



Bartosz Bursa

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Spektroskopowe i termodynamiczne badania
chromoforów porfirynopodobnych dla potencjalnych
zastosowań w optoelektronice**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem

prof. dr hab. Danuty Wróbel

w Zakładzie Fizyki Molekularnej

Instytut Fizyki

na Wydziale Fizyki Technicznej

Politechniki Poznańskiej

POZNAŃ 2016

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska stanowiąca cykl artykułów naukowych poświęcona jest badaniom właściwości fotofizycznych i termodynamicznych metaloftalocyjanin, koroli oraz ich wybranych układów z fulerem C₆₀ lub półprzewodnikową kropką kwantową CdSe/ZnS. Badania przeprowadzono zarazem w roztworach organicznych (chloroform, toluen, dimetyloformamid, dimetylosulfotlenek) jak i warstwach molekularnych typu Langmuira i Langmuira-Blodgett. Artykuły naukowe składające się na pracę doktorską, obejmujące wyniki badań spektroskopowych w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i podczerwieni, potwierdziły silne oddziaływania między- i wewnątrz molekularne oraz redystrybucję gęstości elektronowej. Przeprowadzone badania spektroskopowe ewidentnie pokazały silny donorowo-akceptorowy charakter układów metaloftalocyjanina – kropka kwantowa (ZnPc-tetr – CdSe/ZnS) oraz diady korol-fuleren C₆₀. Przeprowadzone badania umożliwiły również wyjaśnienie wpływu rozpuszczalnika na właściwości i parametry fotofizyczne badanych koroli, jak również wpływu grupy nitrylowej NO₂ na redystrybucję elektronów π w stanie wzbudzonym. Badania spektroskopowe w świetle spolaryzowanym umożliwiły określenie orientacji molekuł chromoforu w warstwach Langmuira-Blodgett względem podłoża stałego. Przeprowadzone obliczenia komputerowe z wykorzystaniem teorii TD-DFT potwierdziły wyniki badań doświadczalnych, w szczególności położenia poziomów HOMO i LUMO uzyskane metodą woltoamperometrii cyklicznej.

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania pozwoliły na wskazanie nowych możliwości wykorzystania badanych fotoaktywnych układów molekularnych w różnych obszarach optoelektroniki pokazując jednocześnie na możliwość wykorzystania tych układów w procesie konwersji energii światła widzialnego na energię elektryczną w ogniwach słonecznych.

ABSTRACT

This dissertation constituting cycle of science articles is dedicated study photophysical and thermodynamic properties of metal phthalocyanines and corroles and their selected system with fullerene C₆₀ or a semiconductor quantum dot CdSe/ZnS. The research were performed both in organic solutions (chloroform, toluene, dimethylformamide, dimethylsulfoxide) and in a form of Langmuir and Langmuir-Blodgett molecular layers. Scientific articles comprising the doctoral dissertation include the results of spectroscopic investigations in the ultraviolet, visible and infrared range, confirmed the strong interaction between and within molecular structures and the redistribution of electron density. Spectroscopic studies clearly demonstrated a strong donor-acceptor nature of the metal phthalocyanines-quantum dot system (ZnPc-tetr – CdSe/ZnS) and corrole-fullerene C₆₀ dyad. The research also allowed to explain the impact of solvent on the spectroscopic corroles properties and the effect of nitrile group NO₂ on the redistribution of the π electrons in the excited state. Spectroscopic studies in polarized light study allowed to determine the orientation of chromophore molecules in the Langmuir-Blodgett layers with respect to solid substrates. Performed computer calculation using the theory of TD-DFT confirmed the experimental results, in particular the position of the HOMO and LUMO levels evaluated with the use of the cyclic voltammetry results.

