie ciągłego domieszkowania i cyklicznej desorpcji/adsorpcji domieszki.

Podobnie jak dla pochodnej 4,4''-DOTT, także i w tym przypadku wprowadzenie domieszki do warstwy zwiększyło jej ciężar i w konsekwencji obniżyło częstotliwość rezonansową oscylatora kwarcowego (linię odniesienia czystej warstwy $\Delta f = 0$ Hz zaznaczono kropkowaną kreską). Zwróćmy jednak uwagę na dwa interesujące szczegóły różniące oba izomery. Po pierwsze, całkowity spadek częstotliwości rezonansowej do stanu równowagowego o ok. -1150 Hz, obserwowany w trakcie ciągłego domieszkowania pentameru 3,3''-DOTT, jest co do wartości bezwzględnej większy od obserwowanego dla analogicznej warstwy pentameru 4,4''-DOTT (około -750 Hz). Porównanie to oznacza większą dostępność miejsc sorpcyjnych dla jonów domieszki i w konsekwencji większe równowagowe stężenie domieszki w warstwie oligomeru 3,3''-DOTT. Wyjaśnienie tego faktu na podstawie różnic w konformacji obu izomerów i ich organizacji w warstwie będzie przedmiotem dyskusji w kolejnej części tego rozdziału. W tym miejscu zwróćmy natomiast uwagę na znacznie szybszą kinetykę sorpcji domieszki w trakcie ciągłego domieszkowania warstw oligomeru 3,3''-DOTT (blisko dwukrotna różnica czasów osiągnięcia stanu równowagi pomimo zachowania tych samych warunków domieszkowania) i ich cyklowania w porównaniu do warstw izomeru 4,4''-DOTT (widać to bardziej wyraźnie po ujednoczeniu osi czasu na obu wykresach: rys. 4.3.3.1a i rys. 4.3.3.2). Porównanie to świadczy o szybszych procesach sorpcji i desorpcji jonów domieszki w warstwach oligomeru 3,3''-DOTT. Po drugie, istotną i ewidentną różnicą między reakcją warstw obu izomerów na oddziaływanie z jodem, jest odwracalność (bądź nie) cykli domieszkowania i oddomieszkowania. W przeciwieństwie do warstw oligomerów 4,4''-DOTT, tylko izomery 3,3''-DOTT ulegają domieszkowaniu i oddomieszkowaniu w sposób odwracalny. Jak widać na załączonym wykresie (rys. 4.3.3.2) równowagowe wartości częstotliwości rezonansowej warstwy 3,3''-DOTT domieszkowanej i po oddomieszkowaniu nie zmieniają się w trakcie cyklowania (linie przerywane). Świadczy to, iż proces domieszkowania w przypadku tego izomeru nie wpływa na zmianę struktury warstwy. Fakt ten może również tłumaczyć wolniejszą kinetykę procesów domieszkowania warstw drugiego izomeru (4,4''-DOTT), gdyż w tym przypadku procesom sorpcji i desorpcji domieszki towarzyszy dodatkowo reorganizacja struktury warstwy.

Na rys. 4.3.3.3 porównano zależności maksymalnego poziomu domieszkowania warstw oligomerów badanych izomerów 3,3'' i 4,4'' w funkcji ciężaru cząsteczkowego frakcji. W tym miejscu należy przypomnieć, iż przeciwjony towarzyszące dodatnio naładowanym łańcuchom domieszkowanych oligomerów ulegają sorpcji w objętości warstwy w postaci anionu polihalogenkowego I_3^- . Na taką formę domieszki w warstwach wskazują literaturowe opisy rezultatów badań prowadzone metodami spektroskopii Ramana [316, 317] i Mössbauera [318].



Rysunek 4.3.3.3 Ilościowa sorpcja przeciwjonów I_3^- dla oligomerów 3,3''- i 4,4''-DOTT.

W pracy własnej, w celu oszacowania ilości domieszki z rejestrowanej zmiany masy warstwy, przyjąłem tą samą postać chemiczną przeciwjonu I_3^- w warstwach badanych oligomerów. Poziom domieszkowania zdefiniowano jako ilość domieszki (I_3^-) przypadającej na pojedynczy pierścień tiofenu.

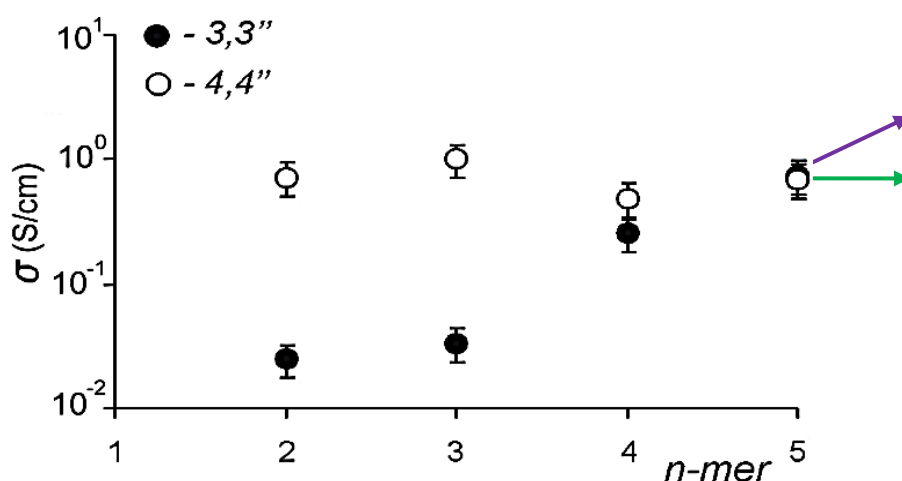
Otrzymane wykresy dowodzą dwóch istotnych zależności:

- Po pierwsze, wskazują na tendencję oligomerów obu pochodnych do wzrostu ilości domieszki przypadającej na pierścień tiofenu wraz z długością oligomeru. Zależność tę można wyjaśnić na gruncie termodynamiki, a dokładniej zależności potencjału tworzenia kationorodników od masy cząsteczkowej oligomeru. Pokrop i wsp. [262] wykazali, iż czterokrotne zmniejszenie długości analogicznej pochodnej oligotiofenu prowadzi do wzrostu potencjału jego utleniania o wartość 130 mV. Zmniejszenie potencjału utleniania, oczekiwane

ze wzrostem długości oligomeru, skutkuje zatem zwiększeniem dodatniego ładunku, jaki może zostać generowany w łańcuchu oligomeru. Dodajmy, iż powstałe kationorodniki i dikationy charakteryzują się wyższą stabilnością. Wobec tego obserwowana zależność silniejszego domieszkowania dłuższych łańcuchów oligomerów jest uzasadniona;

- Po drugie, zaobserwowano znaczne różnice w ilości sorbowanej domieszki pomiędzy różnymi izomerami. Pomimo faktu tego samego trendu w poziomach domieszkowania ilość domieszki i jednocześnie przeciwjonów jest znacznie większa dla serii oligomerów 3,3''-DOTT w porównaniu do 4,4''-DOTT. Teoretycznie, z uwagi na budowę chemiczną i strukturę cząsteczki, materiały te powinny charakteryzować się podobnym stopniem domieszkowania. Wyniki eksperymentu najwyraźniej wskazują na silny efekt przeszkód przestrzennych dla wnikania par jodu do warstw pochodnej 4,4''-DOTT. Występujące w strukturze tego oligomeru połączenia merów typu głowa-głowa (HH), powodują skręcenie rdzenia cząsteczki i w konsekwencji jej niepłaską konformację w roztworze i warstwie (potwierdzoną np. pomiarami spektroskopowymi, supporting information [196]). Efektem tego jest redukcja przestrzeni dostępnej dla absorpcji jonów domieszki. Ten efekt uzasadnia, dlaczego dla bardziej plastycznych, przestrzennie skręconych oligomerów alkilotiofenów 4,4''-DOTT domieszkowanie parami jodu jest termodynamicznie mniej efektywne niż w przypadku sztywniejszych, bardziej uporządkowanych w warstwie oligomerów 3,3''-DOTT.

Przypomnijmy, że przewodnictwo właściwe warstw domieszkowanych jest funkcją dwóch podstawowych czynników: ilości domieszki w warstwie, którą wyznaczono grawimetrycznie, oraz ruchliwości nośników prądu. Z tego punktu widzenia, wyraźna różnica ilości sorbowanej domieszki pomiędzy różnymi izomerami badanych oligomerów, sugeruje większe wartości przewodnictwa dla oligomerów 3,3''-DOTT niż dla odpowiednich frakcji 4,4''-DOTT. Porównanie wyników pomiarów nie wykazało jednak tak prostej korelacji (rys. 4.3.3.4).



Rysunek 4.3.3.4 Właściwe przewodnictwo elektryczne domieszkowanych oligomerów 3,3''- i 4,4''-DOTT.

Podsumowując tą część badań możemy powiedzieć, że ewidentnie obserwowaną zmianą dla warstw wszystkich domieszkowanych oligomerów w porównaniu do warstw niedomieszkowanych jest drastyczny wzrost przewodnictwa (o osiem rzędów wielkości). W przypadku izomeru 4,4'' przewodnictwo jest zasadniczo niezależne w badanym zakresie od ciężaru cząsteczkowego oligomeru. Powyższa obserwacja oznacza więc, iż ruchliwość ładunku w warstwach domieszkowanych oligomerów izomeru 4,4'' jest niezależna lub nieznacznie zależy od masy cząsteczkowej oligomeru. W tym miejscu warto podkreślić, że wartość przewodnictwa obserwowana dla dimeru jest o około rząd wielkości większa od przewodnictwa α,ω -dimetyloheksatofenu [13], oligomeru o tej samej liczbie pierścieni tiofenowych, a więc tej samej długości rdzenia, ale innej liczbie, długości i miejscu lokalizacji podstawników alkilowych.

Zależność przewodnictwa warstw oligomerów 3,3'' od ich masy cząsteczkowej jest zasadniczo odmienna. Obserwujemy w tym przypadku monotoniczny wzrost przewodnictwa warstwy z masą cząsteczkową oligomeru. Jest to zależność zbieżna ze zwiększaniem się ilości domieszki w warstwie (porównanie rys.: 4.3.3.3 i 4.3.3.4). Zwróćmy jednak uwagę, iż przewodnictwo warstw krótszych oligomerów (do tetrameru) tego izomeru jest wyraźnie mniejsze od przewodnictwa warstw porównywalnych oligomerów izomeru 4,4''. Wydaje się to niezgodne z wykazanim powyżej wyższym poziomem domieszkowania warstw izomeru 3,3'' w porównaniu do pochodnej 4,4''. Zestawienie tych zależności wskazuje zatem, iż warstwy krótszych

oligomerów 3,3'' muszą charakteryzować się dużo mniejszą ruchliwością nośników prądu, zmniejszającą efektywnie ich przewodnictwo. W tym miejscu należy podkreślić, iż oligomery obu izomerów wykazują różną tendencję w organizacji nadcząsteczkowej. Przykładem jest tu istotne dla przewodnictwa zachowanie się podstawników alkilowych. W przeciwieństwie do izomeru 4,4'', dla którego łańcuchy alkilowe są wzajemnie niezależne i lokowane w warstwie pomiędzy rdzeniami cząsteczek w dwóch kierunkach, podstawniki izomerów 3,3'' wzajemnie oddziałują ze sobą i tworzą sztywne segmenty cząsteczki zorientowane tylko prostopadle do osi podłużnej oligomeru. Powyższa różnica zasadniczo zmienia naturę i rozkład kontaktów sąsiednich cząsteczek w warstwie. Należy ponadto dodać, iż analiza przyczyn różnicy ruchliwości nośników prądu w warstwach obu izomerów jest zagadnieniem bardziej złożonym. Ruchliwość ładunku w warstwie zależy od szeregu czynników nie tylko o podłożu strukturalnym, ale również termodynamicznym, które dodatkowo muszą być brane pod uwagę w szerszej dyskusji przyczyn tej zależności.

5. Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem podjętych badań mikroskopowych (STM) były serie monowarstw naniesionych na HOPG z monodispersyjnych frakcji najkrótszych oligomerów (od dimeru do pentameru) dwóch grup alkilowych pochodnych tiofenu: 3,3''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu (w pracy oznaczone akronimem 3,3''-DOTT) oraz 4,4''-dioktylo-2,2':5',2''-tertiofenu (4,4''-DOTT).

Porównawcza analiza mikroskopowa prowadzona w rozdzielczości cząsteczkowej umożliwiła określenie korelacji między budową chemiczną rozważanych półprzewodników organicznych i strukturą nadcząsteczkową tworzonych warstw. Na podstawie uzyskanych informacji podjęto próbę analizy występujących oddziaływań nadcząsteczkowych w warstwie w celu określenia zależności między badanymi czynnikami i wysnucia wniosków o szerszym aspekcie poznawczym.

Uzyskane wyniki ewidentnie wskazały na istotną rolę zarówno masy cząsteczkowej, jak i formy izomerycznej na proces dwuwymiarowej samoorganizacji badanych oligomerów. Ponadto, pomiary przewodnictwa elektrycznego warstw naniesionych na izolator dały możliwość rozszerzenia dyskusji nad wpływem obserwowanych różnic w organizacji nadcząsteczkowej badanych oligomerów na właściwości elektryczne cienkich warstw.

Podjęte prace badawcze obejmowały trzy zasadnicze części: (1) oczyszczanie materiału organicznego do frakcji monodispersyjnych, (2) analizy mikroskopowe monowarstw badanych oligomerów oraz (3) badania przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw oligomerów i procesu ich domieszkowania.

Szczegółowe wnioski sformułowane w efekcie uzyskanych informacji w każdej z wymienionych części badań są następujące:

1. Oczyszczanie materiału do frakcji monodispersyjnych:

1.1. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, iż zastosowanie standardowej metody oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej oligomerów przy użyciu ekstrakcji rozpuszczalnikami o różnej sile elucji prowadzi jedynie do zawężania rozrzutu ciężaru cząsteczkowego oligomeru, co w przypadku generowania warstw o wysokim stopniu uporządkowania cząsteczek może być niewystarczające.

Powyższy wniosek wynika z faktu, iż oligomery tej samej substancji mogą wykazywać tendencję do różnej organizacji w zależności od długości makrocząsteczki. W przypadku frakcji polidispersyjnych może prowadzić to do istotnego w kontekście prowadzonych badań zahamowania procesu samoorganizacji.

1.2. Zaproponowano skuteczną metodę rozdziału i wydzielania oligomerów badanych pochodnych do frakcji monodispersyjnych przy użyciu połączonych metod separacji: cieczonej chromatografii kolumnowej, prowadzonej w normalnym układzie faz i chromatografii cienkowarstwowej. Wykazano, iż zastosowanie tej metody pozwala na wydzielenie dostatecznie czystego w rozumieniu ciężaru cząsteczkowego materiału badawczego.

Uzyskano dla każdego z badanych izomerów serię 4 frakcji quasi-monodispersyjnych od dimeru do pentameru. Czystość frakcji została potwierdzona spektrofotometrycznie, metodą chromatografii żelowej oraz poprzez bezpośrednie obserwacje mikroskopowe warstw w rozdzielczości cząsteczkowej.

1.3. Zaproponowano nietypowy układ do wydzielania frakcji monodispersyjnych badanych alkilotiofenów przy użyciu preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej, składający się z niepolarniej fazy stacjonarnej oraz również niepolarniej fazy ruchomej, którą tworzyły wybrane rozpuszczalniki alifatyczne.

Stwierdzono, iż rozpuszczalniki te nie dezaktywują fazy stacjonarnej, ale jedynie ją modyfikują zmieniając selektywność prowadzonego rozdziału. W opinii Autora jest to konsekwencją faktu, iż powierzchnia sorbentu

w wyniku adsorpcji cząsteczek rozpuszczalnika nie zmienia swojego charakteru (na fazie stacjonarnej modyfikowanej łańcuchami alkilowymi adsorbują się również łańcuchy alkilowe). Zaobserwowano interesującą zależność między wielkością cząsteczek stosowanego rozpuszczalnika (pentan, heksan, heptan) i zakresem mas cząsteczkowych oligomerów, których rozdział selektywnie umożliwia ten rozpuszczalnik. Badanie mechanizmu retencji w tym niestandardowym i interesującym układzie jest sprawą otwartą i będzie przedmiotem planowanych badań w przyszłości.

Opisana w pracy zależność umożliwiła przeprowadzenie efektywnej separacji w skali quasi-preparatywnej i otrzymanie frakcji badanych oligomerów o ściśle określonej masie cząsteczkowej.

2. Analiza mikroskopowa STM monowarstw badanych oligomerów:

2.1. Obserwacje mikroskopowe monowarstw otrzymanych z frakcji polidispersyjnych izomeru 4,4''-DOTT ewidentnie potwierdziły istotną rolę polidispersji w procesie formowania monowarstw adsorbatu i jej duży wpływ na ograniczenie procesu porządkowania cząsteczek. Monowarstwy w tym przypadku składają się w przeważającej większości z obszarów amorficznych poprzedzielanych małymi obszarami uporządkowanych cząsteczek. Powyższe ograniczenie wskazuje, iż dla tego izomeru makrocząsteczki o różnej długości wykazują tendencję do porządkowania się w agregaty o istotnie różnych parametrach strukturalnych.

2.2. Szczegółowe badania obszarów polikrystalicznych warstw otrzymanych z polidispersyjnych frakcji izomeru 4,4''-DOTT wykazały tendencję cząsteczek o różnej masie do samorzutnej separacji na powierzchni adsorbentu. Powyższy proces jest silnie zależny od czynników wpływających na ruchliwość cząsteczek na powierzchni stosowanego w badaniach grafitu (temperatura, oddziaływanie adsorbatu z podłożem) oraz na efektywny zasięg dyfuzji powierzchniowej (stężenie adsorbatu).

2.3. Badania mikroskopowe monowarstw tworzonych przez frakcje monodispersyjne DOTT wskazują na silną tendencję oligomerów o jednakowej długości do samoporzędkowania się na powierzchni stosowanego podłoża. Analiza tworzonych struktur nadcząsteczkowych wskazuje, iż porządkowanie cząsteczek jest w dominującym stopniu powodowane wzajemnym oddziaływaniem i zazębianiem się podstawników alkilowych sąsiednich cząsteczek w warstwie. Ewidentnym potwierdzeniem tego faktu jest istotna zmiana zachowania się grup alkilowych i typu uporządkowania cząsteczek wywołana elementarną zmianą położenia tych podstawników z ich przesunięciem o jeden atom węgla (porównanie izomerów 3,3'' i 4,4'').

2.4. Zaobserwowano interesującą ewolucję struktur nadcząsteczkowych tworzonych przez oligomery 4,4''-DOTT przy zwiększaniu ich masy cząsteczkowej: od regularnych, dwuwymiarowych kryształów, charakterystycznych dla dimeru i trimeru po jednowymiarowe „kolumny” tworzone przez cząsteczki tetra- i pentameru. Powyższa ewolucja jest konsekwencją zachowania się podstawników alkilowych tego izomeru, które będąc giętkimi elementami cząsteczki wykazują zdolność do swobodnego dostosowywania swojej orientacji w uzasadnionym energetycznie kierunku. W konsekwencji dzielą się one na dwie grupy w zależności od kierunku orientacji i zazębiania się w warstwie.

Łańcuchy w pozycjach terminalnych przyjmują orientację zbliżoną do osi podłużnej cząsteczki, podstawniki boczne ustawiane są natomiast w kierunku względem niej prostopadłym.

Wydłużenie oligomeru powoduje selektywny wzrost liczby bocznych podstawników alkilowych przy zachowaniu stałej dla wszystkich frakcji liczby podstawników końcowych. W konsekwencji wydłużanie łańcucha oligomeru generuje dysproporcje w liczbie bocznych i końcowych podstawników i prowadzi do zaniku symetrii oddziaływań międzycząsteczkowych w obu wzajemnie prostopadłych kierunkach.

Powyższy efekt jest obserwowany w postaci opisanej ewolucji organizacji nadcząsteczkowej z izotropowej (charakterystycznej dla krótkich oligomerów) do silnie anizotropowej (dłuższe oligomery) z preferowanym kierunkiem

oddziaływań międzycząsteczkowych prostopadłym do podłużnej osi symetrii cząsteczki w warstwie.

- 2.5. Szczegółowa analiza struktur monowarstwy izomerów 4,4'' wykazała współlistnienie domen rotacyjnych zorientowanych w 9 preferowanych kierunkach. Powyższy fakt jest konsekwencją symetrii podłoża HOPG (trójrotna oś symetrii) oraz uporządkowania oligomerów w różnych konformacjach w zależności od wzajemnego ustawienia terminalnych podstawników alkilowych.

Możemy zatem wyróżnić konformację: cis (trzy kierunki podstawowe skorelowane z osiami podłoża grafitu) oraz enancjomorficzne dwie konformacje trans (sześć kierunków indukowanych).

Zarejestrowano zmianę relacji liczb cząsteczek w konformacji cis i trans w monowarstwie w zależności od masy cząsteczkowej (długości) oligomeru. Wzrost długości oligomeru i w konsekwencji zwiększenie liczby podstawników bocznych powoduje przyrost liczby cząsteczek w warstwie posiadających konformację cis. Oligomery te orientowane są w warstwie prostopadle do jednej z osi krystalograficznych podłoża.

- 2.6. Zachowanie się podstawników alkilowych jest inne w przypadku izomerów 3,3''-DOTT.

Dużo mniejsza odległość pomiędzy tymi łańcuchami w merze powoduje ich wzajemne oddziaływanie, w konsekwencji czego tworzą się sztywne segmenty zorientowane w jednym kierunku – prostopadle do osi podłużnej makrocząsteczki. Uporządkowanie cząsteczek jest w przypadku tego izomeru konsekwencją dwóch typów oddziaływań: wzajemnego ząębienia się segmentów (par) łańcuchów alkilowych prostopadle do osi podłużnej oligomerów, oraz wzdłuż tej osi bezpośredniego oddziaływania rdzeni tiofenowych sąsiednich oligomerów.

Taki rozkład oddziaływań jest stabilny i niezależny od długości oligomeru powodując jakościowo jednakowy typ organizacji oligomerów tego izomeru niezależny od masy cząsteczkowej.

