



Warszawa, 17 grudnia 2018

## ***U źródeł chiralności: Mikroskopia ujawnia szczegóły samoorganizacji monowarstw ciekłokrystalicznych dimerów***

*Ciekłokrystaliczne warstwy o grubości pojedynczej cząsteczki mogą tworzyć niezwykle skomplikowane struktury. Złożoność budowy takich monowarstw utrudnia ich zobrazowanie za pomocą standardowej mikroskopii skaningowej. Mimo to zdjęcia z mikroskopu STM, otrzymane w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, po raz pierwszy ujawniają szczegóły budowy monowarstw dimerów ciekłokrystalicznych, wskazują też na mechanizmy odpowiedzialne za narodziny chiralności.*

Cząsteczki ciekłych kryształów łączą się w przestrzenne struktury o nierzadko imponującej złożoności. W odpowiednich warunkach można jednak je zmusić, by pokryły podłoże warstwą najcieńszą z możliwych, a więc grubości pojedynczej cząsteczki. Z uwagi na skomplikowaną budowę samych cząsteczek i zawile sposoby ich uporządkowania, nawet takie monowarstwy pozostają obiektami bardzo niewdzięcznymi dla współczesnych mikroskopów skaningowych. Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie, wspomagani przez badaczy z Uniwersytetu Warszawskiego, Politechniki Warszawskiej oraz brytyjskiego University of Hull, pokonali jednak stawiane przez naturę trudności. Obrazy otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) po raz pierwszy ukazują molekularne szczegóły budowy monowarstw utworzonych przez ciekłokrystaliczne dimery i ujawniają kształtujące się na ich powierzchni wzorce.

Monowarstwy, którym przyglądano się w IChF PAN, składały się z cząsteczek zbudowanych z dwóch modułów (merów). W zależności od typu badanego ciekłego kryształu, mery były spojone łącznikiem składającym się z sekwencji od 7 do 12 grup metylenowych (CH<sub>2</sub>). Od dłuższego czasu wiadomo, że liczba grup w łączniku ma ciekawy wpływ na postać (konformacje) cząsteczek w monowarstwie oraz jej strukturę. Gdy liczba atomów węgla jest parzysta, cząsteczki są wygięte w kształt litery z, a powstające z nich komórki elementarne ciekłego kryształu nie wykazują chiralności. Gdy jednak liczba atomów węgla w łączniku jest nieparzysta, dimery wyginają się niczym banany. Formując komórki elementarne, tak wygięte cząsteczki skręcają się względem siebie i powstający dwuwymiarowy kryształ zaczyna wykazywać chiralność.

„Chiralność zwykle jest dziedziczona: jeśli cząsteczki były chiralne, takie też będą komórki elementarne kryształu oraz cały zbudowany z nich kryształ. Lecz w niektórych przypadkach zarówno komórki, jak i kryształy mogą być chiralne mimo faktu, że tworzące je cząsteczki chiralne wcale nie są. Na zarejestrowanych przez nas obrazach widać pierwszy etap formowania się takiej chiralności”, mówi prof. dr hab. inż. Robert Nowakowski (IChF PAN).

W przypadku ciekłokrystalicznych monowarstw interpretacja obrazów STM staje się szczególnie trudna. W każdej komórce elementarnej znajduje się nawet kilkanaście wzajemnie mniej lub bardziej splecionych cząsteczek, każda o bogatej wewnętrznej strukturze. Przeszkody pojawiają się również ze strony samej mikroskopii tunelowej. Mierzy się tu prąd tunelujący między zakończeniem sondy a próbką. Jaśniejszymi punktami na obrazie nie są więc te miejsca, które lepiej odbijają światło, a te, które lepiej przewodzą prąd. Na jego przepływ oddziałuje jednak szereg czynników, m.in. liczba elementów przewodzących na badanej powierzchni, a także ich właściwości elektronowe. Przy interpretowaniu zdjęć badacze musieli więc odwołać się do modelu komórki elementarnej badanego ciekłego kryształu. Model, otrzymany z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej, pochodził z bazy Cambridge Structural Data Base.

„Model komórki elementarnej jednego z ciekawszych z badanych przez nas ciekłych kryształów, CB9CB, był strukturą trójwymiarową, uformowaną z wielu warstw, z długimi ciągami cząsteczek zwijających się w helisy. Tymczasem my mieliśmy przecież tylko jedną warstwę. Musieliśmy więc znaleźć w modelu jej odpowiednik, płaszczyznę, w której rozmieszczenie cząsteczek było najlepiej skorelowane ze wzorcami jasnych i ciemnych plam widocznych na obrazach mikroskopowych. Tak ustaliliśmy, że pojedynczym jasnym plamkom na naszych zdjęciach mikroskopowych odpowiadają sprężone dwie grupy cyjanobifenylowe sąsiednich cząsteczek”, wyjaśnia prof. Nowakowski.