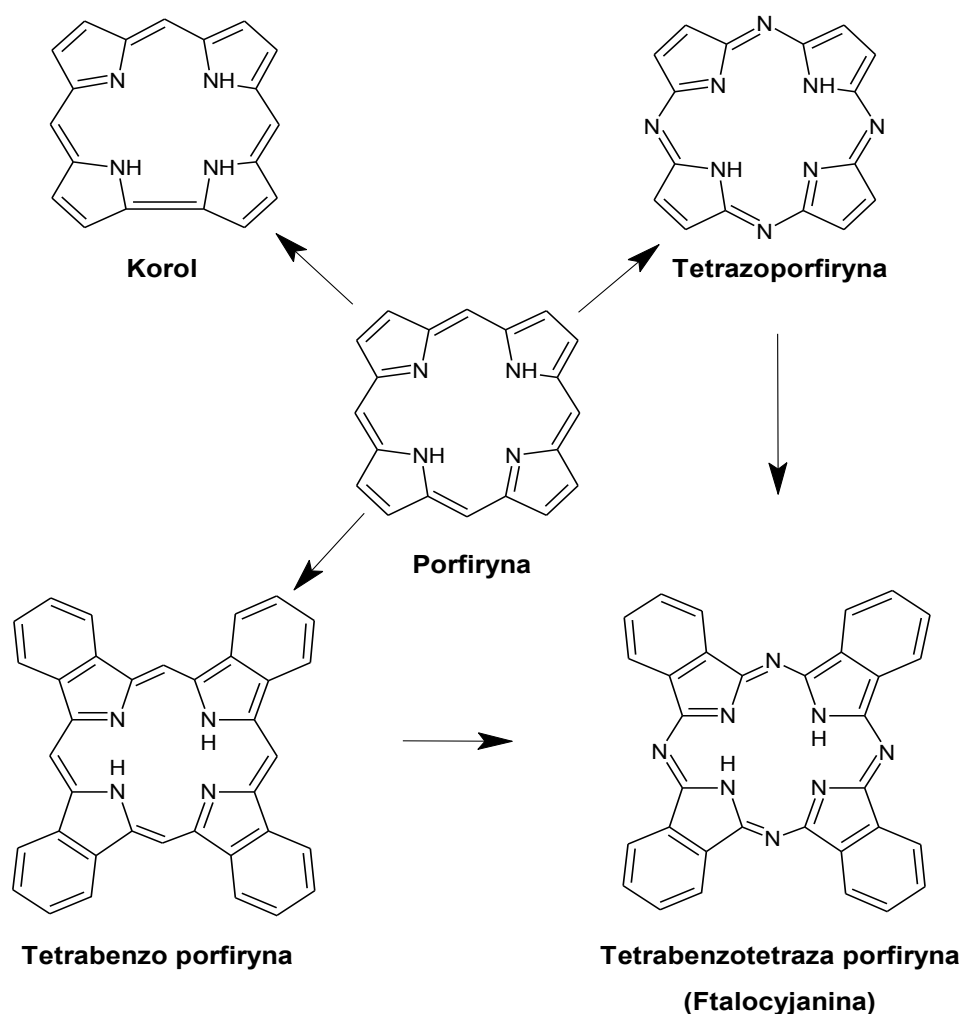
Conducted as part of dissertation research allowed to identify new opportunities to use the examined photoactive molecular systems in different areas of optoelectronics, showing at the same time the possibility of using these systems in the process of converting the energy of visible light into electricity in solar cells.