2.7. Jednokierunkowa orientacja i zazębianie się podstawników alkilowych pochodnej 3,3''-DOTT zostało potwierdzone w eksperymencie kontrolowanego przemieszczania pojedynczej makrocząsteczki w obrębie wakansu warstwy. Przemieszczanie było indukowane sondą mikroskopu w warunkach obniżonej rezystancji tunelowej. Ponadto, elementarne przemieszczenie makrocząsteczki wykonywane cyklicznie wykazało możliwość przesuwania wakansu w uporządkowanej monowarstwie na znaczne odległości.

2.8. Badania warstw mieszanych (pentameru i długich oligomerów) wskazały na istotną rolę preorganizacji cząsteczek w roztworze na końcowy efekt ich uporządkowania na podłożu stałym. Finalne uporządkowanie cząsteczek w warstwie jest zatem konsekwencją samoorganizacji cząsteczek w kolejnych etapach preparatyki warstw: a) w roztworze, oraz po naniesieniu adsorbentu b) na powierzchni podłoża. Przedstawione wyniki wskazały, iż relacja pomiędzy wpływem obu czynników może być różna w zależności od masy cząsteczkowej (długości) oligomeru.

3. Analiza właściwości elektrycznych warstw badanych oligomerów i procesu ich domieszkowania:

3.1. Zarejestrowano odmienne zależności przewodnictwa elektrycznego niedomieszkowanych warstw badanych izomerów od długości makrocząsteczki.

3.1.1. W przypadku izomeru 3,3''-DOTT przewodnictwo warstwy monotonicznie wzrasta w funkcji długości oligomeru. Zależność przewodnictwa jest więc zbieżna z przewidywanymi zmianami zachodzącymi w pojedynczej cząsteczce, tzn. wydłużanie rdzenia n-tiofenowego i w konsekwencji poszerzenie dystorsji Peierlsa prowadzi do zwiększenia koniugacji elektronów π i w konsekwencji wzrostu przewodnictwa cząsteczki.

Powyższy wniosek w połączeniu z obserwacją, iż struktura nadcząsteczkowa tej pochodnej nie ulega zmianie z ciężarem oligomeru wskazuje, że właściwości elektronowe pojedynczej cząsteczki determinują w tym przypadku przewodnictwo elektryczne warstwy.

3.1.2. W przypadku oligomerów 4,4''-DOTT przewodnictwo warstw najpierw silnie wzrasta (pomiędzy dimerem i trimerem), a następnie monotonicznie spada ze wzrostem masy cząsteczki (w zakresie do pentameru).

Powyższa obserwacja wykazuje zbieżność z obserwacjami zmian organizacji nadcząsteczkowej oligomerów tego izomeru w monowarstwie (załamanie organizacji dwuwymiarowej dla oligomerów dłuższych od trimeru). Świadczy to o silnym wpływie organizacji nadcząsteczkowej na przewodnictwo warstw oligomerów tego izomeru.

3.2. Pomiary równowagowe domieszkowania warstw wykazały dla obu izomerów wzrost z długością oligomeru średniego stężenia domieszki (I_3^-) przypadającej na pierścień tiofenu w warstwie. Zależność może być wyjaśniona zmianą potencjału utleniania oligomeru w funkcji jego masy.

Jednocześnie porównanie ilościowe wskazuje na znacząco wyższe stężenia domieszki w warstwach odpowiednich oligomerów izomeru 3,3'' w porównaniu do izomeru 4,4''. Wynik wskazuje zatem na silniejszy efekt przeszkód przestrzennych dla wnikania par jodu do warstwy oligomerów izomeru 4,4''. Należy to wiązać ze skręceniem i niepłaską konformacją rdzeni tych makročząsteczek.

3.3. Pomiary metodą mikrogravimetrii piezoelektrycznej wskazały ponadto na odmienną reakcję oligomerów obu izomerów na obecność domieszkujących jonów jodu.

Proces cyklicznego domieszkowania i oddomieszkowania warstw jest odwracalny dla oligomerów izomeru 3,3'' oraz ewidentnie nieodwracalny w przypadku oligomerów izomeru 4,4''. Obserwacje sugerują, iż w przypadku oligomerów drugiego izomeru proces domieszkowania wpływa na zmianę

struktury warstwy. Wniosek ten jest wsparty wolniejszą kinetyką procesów domieszkowania warstw oligomerów izomeru 4,4''.

- 3.4. Warstwy wszystkich domieszkowanych oligomerów charakteryzuje znacząco wyższe (o osiem rzędów wielkości) przewodnictwo elektryczne w porównaniu do przewodnictwa warstw niedomieszkowanych.

Również w przypadku warstw domieszkowanych zarejestrowano dla obu izomerów odmienną zależność przewodnictwa warstwy od masy cząsteczkowej oligomeru – jakościowo zbieżną ze zmianą ilości domieszki w warstwie dla oligomerów izomeru 3,3'' oraz jej niezależność w badanym zakresie masy cząsteczkowej w przypadku oligomerów izomeru 4,4''.

6. Bibliografia:

- [1] Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. „Heteroarenes as high performance organic semiconductors”, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6113-6127
- [2] Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagórska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Proń, A. „Polymers for electronics and spintronics”, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 8895-8999
- [3] Huo, S.; Mróz, R.; Carroll, J. „Negishi coupling in the synthesis of advanced electronic, optical, electrochemical, and magnetic materials”, *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, 416-445
- [4] Zhang, L.; Colella, N. S.; Cherniawski, B. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Briseno, A. L. „Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 5327-5343
- [5] Reiss, P.; Couderc, E.; De Girolamo, J.; Proń, A. “Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials - preparation, electrical transport properties and applications”, *Nanoscale*, **2011**, 3, 446-489
- [6] Proń, A.; Gawryś, P.; Zagórska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. „Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques”, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2577-2632
- [7] Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. „Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering”, *Acta Biomaterialia*, **2014**, 10, 2341-2353
- [8] Jurchescu, O.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. T. M. „Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors”, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 688-692
- [9] Jurchescu, O. D.; Subramanian, S.; Kline, R. J.; Hudson, S. D.; Anthony, J. E.; Jackson, T. N.; Gundlach, D. J. „Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors of a Soluble Anthradithiophene”, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6733-6737
- [10] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. „Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578-580
- [11] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. „Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene”, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101

- [12] Chiang, C. K.; Gau, S. C.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. „*Polyacetylene (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, 33, 18-20
- [13] Casado, J.; Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Hotta, S.; Carrique, F.; Ramos-Barrado, J. R. „*Study of the ac conductivity of α,α' -dimethyl sexithiophene in pristine and doped states*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 342, 146-151
- [14] Heeger, A. J. „*Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591-2611
- [15] Salaneck, W. R.; Lundstrom, I.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. „*A Two-Dimensional-Surface 'State Diagram' for Polyaniline*”, *Synth. Met.*, **1986**, 13, 291-297
- [16] Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Woo, H. -S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Angelopoulos, M.; Huang, W. -S.; MacDiarmid, A. G. „*Insulator-to-Metal Transition in Polyaniline: Effect of Protonation in Enealdine*”, *Synth. Met.*, **1987**, 21, 63-70
- [17] Shomura, R.; Sugiyasu, K.; Yasuda, T.; Sato, A.; Takeuchi, M. „*Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of Charge Carriers within Isolated Planar Polythiophene*”, *Macromolecules*, **2012**, 45, 3759-3771
- [18] Brédas, J. L.; Street, G. B. „*Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers*”, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309-315
- [19] Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. „*Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping*”, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, **1984**, 30, 1023-1025
- [20] MacDiarmid, A. G. „*Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581-2590
- [21] Shirakawa, H. „*Nobel Lecture: The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574-2580.
- [22] MacInnes, D. Jr.; Druy, M. A.; Nigrey, P. J.; Nairns, D. P.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. „*Organic Batteries: Reversible n- and p- Type Electrochemical Doping of polyacetylene, (CH)_x*”, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1981**, 317-319
- [23] Gau, S. -Ch.; Miliken, J.; Proń, A.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. „*Organic Metals. New Classes of p-Type Dopants for Converting Polyacetylene, (CH)_x into the Metallic State*”, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1979**, 662-663
- [24] Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. „*Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1013-1015

-
- [25] Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Gronendaal, L.; Meijer, E. W. „*Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*”, *Polymer*, **1996**, 37, 5017-5047
- [26] Kanatzidis, M. G. „*Polymeric Electrical Conductors*”, *Chem. Eng. News*, **1990**, 3, 36-54
- [27] Letheby, H. „*On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline*”, *J. Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161-163
- [28] Wei, Y.; Jang, G. -W.; Chan, C. -C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K. „*Polymerization of Aniline and Alkyl Ring-Substituted Anilines in the Presence of Aromatic Additives*”, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7716-7721
- [29] Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. „*Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline*”, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1443-1484
- [30] Yoshizawa, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T.; Yamauchi, J. „*Ferromagnetic interaction in poli(maniline): Electron spin resonance and magnetic susceptibility*”, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 5516-5522
- [31] Ito, A.; Ota, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T.; Yoshizawa, K. „*n-Alkyl Group-Substituted Poly(m-aniline)s: Syntheses and Magnetic Properties*”, *Macromolecules*, **1995**, 28, 5618-5625
- [32] Stenger-Smith, J. D.; Zarras, P.; Miles, M. H.; Nelson, J. G. „*Intrinsically Electrically Conducting Polymers as Corrosion Inhibiting Coatings*”, Naval Air Warfare Center Weapons Division China Lake, CA 93555-6100, **1998**
- [33] MacDiarmid, A. G.; Mikulski, C. M.; Russo, P. J.; Saran, M. S.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. „*Synthesis and Structure of the Polymeric Metal, (SN)_x, and its Precursor, S₂N₂*”, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1975**, 476-477
- [34] Greene, R. L.; Street, G. B.; Suter, L. J. „*Superconductivity in Polysulphur Nitride (SN)_x*”, *Phys. Rev. Lett.*, **1975**, 34, 577-579
- [35] Nowak, R.; Kutner, W.; Mark Jr., H. B.; MacDiarmid, A. G. „*Characterization of Polymeric Sulphur Nitride (SN)_x as an Electrode Material*”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1978**, 313, 767-770
- [36] Nowak, R.; Kutner, W.; Mark Jr., H. B.; MacDiarmid, A. G. „*Behavior of Polymeric Sulphur Nitride, (SN)_x, Electrodes in Aqueous Media*”, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 232-240
- [37] Voulgaropoulos, A. N.; Nowak, R. J.; Kutner, W.; Mark Jr., H. B. „*Polymeric Sulphur Nitride Electrode: an Example of Electrocatalysis by Surface Chemical Modification*”, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1978**, 244-245
-