W IChF PAN wykonano zdjęcia monowarstw kilku dimerów o różnej długości łączników. Dimer zawierający najkrótszy łącznik (siedem atomów węgla) okazał się szczególnie interesujący. Zasadniczo dimery te tworzyły w monowarstwie uporządkowane rzędy równoległe zorientowanych cząsteczek. Ciekawą obserwacją było jednak to, że lokalnie organizowały się również w wyraźnie inną strukturę, z wyglądu przypominającą nieruchomy czteropłatowy „wiatrak”. Jego płaty składały się z różnie zorientowanych grup cyjanobifenylowych czterech sąsiadujących cząsteczek. Chiralność była tu konsekwencją faktu, że grupy te (płaty), leżące w płaszczyźnie monowarstwy, nie zbiegały się w centrum wiatraka. Zamiast tego każdy z nich był doklejony do sąsiedniego płatu w pewnej odległości od osi wiatraka. Taki układ cząsteczek może już być lewo- lub prawoskrętny, a zatem jest chiralny.

Obrazowanie ciekłokrystalicznych monowarstw na poziomie molekularnym pomoże lepiej zrozumieć mechanizmy samoorganizowania się tych struktur, pozwoli też precyzyjniej ustalić warunki ich powstawania. Niewykluczone, że z czasem uda się w pełni odsłonić kulisy narodzin supramolekularnej chiralności. Chodzi tu zwłaszcza o niuanse dotyczące najwcześniejszych etapów formowania się helisy w komórkach elementarnych trójwymiarowego kryształu.

Prace nad monowarstwami z ciekłokrystalicznych dimerów, sfinansowane z grantu OPUS Narodowego Centrum Nauki, mają charakter podstawowy. Mogą się jednak przełożyć na praktykę z uwagi na fakt, że współczesna nanotechnologia często operuje właśnie cienkimi warstwami. Szczególnie ciekawe wydają się potencjalne zastosowania w optyce, od najprostszych w postaci filtrów polaryzacyjnych, po znacznie bardziej wyrafinowane, takie jak lasery o elektrycznie regulowanej długości fali. W tych ostatnich urządzeniach istotny jest fakt, że helisy formowane przez cząsteczki ośrodka czynnego mogą pod wpływem pola elektrycznego zmieniać swój okres pełnego obrotu, co przekłada się na zmianę długości emitowanej przez nie fali świetlnej (przesunięcie sięga nawet 100 i więcej nanometrów). Z kolei krótkie czasy reakcji optycznej helisy z cząsteczek niechiralnych, dość zaskakujące w przypadku tak dużych struktur, dają nadzieję na budowę wyświetlaczy znacznie szybszych niż obecne.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

## **KONTAKT:**

prof. dr hab. inż. **Robert Nowakowski**  
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie  
tel.: +48 22 3433075  
email: [nowakowski@ichf.edu.pl](mailto:nowakowski@ichf.edu.pl)

## **PUBLIKACJE NAUKOWE:**

1. „Supramolecular organization of liquid-crystal dimers - bis-cyanobiphenyl alkanes on HOPG by scanning tunneling microscopy”  
K. Krzyżewska, T. Jaroch, A. Maranda-Niedbała, D. Pocięcha, E. Górecka, Z. Ahmed, Ch. Welch, G. H. Mehl, A. Proń, R. Nowakowski  
Nanoscale, 2018, 10, 16201-16210  
DOI: 10.1039/c8nr02069h

## **POWIĄZANE STRONY WWW:**

<http://www.ichf.edu.pl/>

Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>

Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>

Oferta Instytutu Chemii Fizycznej PAN skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

## **MATERIAŁY GRAFICZNE:**

**ICHF181217b\_fot01s.jpg**

HR: [http://ichf.edu.pl/press/2018/12/ICHF181217b\\_fot01.jpg](http://ichf.edu.pl/press/2018/12/ICHF181217b_fot01.jpg)

Za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej można z rozdzielczością molekularną zobaczyć monowarstwy ciekłych kryształów, udowodnili naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)

**ICHF181217b\_fot02s.jpg**

HR: [http://ichf.edu.pl/press/2018/12/ICHF181217b\\_fot02.jpg](http://ichf.edu.pl/press/2018/12/ICHF181217b_fot02.jpg)

Zdjęcia mikroskopowe monowarstwy ciekłego kryształu CB7CB w różnym powiększeniu oraz porównanie charakterystycznych fragmentów z modelem. U dołu przedstawiono schemat cząsteczki ciekłego kryształu. (Źródło: IChF PAN)