WSTĘP

Rozwój urządzeń elektronicznych i technologii ich produkcji wymaga ciągłego poszukiwania nowych materiałów organicznych oraz organiczno-nieorganicznych o unikatowych właściwościach, niemożliwych do uzyskania przy użyciu technologii krzemowej. Elektronika organiczna jest nie tylko fascynującą dziedziną badań, lecz również rozwijającą się w zawrotnym tempie technologią, która towarzyszy nam każdego dnia. Już teraz konsumenci używają urządzeń takich jak chociażby telefony komórkowe, tablety, telewizory z wbudowanymi lekkimi, energooszczędnymi wyświetlaczami OLED, często nie zdając sobie sprawy z natury elektroniki organicznej. Pamiętać trzeba również, że potencjał materiałów organicznych to nie tylko ciągle miniaturyzowana, lekka i elastyczna elektronika. To również niedostępne dotychczas możliwości aplikacyjne w wielu innych dziedzinach życia, jak chociażby w medycynie. Zespoły specjalistów (chemików, fizyków i inżynierów) intensywnie badają układy złożone z molekuł, polimerów oraz innych związków na bazie węgla w aspekcie ich potencjalnej możliwości aplikacyjnych w przyrządach takich jak diody elektroluminiscencyjne, ogniwa słoneczne, organiczne tranzystory czy też jako fotouczulacze w medycynie. Ta szeroka gama aplikacji związków organicznych wynika w dużej mierze z prostoty ich otrzymywania i formowania z nich cienkich, uporządkowanych dwuwymiarowych warstw przy użyciu powszechnie znanych technik wirowania (ang. spin coating), próżniowego naparowania termicznego, zanurzania (ang. dip coating), wylewania strefowego (ang. zone casting, slot dye coating), technik rozpryskowych (ang. spray coating) oraz techniki Lagmuira-Blodgett. Rozwój nowoczesnej gospodarki prowadzi nie tylko do zwiększonego zapotrzebowania na energię w procesach produkcyjnych, ale również do powstania ogromnej ilości zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz wyczerpania światowych zasobów galu i indu, których dostępność szacuje się na maksymalnie 20 lat. W tym kontekście, w dążeniu do osiągnięcia zrównoważonego rozwoju elektroniki nie bez znaczenia są ekologiczne walory materiałów organicznych takie jak niskoenergetyczne procesy syntezy oraz znikome koszty ich utylizacji.

Pierwszą z grup związków porfiryjno-podobnych będących przedmiotem badań o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice są ftalocyjaniny (Rysunek 1). Termin „ftalocyjaniny” pochodzący do greckiego „naphta” – ropa oraz „cyanine” – ciemny niebieski, został po raz pierwszy użyty przez profesora Reginalda Linstead z Imperial College of Science and Technology w 1933 roku jako nazwa nowej klasy związków organicznych¹. Ftalocyjaniny, pochodne porfiryny, to grupa związków heterocyklicznych charakteryzujących się wysoką

stabilnością chemiczną i termiczną. Od ich przypadkowego odkrycia przez Brauna i Tchernaca na początku ubiegłego wieku (1907 r.)² ftalocyjaniny są przedmiotem zainteresowania chemików oraz fizyków i stały się jednymi z najbardziej studiowanych grup materiałów funkcjonalnych. Ich użyteczne właściwości wynikają z efektywnego wewnątrz-molekularnego transferu elektronu oraz możliwości modyfikacji struktury molekularnej. Przyłączenie grup bocznych lub umieszczenie we wnętrzu makrocyklu jednego z 63 jonów metali lub jonu wodoru powoduje, że ftalocyjaniny tworzą dużą rodzinę związków organicznych o właściwościach katalitycznych, absorpcyjnych, przewodzących i fotoprzewodzących, dzięki czemu znalazły zastosowania w wielu aplikacjach.



Rysunek 1 Struktura molekularna oraz różnice pomiędzy molekułami z rodziny porfiryn, ftalocyjanin i koroli.

Drugą grupą związków to korole (Rysunek 1) będące syntetycznymi analogami porfiryn. Charakteryzują się trzema pozycjami węgla w pozycji meso oraz jednym bezpośrednim wiązaniem pomiędzy pierścieniami pirolowymi. Molekuły te, odkryte podczas nieudanej syntezy witaminy B12 po raz pierwszy zostały opisane w 1965 roku przez Johnsona i Kay³. Mimo że