- [38] Ferraris, J.; Walatka, V.; Perlstein, J. H.; Cowan, D. O. „*Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948-949
- [39] Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. „*Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution*”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1974**, 12, 11-20
- [40] Lee, S.; Gleason, K. K. „*Enhanced Optical Property with Tunable Band Gap of Cross-linked PEDOT Copolymers via Oxidative Chemical Vapor Deposition*”, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, 85-93
- [41] Jhuo, H. -J.; Yeh, P. -N.; Liao, S. -H.; Li, Y. -L.; Cheng, Y. -S.; Chen, S. -A. „*Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells*”, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2014**, 61, 115-126
- [42] Xu, T.; Yu, L. „*How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells*”, *Materials Today*, **2014**, 17, 11-15
- [43] Hou, J.; Chen, H. -Y.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wy, Y.; Li, G. „*Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15586-15587
- [44] Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; De Boer, B. „*Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years)*”, *Polymer Reviews*, **2008**, 48, 531-582
- [45] Boudreault, P. -L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. „*Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications*”, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 456-469
- [46] Huang, Y.; Liu, F.; Guo, X.; Zhang, W.; Gu, Y.; Zhang, J.; Han, C. C.; Russel, T. P.; Hou, J. „*Manipulating Backbone Structure to Enhance Low Band Gap Polymer Photovoltaic Performance*”, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, 3, 930-937
- [47] Crayston, J. A.; Devine, J. N.; Walton, J. C. „*Conceptual and Synthetic Strategies for the Preparation of Organic Magnets*”, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 7829-7857
- [48] Struijk, M. P.; Janssen, R. A. J. „*Efficient synthesis of high-spin meta-para-oligoanilines*”, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2287-2290
- [49] Sakamaki, D.; Ito, A.; Furukawa, K.; Kato, T.; Tanaka, K. „*High-spin polycationic states of an alternate meta-para-linked oligoarylamine incorporating two macrocycles*”, *Chem. Commun.*, **2009**, 4524-4526
- [50] Kulszewicz-Bajer, I.; Maurel, V.; Gambarelli, S.; Wielgus, I.; Djurado, D. „*Ferromagnetic spins interaction in tetraaza- and hexaazacyclophanes*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 1362-1368

-
- [51] Fukutome, H.; Takahashi, A.; Ozaki, M. „*Design of Conjugated Polymers With Polaronic Ferromagnetism*”, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 133, 34-38
- [52] Nishide, H.; Kaneko, T.; Nii, T.; Katoh, K.; Tsuchida, E.; Lahti, P. M. „*Poly(phenylenevinylene)-Attached Phenoxyl Radicals: Ferromagnetic Interaction through Planarized and π -Conjugated skeletons*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9695-9704
- [53] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. „*Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*”, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 45-61
- [54] Bushby, R. J.; McGill, D. R.; Ng, K. M.; Taylor, N. „*p-Doped high spin polymers*”, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2343-2354
- [55] Ovchinnikov, A. A. „*Multiplicity of the Ground State of Large Alternant Organic Molecules with Conjugated Bonds (Do Organic Ferromagnetics Exist?)*”, *Theoret. Chim. Acta*, **1978**, 47, 297-304
- [56] Baran, D.; Balan, A.; Esteban, B. -M.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Toppare, L. „*Spectroelectrochemical and Photovoltaic Characterization of a Solution-Processable n- and p- Type Dopable Pyrrole-Bearing Conjugated Polymer*”, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211, 2602-2610
- [57] Roncali, J. „*Oligothiolenylenes as a New Class of Multinanometer Linear π -Conjugated Systems for Moco- and Nanoelectronics*”, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 147-156
- [58] Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. „*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future*”, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 481-534
- [59] Kotwica, K.; Bujak, P.; Wamil, D.; Materna, M.; Skórka, Ł.; Guka, P. A.; Nowakowski, R.; Golec, B.; Łuszczynska, B.; Zagórska, M.; Proń, A. „*Indanthrone dye revisited after sixty years*”, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11543-11546
- [60] Kirkus, M.; Wang, L.; Mothy, S.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J.; Meskers, S. C. J. „*Optical Properties of Oligothiophene Substituted Diketopyrrolopyrrole Derivatives in the Solid Phase: Joint J- and H- Type Aggregation*”, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 7927-7936
- [61] Segura, J. L.; Herrera, H.; Bäuerle, P. „*Oligothiophene-functionalized naphthalimides and perylene imides: design, synthesis and applications*”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 8717-8733
- [62] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. „*Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210-1212
-

-
- [63] Paloheimo, J.; Kuivalainen, P.; Stubb, H.; Vuorimaa, E.; Yli-Lahti, P. „*Molecular field-effect transistors using conducting polymer Langmuir-Blodgett films*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56, 1157-1159
- [64] Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F. „*A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*”, *Solid State Commun.*, **1989**, 72, 381-384
- [65] Sizov, A. S.; Agina, E. V.; Gholamrezaie, F.; Bruevich, V. V.; Borshchev, O. V.; Paraschuk, D. Y.; de Leeuw, D. M.; Ponomarenko, S. A. „*Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique*”, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 043310
- [66] Chan, H. S. O.; Ng, S. Ch. „*Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers*”, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1167-1231
- [67] Chung, T. -C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F. „*Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies*”, *Phys. Rev. B Condens. Mater.*, **1984**, 30, 702-710
- [68] Brédas, J. L.; Thémans, B.; Fripiat, J. G.; André, J. M.; Chance, R. R. „*Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping*”, *Phys. Rev. B Condens. Mater.*, **1984**, 29, 6761-6773
- [69] Shirakawa, H. „*Synthesis of polyacetylene*”, Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. (Ed.) “*Handbook of conducting polymers*”, 2nd ed., New York: Marcel Dekker, **1998**, 197-208
- [70] Klavetter, F. L.; Grubbs, R. H. „*Polycyclooctatetraen (polyacetylene): synthesis and properties*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7807-7813
- [71] Huo, L.; He, C.; Han, M.; Zhou, E.; Li, Y. „*Alternating Copolymers of Electron-Rich Arylamine and Electron-Deficient 2,1,3-Benzothiadiazole: Synthesis, Characterization and Photovoltaic Properties*”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, 3861-3871
- [72] Hou, Y.; Chen, Y.; Liu, Q.; Yang, M.; Wan, X.; Yin, S.; Yu, A. „*A Novel Tetrathiafulvalene- (TTF-) Fused Poly(aryleneethynylene) with an Acceptor Main Chain and Donor Side Chains: Intramolecular Charge Transfer (CT), Stacking Structure, and Photovoltaic Property*”, *Macromolecules*, **2008**, 41, 3114-3119
- [73] Huang, X.; Zhu, C.; Zhang, S.; Li, W.; Guo, Y.; Zhan, X.; Liu, Y.; Bo, Z. „*Porphyrin-Dithienothiophene π -Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-Effect Transistors and Solar Cells*”, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6895-6902
-

-
- [74] Sonogashira, K. „Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides”, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 653, 46-49
- [75] Suzuki, A. „Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998”, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147-168
- [76] Miyaura, N.; Suzuki, A. „Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds”, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2547-2483
- [77] Sui, A.; Shi, X.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F. „Suzuki-Miyaura catalyst-transfer polycondensation with Pd (IPr)(OAc)₂ as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes”, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 7072-7080
- [78] Sakamoto, J.; Rehahn, M.; Wegner, G.; Schülter, A. D. „Suzuki Polycondensation: Polyarylenes à la Carte”, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 653-687
- [79] Guillerez, S.; Bidan, G., „New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction”, *Synth. Met.*, **1998**, 93, 123-126
- [80] Stille, J. K., „The palladium-catalyzed cross-coupled reactions of organotin reagents with organic electrophiles”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508-524
- [81] Iraqi, A.; Barker, G. W., „Synthesis and characterization of telechelic regioregular head-to-tail poly(3-alkylthiophenes)”, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 25-29
- [82] Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. „Stille Polycondensation for Synthesis of Functional Materials”, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1493-1528
- [83] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. „Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374-4376
- [84] Knappke, C. E. I.; Jacobi von Wangelin, A. „35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come?”, *Chem. Soc., Rev.*, **2011**, 40, 4948
- [85] Xu, S.; Kim, E. H.; Wei, A.; Ei-ichi, N. „Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, 15, 044201
- [86] Mercier, L. G.; Leclerc, M. „Direct (Hetero) Arylation: A New Tool for Polymer Chemists”, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 1597-1605
- [87] Sato, M.; Morii, H. „Configurational feature of electrochemically-prepared poly(3-dodecylthiophene)”, *Polym. Commun.*, **1991**, 2, 42-44
-

-
- [88] Barbarella, G.; Bongini, A.; Zambianchi, M. „*Regiochemistry and conformation of poly(3-hexylthiophenes) via the synthesis and the spectroscopic characterization of the model configurational triads*”, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3039-3045
- [89] Proń, A.; Rannou, P. „*Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*”, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 135-190
- [90] McCullough, R. D.; Lowe, R. D. „*Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)*”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1, 70-72
- [91] McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. „*Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4910-4911
- [92] Osaka, I.; McCullough, R. D., „*Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes*”, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1202-1214
- [93] Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E.W.; Herwig, P.; de Leeuw, D.M. „*Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*”, *Nature*, **1999**, 401, 685-688
- [94] Laird, D. W.; Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D., „*Mechanistic aspects of regioregularity in head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophenes)*”, *Polym. Prepr.*, **2001**, 42, 556-557
- [95] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. „*Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)*”, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 904-912
- [96] Stefan, M. C.; Bhatt, M. P.; Sista, P.; Magurudeniya, H. D. „*Grignard Metathesis (GRIM) Polymerization for the Synthesis of Conjugated Block Copolymers Containing Regioregular Poly(3-Hexylthiophene)*”, *Polym. Chem.*, **2012**, 3, 1693-1701
- [97] Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D., „*A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis*”, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 250-253
- [98] Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. „*Regioregular head to tail coupled poly(3-alkylthiophenes) made easy by the GRIM method: investigation of the reaction and the origin of regioselectivity*”, *Macromolecules*, **2001**, 4, 4324-4333
- [99] Senkovskyy, V.; Sommer, M.; Tkachov, R.; Komber, H.; Huck, W. T. S.; Kiriya, A. „*Convenient Route To Initiate Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation Using*
-

Ni(dppe)Cl₂ or Ni(dppp)Cl₂ and Sterically Hindered Grignard Compounds”, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10157-10161

[100] Kiriya, A.; Senkovskyy, V.; Sommer, M. „*Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation: Mechanism, Opportunities, and Challenges*”, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32, 1503-1517

[101] Wang, J.; Lu, C.; Mizobe, T.; Ueda, M.; Chen, W. –C.; Higashihara, T. „*Synthesis and Characterization of All-Conjugated Graft Copolymers Comprised of n-Type or p-Type Backbones and Poly(3-hexylthiophene) Side Chains*”, *Macromolecules*, **2013**, 46, 1783-1793

[102] Chen, T. A.; Rieke, R. D. „*The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: Ni vs Pd catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10087-10088

[103] Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. „*Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 233-244

[104] Souto Maior, R. M.; Hinkelmann, K.; Eckert, H.; Wudl, F. „*Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly(dialkylbithiophenes): a comparative study*”, *Macromolecules*, **1990**, 23, 1268-1279

[105] Zagórska, M.; Krische, B. „*Chemical synthesis and characterization of soluble poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophenes)*”, *Polymer*, **1990**, 31, 1379-1383

[106] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. „*Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers*”, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 379-384

[107] Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S.; Ong, B. S. „*Poly(3,3''-dialkylterthiophene): Room-Temperature, Solution-Processed, High-Mobility Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors*”, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 221-223

[108] Ong, B. S.; Wu, Y. L.; Liu, P.; Gardner, S. „*High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3378-3379

[109] McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. „*Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility*”, *Nature Materials*, **2006**, 5, 328-333

[110] Street, R. A.; „*The benefit of order*”, *Nature Materials*, **2006**, 5, 171-172

[111] Devižis, A.; Meerholz, K.; Hertel, D.; Gulbinas, V. „*Hierarchical charge carrier motion in conjugated polymers*”, *Chemical Physics Letters*, **2010**, 498, 302-306