korole znane są od ponad 50 lat, przez długi czas postęp w ich badaniach był bardzo ograniczony. Dopiero odkrycie nowych metod ich syntezy w 1999 roku przez dwie niezależne grupy przyspieszyło ich badania. Związki te posiadają charakterystyczne dla związków porfiryn widmo absorpcji w zakresie widzialnym z głównym maksimum absorpcji w tzw. paśmie Soreta. Unikatowe właściwości tych związków zawdzięczamy wiązaniu bezpośrednio pomiędzy pierścieniami pirolowymi, co prowadzi do redukcji symetrii z D_{4h} lub D_{2h} do C_{2v} . Korole podobnie jak porfiryny są planarnymi molekułami, w których występuje sprzężony układ 10 elektronów π spełniających teorie aromatyczności Hückla⁵. Zasadniczym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie natury stanów wzbudzonych, procesu transferu elektronu oraz właściwości termodynamicznych wybranych barwników ftalocyjaninowych, korolowych oraz ich wybranych układów donorowo-akceptorowych z kropką kwantową lub fulerenem C_{60} . Dla przedmiotowych związków w fazie objętościowej, jak i układach cienkowarstwowych wytworzonych przy użyciu techniki Langmuira, Langmuira-Blodgett wykonano wiele badań spektroskopowych (m.in. absorpcja UV-Vis-IR, absorpcja metodą in-situ, emisja fluorescencji, kinetyka fluorescencji, spektroskopia Ramana) pozwalających na określenie właściwości stanów wzbudzonych oraz procesów aktywacji i dezaktywacji energii. Badania te pozwoliły m.in. na poznanie procesów tautomeryzacji, deprotonacji oraz indukowanych efektów mezomerycznych, w tym ich wpływu na stany singletowe i trypletowe molekuł. Na podstawie przeprowadzonych badań określono również zdolność wybranych barwników do tworzenia struktur zagregowanych. Dodatkowo zarejestrowano widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz krzywe wolt-amprometryczne. Uzupełnieniem wymienionych badań było przeprowadzenie szeregu symulacji komputerowych pozwalających określić zmiany rozkładu gęstości elektronowej w wyniku oddziaływania molekuły z rozpuszczalnikiem lub w rezultacie dołączenia do jej struktury podstawników.

KRÓTKI OPIS BADAŃ

Na pracę doktorską *Spektroskopowe i termodynamiczne badania chromoforów porfirynopodobnych dla potencjalnych zastosowań w optoelektronice* składa się sześć oryginalnych artykułów opublikowanych w recenzowanych specjalistycznych czasopismach naukowych.

1. **B. Bursa**, D. Wróbel, A. Biadasz, K. Kędziński, K. Lewandowska, A. Graja, M. Szybowicz, M. Durmuş, *Indium–chlorine and gallium–chlorine tetrasubstituted phthalocyanines in a bulk system, Langmuir monolayers and Langmuir–Blodgett nanolayers - spectroscopic investigations*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **128** (2014) 489-496, IF=2,653
2. **B. Bursa**, A. Biadasz, K. Kędziński, D. Wróbel, *Quantum dot with zinc and copper substituted phthalocyanines. 1. Energy transfer in solution and in-situ light absorption in Langmuir monolayers*, *Journal of Luminescence*, **145** (2014) 779-786, IF=2,693
3. **B. Bursa**, B. Barszcz, W. Bednarski, J.P. Lewtak, D. Koszelewski, O. Vakuliuk, D.T. Gryko, D. Wróbel, *New meso-substituted corroles possessing pentafluorophenyl groups - Synthesis and spectroscopic characterization*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 7411 – 7423, IF=4,493
4. **B. Bursa**, D. Wróbel, B. Barszcz, M. Kotkowiak, O. Vakuliuk, D.T. Gryko, Ł. Kolanowski, M. Baraniak, G. Lota, *The impact of solvents on the singlet and triplet states of selected fluorine corroles – absorption, fluorescence and optoacoustic studies*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 7216-7228, IF=4,493
5. K. Lewandowska, B. Barszcz, A. Graja, **B. Bursa**, A. Biadasz, D. Wróbel, W. Bednarski, S. Wapłak, M. Grzybowski, D.T. Gryko, *Absorption and emission properties of the corrole-fullerene dyad*, *Synthetic Metals*, **166** (2013) 70-76, IF=2,229
6. **B. Bursa**, D. Wróbel, K. Lewandowska, A. Graja, M. Grzybowski, D.T. Gryko, *Spectral studies of molecular orientation in corrole-fullerene thin films*, *Synthetic Metals*, **176** (2013) 18-25, IF=2,229