- [112] Kushida, T.; Nagase, T.; Naito, H. „*Mobility enhancement in solution-processable organic transistors through polymer chain alignment by roll-transfer printing*”, *Organic Electronics*, **2011**, 12, 2140-2143
- [113] Wong, L. -Y.; Png, R. -Q.; Silva, F. B. S.; Chua, L. -L.; Repaka, D. V. M.; Chen, S.; Gao, X. -Y.; Ke, L.; Chua, S. -J.; Wee, A. T. S.; Ho, P. K. H. „*Interplay of Processing, Morphological Order, and Charge-Carrier Mobility in Polythiophene Thin Films Deposited by Different Methods: Comparison of Spin-Cast, Drop-Cast, and Inkjet-Printed Films*”, *Langmuir*, **2010**, 26, 15494-15507
- [114] Hajlaoui, M. E.; Garnier, F.; Hassine, L.; Kouki, F.; Bouchriha, H. „*Growth conditions effects on morphology and transport properties of an oligothiophene semiconductor*”, *Synth. Met.*, **2002**, 129, 215-220
- [115] Roy, I.; Hazra, S. „*Solvent dependent ordering of poly(3-dodecylthiophene) in thin films*”, *Soft Matter*, **2015**, 11, 3724-3732
- [116] Podzorov, V.; Menard, E.; Borissov, A.; Kiryukhin, V.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. „*Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors*”, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 086602
- [117] Prins, P.; Grozema, F. C.; Schins, J. M.; Patil, S.; Scherf, U.; Siebbeles, L. D. A. „*High Intrachain Hole Mobility on Molecular Wires of Ladder-Type Poly(p-Phenylenes)*”, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, 146601
- [118] Yap, B. K.; Xia, R.; Campoy-Quiles, M.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. C. C. „*Simultaneous optimization of charge-carrier mobility and optical gain in semiconducting polymer films*”, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 376-380
- [119] Street, R. A.; Northrup, J. E.; Salleo, A. „*Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors*”, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 165202
- [120] Moses, D.; Wang, J.; Dogariu, A.; Fichou, D.; Videlot, C. „*Carrier dynamics in α -octithiophene solids: Comparison of the transient photoconductivity and excited-state absorption in single-crystal and polycrystalline film*”, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 7715-7718
- [121] Torsi, L.; Dodabalapur, A.; Rothberg, L. J.; Fung, A. W. P.; Katz, H. E. „*Charge transport in oligothiophene field-effect transistors*”, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 2271
- [122] Jackson, N. E.; Kohlstedt, K. L.; Savoie, B. M.; de la Cruz, M. O.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. „*Conformational Order in Aggregates of Conjugated Polymers*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6254-6262
- [123] Kumagai, J.; Hirano, K.; Satoh, T.; Seki, S.; Miura, M. „*Effect of the Substitution Pattern of Alkyl Side Chain in a Benzodithiophene Core π -System on Intra and Inter-Molecular Charge Carrier Mobility*”, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 8446-8452

-
- [124] Marsh, H. S.; Jankowski, E.; Jayraman, A. „Controlling the Morphology of Model Conjugated Thiophene Oligomers through Alkyl Side Chain Length, Placement, and Interactions”, *Macromolecules*, **2014**, 47, 2736-2747
- [125] Zerdan, R. B.; Shewmon, N. T.; Zhu, Y.; Mudrick, J. P.; Chesny, K. J.; Xue, J.; Castellano, R. K. „The Influence of Solubilizing Chain Stereochemistry on Small Molecule Photovoltaics”, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 5993-6004
- [126] Zhang, Z. -G.; Zhang, S.; Min, J.; Cui, C.; Geng, H.; Shuai, Z.; Li, Y. „Side Chain Engineering of Polythiophene Derivatives with a Thienylene-Vinylene Conjugated Side Chain for Application in Polymer Solar Cells”, *Macromolecules*, **2012**, 45, 2312-2320
- [127] Zhang, Z. -G.; Zhang, S.; Min, J.; Cui, C.; Zhang, J.; Zhang, M.; Li, Y. „Conjugated Side-Chain Isolated Polythiophene: Synthesis and Photovoltaic Application”, *Macromolecules*, **2012**, 45, 113-118
- [128] Verilhac, J. -M.; Pokrop, R.; LeBlevenec, G.; Kulszewicz-Bajer, I.; Buga, K.; Zagórska, M.; Sadki, S.; Proń, A. „Molecular Weight Dependent Charge Carrier Mobility in Poly(3,3'-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophene)”, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 13305-13309
- [129] Samuelsen, E. J.; Mårdalen, J. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Nalwa, H.S. Ed.: John Wiley and Sons: New York, **1997**, 87-120
- [130] Gallazzi, M. C.; Castellani, L.; Marin, R. A.; Zerbi, G. „Regiodefined substituted poly(2,5-thienylene)s”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, 31, 3339-3349
- [131] Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. „Light-Emitting Polythiophenes”, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2281-2305
- [132] Taylor, R. „*The Chemistry of Heterocyclic Compounds*” Vol. 44, part II, ed. S. Gronowitz. John Wiley, New York, **1986**, 1
- [133] Fell, H. J.; Samuelsen, E. J.; Mardalen, J.; Bakken, E.; Carlsen, P. H. J. „The effect of stereoregularity on the structure of poly(octylthiophene): An x-ray diffraction study”, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 301-302
- [134] McCullough, R. D.; Williams, S. P., „Toward tuning electrical and optical properties in conjugated polymers using side-chains: highly conductive head-to-tail, heteroatom functionalized polythiophenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11608-11609
- [135] McCullough, R. D.; Williams, S. P.; Tristram-Nagle, S.; Jayraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L., „The first synthesis and new properties of regioregular, head-to-tail coupled polythiophenes”, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 279-282
- [136] Chen, T.- A.; Rieke, R. D., „Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity”, *Synth. Met.*, **1993**, 60, 175-177
-

-
- [137] Hamadani, B. H.; Gundlach, D. J.; McCulloch, I.; Heeney, M. „Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 243512
- [138] McCulloch, I.; Bailey, C.; Giles, M.; Heeney, M.; Love, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S. „Influence of Molecular Design on the Field-Effect Transistor Characteristics of Terthiophene Polymers” *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1381-1385
- [139] Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. „Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-*b*]thiophene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1078-1079
- [140] Gallazzi, M. C.; Bertarelli, C.; Montoneri, E. „Critical parameters for product quality and yield in the polymerisation of 3,3"-didodecyl-2,2':5',2"-terthiophene”, *Synth. Met.*, **2002**, 128, 91-95
- [141] Faid, K.; Cloutier, R.; Leclerc, M., „Design of New Electroactive polybithiophene Derivatives”, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1272-1277
- [142] Faid, K.; Cloutier, R.; Leclerc, M., „Design of Novel Electroactive Polybithiophene Derivatives”, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2501-2507
- [143] Sheina, E. E.; Khersonsky, S. M.; Jones, E. G.; McCullough, R. D. „Highly Conductive, Regioregular Alkoxy-Functionalized Polythiophenes: A New Class of Stable, Low Band Gap Materials”, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3317-3319
- [144] Zotti, G.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G.; Meille, S. V., „Conducting polymers from anodic coupling of some regiochemically defined dialkoxy-substituted thiophene oligomers”, *Synth. Met.*, **1995**, 73, 217-225
- [145] Kiriy, N.; Kiriy, A.; Bocharova, V.; Stamm, M.; Richter, S.; Plötner, M.; Fischer, W. -J.; Krebs, F. C.; Senkovska, I.; Adler, H. -J. „Conformation, Molecular Packing, and Field Effect Mobility of Regioregular β,β' -Dihexylsexithiophene”, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4757-4764
- [146] Trznadel, M.; Proń, A.; Zagórska, M.; Chrzęszcz, R.; Pielichowski, J. „Effect of molecular weight on spectroscopic and spectroelectrochemical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene)”, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5051-5058
- [147] Verilhac, J. -M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J. -P.; Proń, A. „Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organization, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)”, *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 815-823
- [148] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J. „Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight”, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1519-1522
-

-
- [149] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. „*Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight*”, *Macromolecules*, **2005**, 38, 3312-3319
- [150] Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Sherf, U.; Neher, D. „*Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors*”, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 757-764
- [151] Wang, G. M.; Swensen, J.; Moses, D.; Heeger, A. J. „*Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*”, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 6137-6141
- [152] Hutchinson, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. „*Hopping Transport in Conductive Heterocyclic Oligomers: Reorganization Energies and Substituent Effects*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2339-2350
- [153] Ishikawa, H.; Xu, X.; Kobayashi, A.; Satoh, M.; Suzuki, M.; Hasegawa, E. „*Effect of molecular mass of poly(3-alkylthiophene) on electrical properties*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1992**, 25, 897-900
- [154] Jaroch, T.; Knor, M.; Nowakowski, R.; Zagórska, M.; Proń, A. „*Effect of molecular mass on supramolecular organisation of poly(4,4"-dioctyl-2,2':5',2"-terthiophene)*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 6182-6189
- [155] Basescu, N.; Liu, Z. -X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Naarmann, H.; Theophilou, N. „*High electrical conductivity in doped polyacetylene*”, *Nature*, **1987**, 327, 403-405
- [156] Moreno-Garcia, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C.; Wandlowski, T. „*Single-Molecule Conductance of Functionalized Oligoynes: Length Dependence and Junction Evolution*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 12228-12240
- [157] Yamada, R.; Kumazawa, H.; Noutoshi, T.; Tanaka, S.; Hirokazu, T. „*Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires*”, *Nano Lett.*, **2008**, 8, 1237-1240
- [158] Capozzi, B.; Dell, E. J.; Berkelbach, T. C.; Reichman, D. R.; Venkataraman, L.; Campos, L. M. „*Length-Dependent Conductance of Oligothiophenes*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 10486-10492
- [159] Li, Z. -L.; Zhang, G. -P.; Wang, C. -K. „*First-Principles Study on Formation and Electron-Transport Properties of Single Oligothiophene Molecular Junctions*”, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 15586-15591
- [160] Xu, B. Q.; Li, X. L.; Xiao, X. Y.; Sakaguchi, H.; Tao, N. J. „*Electromechanical and Conductance Switching Properties of Single Oligothiophene Molecules*”, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 1491-1495
-

- [161] Hendriksen, B. L. M.; Martin, F.; Qi, Y.; Mauldin, C.; Vukmirovic, N.; Ren, J.; Wormeester, H.; Katan, A. J.; Altoe, V.; Aloni, S.; Fréchet, J. M. J.; Wang, L. -W.; Salmeron, M. „*Electrical Transport Properties of Oligothiophene-Based Molecular Films Studied by Current Sensing Atomic Force Microscopy*”, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 4107-4112
- [162] Kivelson, S.; Heeger, A. J. „*Intrinsic Conductivity of Conducting Polymers*”, *Synth. Met.*, **1988**, 22, 371-384
- [163] Kohlman, R. S.; Zibold, A.; Tanner, D. B.; Ihas, G. G.; Ishiguro, T.; Min, Y. G.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. „*Limits for Metallic Conductivity in Conducting Polymers*”, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 3915-3918
- [164] Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauv e, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; McCullough, R. D.; Kowalewski, T. „*Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3480-3481
- [165] Wang, G.; Hirasa, T.; Moses, D.; Heeger, A. J. „*Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating*”, *Synth. Met.*, **2004**, 146, 127-132
- [166] Ali, K.; Pietsch, U.; Grigorian, S. „*Enhancement of field-effect mobility due to structural ordering in poly(3-hexylthiophene) films by the dip-coating technique*”, *J. Appl. Cryst.*, **2013**, 46, 908-911
- [167] Liu, Y.; Shi, Q.; Dong, H.; Tan, J.; Hu, W.; Zhan, X. „*Solvent-vapor induced self-assembly of conjugated polymer: A correlation between solvent nature and transistor performance*”, *Organic Electronics*, **2012**, 13, 2372-2378
- [168] Chang, J. F.; Baoquan, S.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; S lling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. „*Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents*”, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4772-4776
- [169] Sirringhaus, H. „*Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*”, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2411-2425
- [170] Baude, P. F.; Ender, D. A.; Haase, M. A.; Kelley, T. W.; Muyres, D. V.; Theiss, D. D. „*Pentacene-based radio-frequency identification circuitry*”, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 3964-3966
- [171] Podzorov, V.; Sysoev, S. E.; Loginova, E.; Pudalov, V. M.; Gershenson, M. E. „*Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility $8 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$* ”, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3504-3506

-
- [172] De Luca, G.; Pisula, W.; Credgington, D.; Treossi, E.; Fenwick, O.; Lazzerini, G. M.; Dabirian, R.; Orgiu, E.; Liscio, A.; Palermo, V.; Müllen, K.; Cacialli, F.; Samori, P. „*Non-conventional Processing and Post-processing Methods for the Nanostructuring of Conjugated Materials for Organic Electronics*”, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 1279-1295
- [173] Di, C.; Lu, K.; Zhang, L.; Liu, Y.; Guo, Y.; Sun, X.; Wen, Y.; Yu, G.; Zhu, D. „*Solvent-Assisted Re-annealing of Polymer Films for Solution-Processable Organic Field-Effect Transistors*”, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 1273-1277
- [174] Kim, D. H.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Yang, H.; Kim, Y. H.; Han, J. I.; Moon, D. G.; Park, S.; Chang, T.; Chang, C.; Joo, M.; Ryu, C. Y.; Cho, K. „*Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors*”, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 77-82
- [175] Xue, L.; Gao, X.; Zhao, K.; Liu, J.; Yu, X.; Han, Y. „*The formation of different structures of poly(3-hexylthiophene) film on a patterned substrate by dip coating from aged solution*”, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 145303
- [176] Yesuda, T. „*Anisotropic carrier transport properties of stretch-oriented π -conjugated polymers in organic field-effect transistors*”, *Phys. Status Solidi C*, **2011**, 8, 604-606
- [177] Salleo, A.; Kline, R. J.; DeLongchamp D. M.; Chabinyc, M. L. „*Microstructural Characterization and Charge Transport in Thin Films of Conjugated Polymers*”, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3812-3838
- [178] Valentini, L.; Bagnis, D.; Kenny, J. M. „*Nanofibrillar self-organization of regioregular poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester by dip-coating: a simple method to obtain efficient bulk heterojunction solar cells*”, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 095603
- [179] Hao, X. T.; Hosokai, T.; Mitsuo, N.; Kera, S.; Okudaira, K. K.; Mase, K.; Ueno, N. „*Control of the Interchain π - π Interaction and Electron Density Distribution at the Surface of Conjugated Poly(3-hexylthiophene) Thin Films*”, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 10365-10372
- [180] Joshi, S.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Pingel, P.; Zen, A.; Neher, D.; Scherf, U. „*Thickness Dependence of the Crystalline Structure and Hole Mobility in Thin Films of Low Molecular Weight Poly(3-hexylthiophene)*”, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6800-6808
- [181] Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. „*Molecular Scale Electronics: A Synthetic/Computational Approach to Digital Computing*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8486-8493
-

- [182] Metzger, R. M. „*Unimolecular Electronics*”, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4364-4369
- [183] Metzger, R. M. „*Unimolecular Electronics*”, *Chem. Rev.*, **2015**, Article ASAP, DOI: 10.1021/cr500459d
- [184] Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. „*About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems*”, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1491-1546
- [185] Rest, C.; Kandanelli, R.; Fernández, G. „*Strategies to create hierarchical self-assembled structures via cooperative non-covalent interactions*”, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2543-2572
- [186] Ariga, K.; Ji, Q.; Nakanishi, W.; Hill, J. P.; Aono, M. „*Nanoarchitectonics: a new materials horizon for Nanotechnology*”, *Mater. Horiz.*, **2015**, Advance Article, DOI: 10.1039/C5MH00012B
- [187] Busseron, E.; Ruff, Y.; Moulin, E.; Giuseppone, N. „*Supramolecular self-assemblies as functional Nanomaterials*”, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7098-7140
- [188] Palma, C. –A.; Cecchini, M.; Samori, P. „*Predicting self-assembly: from empirism to determinism*”, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3713-3730
- [189] Xu, L.; Yang, L.; Lei, S. „*Self-assembly of conjugated oligomers and polymers at the interface: structure and properties*”, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4399-4415
- [190] Ciesielski, A.; Samori, P. „*Supramolecular assembly/reassembly processes: molecular motors and dynamers operating at surfaces*”, *Nanoscale*, **2011**, 3, 1397-1410
- [191] Govindaraju, T.; Avinash, M. B. „*Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials*”, *Nanoscale*, **2012**, 4, 6102-6117
- [192] Bäuerle, P.; Fischer, T.; Bidlingmeier, B.; Stabel, A.; Rabe, J. P. „*Oligothiophenes-Yet Longer? Synthesis, Characterization, and Scanning Tunneling Microscopy Images of Homologous, Isomerically Pure Oligo(alkylthiophene)*”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 303-307
- [193] Zhang, S.; Uddin, M. A.; Zhao, W.; Ye, L.; Woo, H. Y.; Liu, D.; Yang, B.; Yao, H.; Cui, Y.; Hou, J. „*Optimization of side chains in alkylthiophenesubstituted benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based photovoltaic polymers*”, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 2752-2760
- [194] Akkuratov, A. V.; Susarova, D. K.; Moskvina, Y. L.; Anokhin, D. V.; Chernyak, A. V.; Prudnov, F. A.; Novikov, D. V.; Babenko, S. D.; Troshin, P. A. „*Strong influence of the positions of solubilizing alkyl side chains on optoelectronic and photovoltaic properties of TTBTBT-based conjugated polymers*”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1497-1506

- [195] Wang, X. –Y.; Zhuang, F. –D.; Zhou, X.; Yang, D. –C.; Wang, J. –Y.; Pei, J. „*Influence of alkyl chain length on the solid-state properties and transistor performance of BN-substituted tetrathienonaphthalenes*”, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 8152-8161
- [196] Jaroch, T.; Nowakowski, R.; Zagórska, M.; Proń, A. „*Two-Dimensional Supramolecular Organization in Oligomers of Dialkylterthiophenes – Effect of the Alkyl Substituent Position*”, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 13967-13974
- [197] Co, C. –H.; Kim, H. J.; Kang, H.; Shin, T. J.; Kim, B. J. „*The effect of side-chain length on regioregular poly[3-(4-n-alkyl)phenylthiophene]/PCBM and ICBA polymer solar cells*”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 14236-14245
- [198] He, M.; Han, W.; Ge, J.; Yang, Y.; Qiu, F.; Lin, Z. „*All-conjugated poly(3-alkylthiophene) diblock copolymer-based bulk heterojunction solar cells with controlled molecular organization and nanoscale morphology*”, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2894-2902
- [199] He, M.; Wang, M.; Lin, C.; Lin, Z. „*Optimization of molecular organization and nanoscale morphology for high performance low bandgap polymer solar cells*”, *Nanoscale*, **2014**, 6, 3984-3994
- [200] Hundt, N.; Palaniappan, K.; Sista, P.; Murphy, J. W.; Hao, J.; Nguyen, H.; Stein, E.; Biewer, M. C.; Gnade, B. E.; Stefan, M. C. „*Synthesis and characterization of polythiophenes with alkenyl substituents*”, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 1624-1632
- [201] Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D’Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. „*Efficient formation, isolation and characterization of poly(3-alkylthiophene) nanofibres: probing order as a function of side-chain length*”, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5424-5435
- [202] Giroto, E. M.; Casalbore-Miceli, G.; Camaioni, N.; De Paoli, M. A.; Fichera, A. M.; Belobrzechkaja, L.; Gallazzi, M. C. „*Effect of the synthesis temperature and the length of alkyl substituents on photoelectrical properties of polyterthiophenes*”, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1072-1076
- [203] Fichou, D. „*Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices*”, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 571-588
- [204] Kurach, E.; Kotwica, K.; Zapala, J.; Knor, M.; Nowakowski, R.; Djurado, D.; Toman, P.; Pflieger, J.; Zagórska, M.; Proń, A. „*Semiconducting Alkyl Derivatives of 2,5-Bis(2,2'-bithiophene-5-yl)-1,3,4-thiadiazole—Effect of the Substituent Position on the Spectroscopic, Electrochemical, and Structural Properties*”, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 15316-15326
- [205] Jaroch, T.; Maranda-Niedbała, A.; Kotwica, K.; Wamil, D.; Bujak, P.; Proń, A.; Nowakowski, R. „*Self-assembly of tetraalkoxydinaphthophenazines in monolayers*”

on HOPG by scanning tunneling microscopy”, *Surf. Sci.*, **2015**, In Press, doi:10.1016/j.susc.2015.04.016

[206] Jaroch, T.; Maranda-Niedbała, A.; Góra, M.; Mieczkowski, J.; Zagórska, M.; Salamończyk, M.; Górecka, E.; Nowakowski, R. „*Supramolecular organization of bi- and terthiophene disubstituted diketopyrrolopyrrole, donor–acceptor–donor semiconducting derivatives*”, *Synth. Met.*, **2015**, 204, 133-140

[207] Sirringhaus, H. „*25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon*”, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 1319-1335

[208] Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y. „*25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research*”, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6642-6671

[209] Garcia, G.; Timon, V.; Hernandez-Laguna, A.; Navarro, A.; Fernandez-Gomez, M. „*Influence of the alkyl and alkoxy side chains on the electronic structure and charge-transport properties of polythiophene derivatives*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 10091-10099

[210] Chang, M.; Choi, D.; Fu, B.; Reichmanis, E. „*Solvent Based Hydrogen Bonding: Impact on Poly(3-hexylthiophene) Nanoscale Morphology and Charge Transport Characteristics*”, *ACS Nano*, **2013**, 7, 5402-5413

[211] Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B. –L.; Saganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; Matsuda, H. „*Extensive Studies on π -Stacking of Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and Poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-ray Crystallography*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2047-2058

[212] Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. „*Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4318-4328

[213] Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank, P. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. „*High Electron Mobility and Ambipolar Transport in Organic Thin-Film Transistors Based on a π -Stacking Quinoidal Terthiophene*”, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1278-1282

[214] Mena-Osteritz, E. „*Superstructures of Self-Organizing Thiophenes*”, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 609-616

[215] Mena-Osteritz, E.; Meyer, A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Bäuerle, P. „*Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkyl-thiophene)s: Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2679-2684