a) Ftalocyjaniny i ich wybrane mieszaniny z kropkami kwantowymi

Ftalocyjaniny stanowiły pierwszą grupę związków pochodnych porfiryn, które były przedmiotem badań w pracy doktorskiej. Przeprowadzone, w obrębie tych związków badania obejmowały metaloftalocyjaniny galowe i indowe, które udostępnione zostały przez profesora Mahmuta Durmuşa z Uniwersytetu Technicznego w Gebze (Turcja) w ramach nawiązanej współpracy naukowej. Druga grupa związków to mieszaniny komercyjnie dostępnych metaloftalocyjanin cynkowych i miedziowych podstawionych różnymi grupami bocznymi z kropkami kwantowymi CdSe/ZnS.

Publikacja 1 [**Bursa, SA 2014**] obejmuje badania spektroskopowe wybranych ftalocyjanin, które miały na celu analizę wpływu jonu metalu (In, Ga) w głównym makrocyklu na właściwości optyczne otrzymanej metaloftalocyjaniny w fazie objętościowej oraz na podłożu stałym. Na potrzeby badań spektroskopowych (pomiar absorpcji w zakresie UV-Vis), przeprowadzonych dla fazy objętościowej przygotowano roztwory **InPc** i **GaPc** w chloroformie. Chloroform został wybrany, ponieważ dzięki bardzo słabej mieszalności z wodą i niskiej temperaturze wrzenia (61,2 °C) doskonale nadaje się jako rozpuszczalnik do nanoszenia rozpuszczonego w nim barwnika na subfazę wodną w przypadku tworzenia monomolekularnych warstw Langmuira. Przeprowadzone badania spektroskopowe dla barwników **InPc** i **GaPc** o różnym stężeniu w fazie objętościowej pozwoliły określić korelacje pomiędzy stężeniem danego barwnika a występowaniem struktur zagregowanych. Widma absorpcji badanych związków w zakresie UV-Vis zarejestrowane zostały również dla warstw Langmuira w funkcji napięcia powierzchniowego. Na podstawie przeprowadzonych badań obejmujących pomiary absorpcji dla fazy objętościowej i dwuwymiarowych warstw Langmuira określono wpływ jonu metalu na tendencję do tworzenia struktur zagregowanych (H,J) badanego barwnika. Badania spektroskopowe w zakresie UV-Vis uzupełnione zostały o badania struktury oscylacyjnej badanych układów przy użyciu techniki FT-IR i spektroskopii Ramana. Pomiary FT-IR przeprowadzone zostały dla próbek w matrycy KBr oraz dla wytworzonych warstw Langmuira-Blodgett na podłożu złota (Au). Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników znajduje się w publikacji 1 [**Bursa, SA 2014**].

Układy wykazujące przeniesienie energii (ang. *energy transfer*) pomiędzy donorem a akceptorem są szczególnie interesujące i ważne dla zastosowań optoelektronicznych. To też badania będące przedmiotem pracy 2 [**Bursa, JL 2014**] obejmowały również układy organiczno-

półprzewodnikowe na bazie chromofor-kropka kwantowa. Dla wybranych komercyjnych ftalocyjanin cynkowych i miedziowych podstawionych bocznymi grupami tetrabutylowymi (**ZnPc-tetr**, **Cu-tetr**) oraz grupami octyloksy (**ZnPc-octy**, **CuPc-octy**) przygotowano ich mieszaniny z kropkami kwantowymi CdSe/ZnS w chloroformie. W ramach pracy pokazano, że mieszaniny półprzewodnikowych kropek kwantowych z metaloftalocyjaninami mogą tworzyć wydajne układy donorowo-akceptorowe ($\Phi_{ET}=90\%$). Ponadto, co ciekawe, pokazano, że kropki kwantowe w dwuwymiarowych warstwach Langmuira mogą znacznie ograniczać tworzenie się agregatów molekularnych. Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników znajduje się w publikacji 2 [**Bursa, JL 2014**].

b) Korole i ich kowalencyjne diady z fulerenem C60

Dzięki uprzejmości grupy prof. Daniela Gryko otrzymano szereg barwników porfirynopodobnych z grupy koroli, z których wyróżnić można dwie grupy; jedną stanowiły korole a drugą ich układy kowalencyjne z fulerenem C60.