-
- [216] Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Proń, A.; Travers, J. P. „*Scanning Tunneling Microscopy Investigations of Self-Organized Poly(3-hexylthiophene) Two-Dimensional Polycrystals*”, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 881-884
- [217] Aiyar, A. R.; Hong, J. –Il.; Reichmanis, E. „*Regioregularity and Intrachain Ordering: Impact on the Nanostructure and Charge Transport in Two-Dimensional Assemblies of Poly(3-hexylthiophene)*”, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 2845-2853
- [218] Brinkmann, M.; Wittmann, J. –C. „*Orientation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer*”, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 860-863
- [219] Brinkmann, M. „*Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)*”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2011**, 49, 1218-1233
- [220] Ma, X.; Guo, Y.; Wang, T.; Su, Z. „*Scanning tunneling microscopy investigation of self-assembled poly(3-hexylthiophene) monolayer*”, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139, 014701
- [221] Liu, Y. –F.; Krug, K.; Lee, Y. –L. „*Self-organization of two-dimensional poly-(3-hexylthiophene) crystals on Au(111) surfaces*”, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7936-7941
- [222] Brun, M.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Proń, A.; Travers, J. P.; Grévin, B. „*Multiscale Scanning Tunneling Microscopy Study of Self-Assembly Phenomena in Two-Dimensional Polycrystals of π -Conjugated Polymers: The Case of Regioregular Poly(dioctylbithiophene-alt-fluorenone)*”, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 2087-2092
- [223] Aasmundtveit, K.E.; Samuelsen, E. J. M.; Guldstein, C.; Steinsland, O.; Flornes, C.; Fagermo, T. M.; Seeberg, L. A. A.; Pettersson, O.; Inganäs, R.; Feidenhans, S. F., „*Structural Anisotropy of Poly(alkylthiophene) Films*”, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3120-3127
- [224] Scifo, L.; Dubois, M.; Brun, M.; Rannou, P.; Latil, S.; Rubio, A.; Grévin, B. „*Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy Imaging at the Single Chain Scale*”, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 1711-1718
- [225] Peeters, H.; Couturon, P.; Vandeleene, S.; Moerman, D.; Leclere, P.; Lazzaroni, R.; De Cat, I.; De Feyter, S.; Koeckelberghs, G. „*Influence of the regioregularity on the chiral supramolecular organization of poly(3-alkylsulfanylthiophene)s*”, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 3342-3351
- [226] Bocheux, A.; Tahar-Djebbar, I.; Florini-Debuisschert, C.; Douillard, L.; Mathevet, F.; Attias, A. –J.; Charra, F. „*Self-Templating Polythiophene Derivatives:*
-

Electronic Decoupling of Conjugated Strands through Staggered Packing”, *Langmuir*, **2011**, 27, 10251-10255

[227] Pandey, R. K.; Takashima, W.; Nagamatsu, S.; Dauendorffer, A.; Kaneto, K.; Prakash, R. „*Macroscopic self ordering of solution processible poly(3,3'-dialkylquaterthiophene) by floating film transfer method*”, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114, 054309

[228] Zhang, L.; Colella, N. S.; Liu, F.; Trahan, S.; Baral, J. K.; Winter, H. H.; Mannsfeld, S. C. B.; Briseno, A. L. „*Synthesis, Electronic Structure, Molecular Packing/Morphology Evolution, and Carrier Mobilities of Pure Oligo-/Poly(alkylthiophenes)*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 844-854

[229] Yavuz, I.; Zhang, L.; Briseno, A. L.; Houk, K. N. „*Simulations of Molecular Ordering and Charge-Transport of Oligo-Didodecylquaterthiophenes (DDQT)*”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 158-165

[230] Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Proń, A.; Travers, J. P. „*Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films*”, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 7097-7102

[231] Kirschbaum, T.; Azumi, R.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. „*Synthesis and characterization of structurally defined head-to-tail coupled oligo(3-alkylthiophenes)*”, *New J. Chem.*, **1999**, 241-250

[232] Azumi, R.; Götz, G.; Debaerdemaeker, T.; Bäuerle, P. „*Coincidence of the Molecular Organization of b-Substituted Oligothiophenes in Two-Dimensional Layers and Three-Dimensional Crystals*”, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 735-744

[233] Gus'kova, O. A.; Mena-Osteritz, E.; Schillinger, E. K.; Khalatur, P. G.; Bäuerle, P.; Khokhlov, A. R. „*Self-Assembled Monolayers of β -Alkylated Oligothiophenes on Graphite Substrate: Molecular Dynamics Simulation*”, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7165-7174

[234] Azumi, R.; Mena-Osteritz, E.; Boese, R.; Benet-Buchholz, J.; Bauerle, P. „*The longest oligothiophene ever examined by X-ray structure analysis*”, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 728-735

[235] Acevedo-Cartagena, D. E.; Zhu, J.; Trabanino, E.; Pentzer, E.; Emrick, T.; Nonnenmann, S. S.; Briseno, A. L.; Hayward, R. C. „*Selective Nucleation of Poly(3-hexyl thiophene) Nanofibers on Multilayer Graphene Substrates*”, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 483-487

[236] Guo, Y.; Ma, X.; Su, Z. „*Interfacial Interactions between Poly(3-hexylthiophene) and Substrates*”, *Macromolecules*, **2013**, 46, 2733-2739

[237] Zapała, J.; Knor, M.; Jaroch, T.; Maranda-Niedbała, A.; Kurach, E.; Kotwica, K.; Nowakowski, R.; Djurado, D.; Pecaut, J.; Zagórska, M.; Proń, A. „*Self-Assembly*

Properties of Semiconducting Donor–Acceptor–Donor Bithienyl Derivatives of Tetrazine and Thiadiazole-Effect of the Electron Accepting Central Ring”, *Langmuir*, **2013**, 29, 14503-14511

[238] McGonigal, G. C.; Bernhardt, R. H.; Thomson, D. J. „*Imaging Alkane Layers at the Liquid/Graphite Interface with Scanning Tunneling Microscope*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57, 28-30

[239] Rabe, J. P.; Buchholz, S. „*Molecular Structure and Dynamics in Monolayers of Long Chain Alkanes and Alkyl-Derivatives*”, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 50, 261-268

[240] Wawkuszewski, A.; Cantow, H. -J.; Magonov, S. N. „*Scanning Tunneling Microscopy of Alkane Adsorbates at the Liquid/Graphite Interface*”, *Langmuir*, **1993**, 9, 2778-2781

[241] Chen, Q.; Yan, H. -J.; Yan, C. -J.; Pan, G. B.; Wan, L. -J.; Wen, G. -Y.; Zhang, D. -Q. „*STM investigation of the dependence of alkane and alkane ($C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$) derivatives self-assembly on molecular chemical structure on HOPG surface*”, *Surface Science*, **2008**, 602, 1256-1266

[242] Xie, Z. X.; Xu, X.; Mao, B. W.; Tanaka, K. „*Self-Assembled Binary Monolayers of n-Alkanes on Reconstructed Au(111) and HOPG Surfaces*”, *Langmuir*, **2002**, 18, 3113-3116

[243] Florio, G. M.; Werblowsky, T. L.; Ilan, B.; Muller, T.; Berne, B. J.; Flynn, G. W. „*Chain-Length Effects on the Self-Assembly of Short 1-Bromoalkane and n-Alkane Monolayers on Graphite*”, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 18067-18075

[244] Lopatina, Ya. Yu.; Senenko, A. I.; Marchenko, A. A.; Naumovets, A. G. „*Self-Organization of Long-Chain Aliphatic Molecules and Their Derivatives on Atomically Flat Surfaces*”, *Ukr. J. Phys.*, **2015**, 60 (2) 153-159

[245] Azumi, R.; Götz, G.; Bäuerle, P. „*Self-Assembly of Alkylsubstituted Oligothiophenes*”, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 569-572

[246] Afsharimani, N.; Minoia, A.; Volcke, C.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Balandier, J. -Y.; Niebel, C.; Geerts, Y. H.; Nysten, B. „*Self-Assembly of Alkyl-Substituted Oligothiophenes on MoS₂: A Joint Experimental/Theoretical Study*”, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 21743

[247] Yang, Z. -Y.; Zhang, H. -M.; Pan, G. -B.; Wan, L. -J. „*Effect of the Bridge Alkylene Chain on Adlayer Structure and Property of Functional Oligothiophenes Studied with Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*”, *ACS NANO*, **2008**, 2, 743-749

-
- [248] Wan, J. H.; Li, Y. B.; Ma, Z.; Li, T. C.; Huang, W. „*Molecular Packing in Self-Assembled p-n and n-p-n Heterostructure Co-oligomers*”, *Chin. J. Chem.*, **2010**, 28, 1821-1828
- [249] Yang, Z. Y.; Zhang, H. M.; Yan, C. J.; Li, S. S.; Yan, H. J.; Song, W. G.; Wan, L. J. „*Scanning tunneling microscopy of the formation, transformation, and property of oligothiophene self-organizations on graphite and gold surfaces*”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, 104, 3707-3712
- [250] Liu, H.; Brèmond, E.; Prlj, A.; Gontier, J. F.; Corminboeuf, C. „*Adjusting the Local Arrangement of π -Stacked Oligothiophenes through Hydrogen Bonds: A Viable Route to Promote Charge Transfer*”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 2320-2324
- [251] Mena-Osteritz, E.; Urdanpilleta, M.; El-Hosseiny, E.; Koslowski, B.; Ziemann, P.; Bäuerle, P. „*STM study on the self-assembly of oligothiophene based organic semiconductors*”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2011**, 2, 802-808
- [252] Xu, L. -P.; Gong, J. -R.; Wan, L. -J.; Jiu, T. -G.; Li, Y. L.; Zhu, D. B.; Deng, K. „*Molecular Architecture of Oligothiophene on a Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface by Employing Hydrogen Bondings*”, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17043-17049
- [253] Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Götz, G.; Kilickiran, P.; Bäuerle, P.; Mena-Osteritz, E. „*Influence of Halogen Substituents on the Self-Assembly of Oligothiophenes—A Combined STM and Theoretical Approach*”, *Langmuir*, **2006**, 22, 1443-1448
- [254] Baker, R. T.; Mougous, J. D.; Brackley, A.; Patrick, D. L. „*Competitive Adsorption, Phase Segregation, and Molecular Motion at a Solid–Liquid Interface Studied by Scanning Tunneling Microscopy*”, *Langmuir*, **1999**, 15, 4884-4891
- [255] Ge, J.; He, M.; Qiu, F.; Yang, Y. „*Synthesis, Cocrystallization, and Microphase Separation of All-Conjugated Diblock Copoly(3-alkylthiophene)s*”, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6422-6428
- [256] Kiel, M.; Duncker, K.; Hagendorf, C.; Widdra, W. „*Molecular structure and chiral separation in α -sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy*”, *Phys. Rev. B*, **2007**, 195439
- [257] Stecher, R.; Gompf, B.; Münter, J. S. R.; Effenberger, F. „*Monolayers of Functionalized Oligothiophenes on Graphite—STM Investigation of the Influence of Intermolecular Interactions on the Epitaxy*”, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, No 11, 927-931
- [258] Fei, Z.; Boufflet, P.; Wood, S.; Wade, J.; Moriarty, J.; Gann, E.; Ratcliff, E. L.; McNeill, C. R.; Sirringhaus, H.; Kim, J. -S.; Heeney, M. „*Influence of Backbone Fluorination in Regioregular Poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes*”, *J. Am. Chem. Soc.*, Article ASAP, **2015**, DOI:10.1021/jacs.5b02785
-

-
- [259] Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, S.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, A. „Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling—II ☆ ☆☆: Grignard coupling of heterocyclic compounds”, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3347-3354
- [260] Kromer, J.; Bäuerle, P. „Homologous series of regioregular alkylsubstituted oligothiophenes up to an 11-mer”, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 3785-3794
- [261] Bidan, G.; De Nicola, A.; Enée, V.; Guillerez, S. „Synthesis and UV-Visible Properties of Soluble Regioregular Oligo(3-octylthiophenes), Monomer to Hexamer”, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1052-1058
- [262] Pokrop, R.; Verilhac, J.-M.; Gasior, A.; Wielgus, I.; Zagórska, M.; Travers, J.-P.; Proń, A. „Effect of molecular weight on electronic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of poly(3,3"-dioctyl-2,2':5',2"-terthiophene)”, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 3099-3106
- [263] Hansma, P.K.; Tersoff, „Scanning tunneling microscopy”, *J. Appl. Phys.*, **1987**, 61, R1-R23
- [264] Frommer, I. „Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy in Organic Chemistry”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1298-1328
- [265] Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.J. (Eds.) *Scanning Tunneling Microscopy I, II, III* (Springer, Berlin, Heidelberg, **1992, 1993**)
- [266] Binnig, G.; Rohrer, H. „Scanning tunneling microscopy”, *Surf. Sci.*, **1983**, 126, 236-244
- [267] Bonnell, D. (Ed.) *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy – Theory, Techniques and Applications* (Wiley-VCH, **2000**)
- [268] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. „Tunneling through a controllable vacuum gap”, *Appl. Phys. Lett.*, **1982**, 40, 178-180
- [269] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 57-61
- [270] Binnig, G.; Rohrer, H. „Scanning tunneling microscopy”, *Helv. Phys. Acta*, **1982**, 55, 726-735
- [271] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. „7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space”, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 120-123
- [272] Binnig, G.; Rohrer, H. „Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence”, *Rev. Mod. Phys.*, **1987**, 59, 615-625
- [273] Binnig, G.; Rohrer, H. „In touch with atoms”, *Rev. Mod. Phys.*, **1999**, 71, S324-S330
-

- [274] Razavy, M. „*Quantum Theory of Tunneling*”, World Scientific Printers (s) Pte, Ltd, Singapore, **2003**
- [275] Esaki, L. „New Phenomenon in Narrow Germanium p–n Junctions”, *Phys. Rev.*, **1958**, 109, 603-604
- [276] Young, R.; Ward, A.; Scire, F. „*Observation of Metal-VacuumMetal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region*”, *Phys. Rev. Lett.*, **1971**, 27, 922-924
- [277] Schiff, L. I. „*Mechanika kwantowa*”, PWN, Warszawa, **1977**
- [278] Atkins, P.W. „*Chemia Fizyczna*”, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, **2003**
- [279] Crandall, B.C.; Lewis, J. „*Nanotechnology – research and perspectives*”, **1992**, MIT
- [280] Chen, C.J. „*Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*”, Oxford University Press, New York, **2008**
- [281] Avouris, P. „*Manipulation of Matter at the Atomic and Molecular Levels*”, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 95-102
- [282] Silver, R.M.; Ehrichs, E.E.; de Lozanne, A.L. „*Direct writing of submicron metallic features with a scanning tunneling microscope*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 247
- [283] Ringger, M.; Hidber, H.R.; Schlögl, R.; Oelhafen, P.; Güntherodt, H.-J. „*Nanometer lithography with the scanning tunneling microscope*”, *Appl. Phys. Lett.*, **1985**, 46, 832
- [284] Meyer, G.; Repp, J.; Zöphel, S.; Braun, K.-F.; Hla, S.W.; Fölsh, S.; Bartels, L.; Moresco, F.; Rieder, K.-H. „*Controlled Manipulation of Atoms and Small Molecules with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*”, *Single Molecules*, **2000**, 1, 79-86
- [285] Parkinson, B. „*Layer-by-layer nanometer scale etching of two-dimensional substrates using the scanning tunneling microscope*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7498-7502
- [286] Eigler, D.M.; Schweizer, E.K. „*Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*”, *Nature*, **1990**, 344, 524-526
- [287] Becker, R.S.; Golovchenko, J.A.; Swartzentruber, B.S. „*Atomic-scale surface modifications using a tunnelling microscope*”, *Nature*, **1987**, 325, 419-421
- [288] Foster, J.S.; Frommer, J.E.; Arnett, P.C. „*Molecular manipulation using a tunnelling microscope*”, *Nature*, **1988**, 331, 324-326

-
- [289] Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K.-H. „*Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip*”, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 697-700
- [290] Hla, S.-W.; Kühnle, A.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K.-H. „*Controlled lateral manipulation of single diiodobenzene molecules on the Cu(111) surface with the tip of a scanning tunnelling microscope*”, *Surf. Sci.*, **2000**, 454, 1079-1084
- [291] Hla, S.-W.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K.-H. „*Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering*”, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 2777-2780
- [292] Jung, T.A.; Schlittler, R.R.; Gimzewski, J.K.; Tang, H.; Joachim, C. „*Controlled Room-Temperature Positioning of Individual Molecules: Molecular Flexure and Motion*”, *Science*, **1996**, 271, 181-184
- [293] Hla, S.-W.; Meyer, G.; Rieder, K.-H. „*Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM: A New Dimension for Nano-Science and Technology*”, *Chemphyschem*, **2001**, 2, 361-366
- [294] Sakaguchi, H.; Matsumura, H.; Gong, H. „*Electrochemical epitaxial polymerization of single-molecular wires*”, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 551-557
- [295] Sakaguchi, H.; Matsumura, H.; Gong, H.; Abouelwafa, A.M. „*Direct Visualization of the Formation of Single-Molecule Conjugated Copolymers*”, *Science*, **2005**, 310, 1002-1006
- [296] Gao, H.-Y.; Held, P.A.; Knor, M.; Mück-Lichtenfeld, Ch.; Neugebauer, J.; Studer, A.; Fuchs, H. „*Decarboxylative Polymerization of 2,6-Naphthalenedicarboxylic Acid at Surfaces*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9658-9663
- [297] Wilms, M.; Kruft, M.; Bermes, G.; Wandelt, K. „*A new and sophisticated electrochemical scanning tunneling microscope design for the investigation of potentiodynamic processes*”, *Rev. Sci. Instrum.*, **1999**, 70, 3641
- [298] Szuber, J. „*Powierzchniowe Metody Badawcze w Nanotechnologii Półprzewodnikowej*”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, **2002**
- [299] Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. „*Soluble and Processable Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Thin Film Field-Effect Transistor Applications with High Mobility*”. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4108-4110
- [300] Marrocchi, A.; Lanari, D.; Facchetti, A.; Vaccaro, L. „*Poly(3-hexylthiophene): synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells*”, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8457-8474
-

- [301] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. „*High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends*”, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864-868
- [302] Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. „*CdSe Nanocrystal Rods / Poly(3-hexylthiophene) Composite Photovoltaic Devices*”, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 923-927
- [303] Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. „*Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells*”, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2175-2180
- [304] Demadrille, R.; Rannou, P.; Bleuse, J.; Oddou, J. –L.; Proń, A.; Zagórska, M. „*Regiochemically Well-Defined Fluorenone–Alkylthiophene Copolymers: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Their Postfunctionalization with Oligoaniline*”, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7045-7054
- [305] Gasperini, A.; Sivula, K. „*Effects of Molecular Weight on Microstructure and Carrier Transport in a Semicrystalline Poly(thieno)thiophene*”, *Macromolecules*, **2013**, 46, 9349-9358
- [306] Chu, P. –H.; Zhang, L.; Colella, N. S.; Fu, B.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Briseno, A. L.; Reichmanis, E. „*Enhanced Mobility and Effective Control of Threshold Voltage in P3HT-Based Field-Effect Transistors via Inclusion of Oligothiophenes*”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 6652-6660
- [307] Vangerven, T.; Verstappen, P.; Drijkoningen, J.; Dierckx, W.; Himmelberger, S.; Salleo, A.; Vanderzande, D.; Maes, W.; Manca, J. V. „*Molar Mass versus Polymer Solar Cell Performance: Highlighting the Role of Homocouplings*”, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 3726-3732
- [308] Himmelberger, S.; Vandewal, K.; Fei, Z.; Heeney, M.; Salleo, A. „*Role of Molecular Weight Distribution on Charge Transport in Semiconducting Polymers*”, *Macromolecules*, **2014**, 47, 7151-7157
- [309] Martinez-Ferrero, E.; Grigorian, S.; Ryan, J. W.; Cambarau, W.; Palomares, E. „*Influence of the Molecular Weight and Size Dispersion of the Electroluminescent Polymer on the Performance of Air-Stable Hybrid Light-Emitting Diodes*”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 1078-1086
- [310] Payerne, R.; Brun, M.; Rannou, P.; Baptist, R.; Grévin, B. „*STM studies of poly(3-alkylthiophene)s: model systems for plastic electronics*”, *Synthetic Metals*, **2004**, 146, 311-315
- [311] Vonk, E. C.; Langeveld-Voss, B. M. W.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Claessens, H. A.; Cramers, C. A. „*Separation and characterization of oligomers*”

by reversed-phase high-performance liquid chromatography; a study on well-defined oligothiophenes", *J. Chromatogr. A*, **2001**, 911, 13-26

[312] Thompson, M.; Kipling, A. L.; Duncan-Hewitt, W. C.; Rajaković, L. V.; Čavić-Vlasak, B. A. „Thickness-shear-mode acoustic wave sensors in the liquid phase. A review”, *Analyst*, **1991**, 116, 881-890

[313] Thompson, M.; Stone, D. C. In *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Application*; Winefordner, J. D., Ed.; Wiley: New York, **1997**; Vol. 144

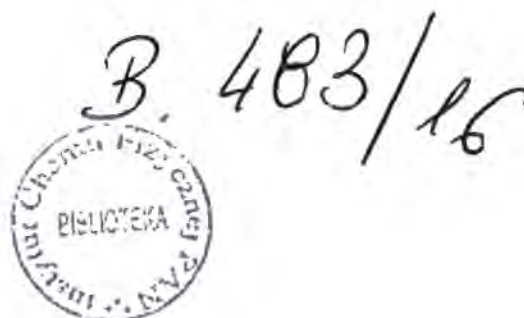
[314] Tsionsky, V.; Daikhin, L.; Urbakh, M.; Gileadi, E. In *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances*; Bard, A.J., Rubinstein, I., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2004**; Vol. 22, pp 1-99

[315] Buttry, D. A.; Ward, M. D. “Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance”, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1355-1379

[316] Lefrant, S.; Lichtmann, L. S.; Temkin, H.; Fitchen, D. B.; Miller, D. C.; Whitwell, G. E.; Burtlich, J. M. „Raman scattering in $(CH)_x$ and $(CH)_x$ treated with bromine and iodine”, *Solid State Comm.*, **1979**, 29, 191-196

[317] Hsu, S. L.; Singnorelli, A. J.; Pez, G. P.; Baughman, R. H. „Highly conducting iodine derivatives of polyacetylene: Raman, XPS and x-ray diffraction studies”, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 106

[318] Kaindl, G.; Wortmann, G.; Roth, S.; Menke, K. „ ^{129}I -Mössbauer study of iodine-doped polyacetylene”, *Solid State Commun.*, **1982**, 41, 75-78



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.483/16



9000000019277