Praca 3 [**Bursa, PCCP 2015**] obejmuje badania właściwości fotofizycznych kilku barwników z rodziny koroli (*Rysunek 3*) (**K1-K6**). W pierwszej części pracy przygotowano roztwory chromoforów rozproszonych w niskopolarnym chloroformie ($\epsilon=4,60$) dla trzech stężeń 10^{-4} , 10^{-5} i 10^{-6} M, których widma absorpcji w zakresie UV-Vis zarejestrowano przy użyciu spektrofotometru absorpcyjnego Cary 4000. Zarejestrowane widma absorpcji nie wykazały wpływu stężenia barwnika w roztworze na kształt rejestrowanych widm absorpcji. Badania absorpcji uzupełniono badaniami emisji i kinetyki fluorescencji. Na ich podstawie wyznaczono szereg parametrów fotofizycznych takich jak: wydajność emisji fluorescencji (Φ_F), szerokość połówkowa dla wybranych maksimum absorpcji (FWHM), czasy życia fluorescencji (τ) oraz wzajemne stosunki natężeń w maksimum absorpcji dwóch form tautomerycznych (T_1/T_2). Następnie pokazano, że do opisanie pochodzenia przejść absorpcyjnych zarejestrowanych dla badanych koroli można wykorzystać czteroorbitalny model Goutermana⁶ opracowany dla porfiryn. W tym celu pozyskane dane eksperymentalne porównano z wynikami teoretycznymi przewidywanymi w modelu Goutermana i na tej podstawie przypisano przejścia absorpcyjne odpowiednim formom tautomerycznym badanych koroli. Badania przejść promienistych uzupełniono o badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), które przeprowadzono dla roztworów barwników o stężeniu 10^{-5} M. Widma EPR pozwoliły na oszacowanie koncentracji rodnikowych form badanych barwników w roztworze przed i po

wzbudzeniu próbki światłem lasera o długości fali 405 nm. Badania eksperymentalne uzupełnione zostały o obliczenia numeryczne przeprowadzone z wykorzystaniem programu Gaussian w oparciu o technikę TD-DFT (ang. *Time-Dependent Density Functional Theory*), na podstawie których m.in. wyznaczono położenia energetyczne poziomów HOMO, LUMO oraz przedstawiono dla nich graficzną interpretację obsadzenia poszczególnych orbitali molekularnych. Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników znajduje się w publikacji 3 [**Bursa, PCCP 2015**].

Następnym celem prowadzonych badań było sprawdzenie wpływu polarności rozpuszczalnika na właściwości fotofizyczne wybranych koroli, w szczególności wpływu na tworzenie form zagregowanych oraz form tautomerycznych. W ramach pracy 4 [**Bursa, PCCP 2016**] skupiono uwagę na dwóch korolach **K5** i **K6** (*Rysunek 3*), których roztwory o stężeniu 10^{-4} , 10^{-5} i 10^{-6} M przygotowano w rozpuszczalnikach niepolarnych toluenie (Tl, $\epsilon=2,38$), chloroformie (Cl, $\epsilon=4,6$) oraz polarnych dimetyloformamidzie (DMF, $\epsilon=37$), dimetylosulfotlenku (DMSO, $\epsilon=46,70$). Dla tak przygotowanych roztworów zarejestrowane widma absorpcji w zakresie UV-Vis oraz emisji fluorescencji dostarczyły wielu interesujących informacji o naturze procesów zachodzących w badanych próbkach pod wpływem wybranych rozpuszczalników w tym efektów mezomerycznych i procesów deprotonacji. W dalszych badaniach, w celu wyznaczenia kinetyki powstawania poszczególnych form tautomerycznych, przeprowadzono badania spektroskopowe obejmujące pomiary absorpcji i fluorescencji w zakresie UV-Vis roztworów **K5** i **K6** w toluenie ($c=10^{-5}$ M) w funkcji stężenia drugiego bardziej polarnego rozpuszczalnika DMF; badania w DMSO nie zostały podjęte ze względu na tendencję do tworzenia struktur zagregowanych barwnika dla stężeń większych niż 10^{-4} M. Przeprowadzone podstawowe badania spektroskopowe (pomiary absorpcji, emisji fluorescencji, kinetyki fluorescencji) uzupełniono o obliczenia numeryczne oparte o technikę TD-DFT. Obliczenia numeryczne potwierdziły obserwowany w rozpuszczalnikach polarnych (w przypadku korolu **K6**) efekt mezomeryczny związany z obecnością grupy NO_2 . W celu potwierdzenia uzyskanych metodą TD-DFT wyników dotyczących energii poziomów HOMO i LUMO badanych układów dla roztworów **K5** i **K6** przeprowadzono badania woltamperometrii cyklicznej, które dostarczyły informacji zbieżnych z obliczeniami komputerowymi oraz potwierdziły ujemny charakter obserwowanego wcześniej w przypadku **K6** efektu mezomerycznego. Przeprowadzone w pracy 4 [**Bursa, PCCP 2016**] laserowo indukowane badania foto-akustyczne (LIOAS) dostarczyły informacji dotyczących parametrów termicznej dezaktywacji, które pozwoliły określić wydajności obsadzenia stanu trypletowego oraz kwantowej wydajności generowania tlenu singletowego (Φ_Δ).

Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników znajduje się w publikacji 4 [**Bursa, PCCP 2016**].

Kolejnym etapem pracy doktorskiej było przeprowadzenie badań wpływu kowalencyjnie związanego fulerenu C60 (**K8**) (*Rysunek 3*) na właściwości spektroskopowe i termodynamiczne wybranego korolu (**K7**) [**Lewandowska, SM 2013**] i [**Bursa, SM 2013**]. Widma emisji i kinetyki zaniku fluorescencji zarejestrowane dla roztworu korolu **K7** i diady **K8**, ewidentnie pokazały donorowo-akceptorowy charakter układu kowalencyjnie sprzężonego korolu z fulerenum C60 (**K8**). Donorowo-akceptorowa natura chromoforu **K8** potwierdzona została również przy użyciu zawartych w pracy 5 [**Lewandowska, SM 2013**] obliczeń numerycznych TD-DFT oraz badań przy użyciu rezonansu paramagnetycznego (EPR). W celu uzyskania informacji o energii oscylacyjnej wiązań badanych układów wykonano badania absorpcji w podczerwieni w matrycy KBr i obicia-absorpcji w zakresie podczerwieni (IRRA) dla warstw Langmuira-Blodgett w świetle spolaryzowanym i niespolaryzowanym [**Bursa, SM 2013**]. Badania warstw Langmuira-Blodgett na podłożu Au i kwarcu poprzedzono badaniami właściwości optycznych i termodynamicznych warstw Langmuira wybranych chromoforów i diad **K7** i **K8** na subfazie wodnej [**Bursa, SM 2013**]. Aby potwierdzić/wykluczyć możliwości postawiania zagregowanych struktur wybranych koroli, uzyskane przy różnych ciśnieniach powierzchniowych widma absorpcji metodą in-situ z warstw Langmuira, porównano z widmami **K7** i **K8** rozproszonymi w fazie objętościowej dla szerokiego zakresu stężeń $10^{-4} - 10^{-6}$ M (w Cl, TL, DMSO). Wyznaczając kąt pomiędzy moment przejścia a normalną do powierzchni w oparciu o wyniki IRRA i metodę zaproponowaną przez Arnold i współpracowników⁷ oszacowano ułożenie molekuł w warstwie LB. Rezultaty uzyskane w oparciu o model Arnolda⁷ porównano z wynikami uzyskanymi z badań dichroizmu liniowego z wykorzystaniem modelu Yoneyama⁸. Szczegółowy opis przeprowadzonych badań oraz otrzymanych wyników znajduje się w publikacjach 5 i 6 [**Lewandowska, SM 2013**], [**Bursa, PCCP 2016**].