

University of Groningen

## Langmuir-Blodgett films of amylose-esters and chiral azo-dyes

Schoondorp, Monique Annette

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1992

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Schoondorp, M. A. (1992). *Langmuir-Blodgett films of amylose-esters and chiral azo-dyes: structure and second order nonlinear optical behaviour*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# **POPULAIR WETENSCHAPPELIJKE**

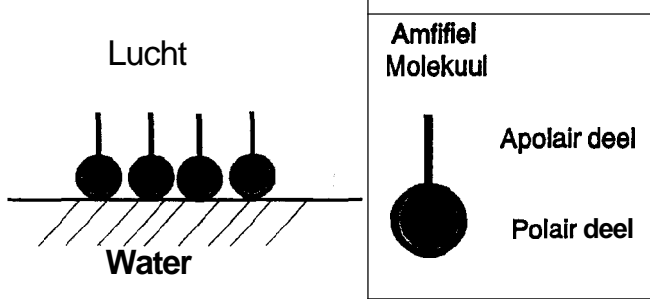
## **SAMENVATTING**

Dit proefschrift handelt over Langmuir-Blodgett (LB) films van amylose-esters met niet lineaire optische eigenschappen.

Niet lineair optische (NLO) materialen zijn materialen waarmee je de voortplanting van licht kunt beïnvloeden. Deze materialen zijn belangrijk in optische communicatie systemen en in de verre toekomst, in "lichtcomputers". Een simpel voorbeeld hoe met licht geseind kan worden is een vuurtoren. Nadeel van zo'n simpele methode is dat de bereikbare afstand klein is en dat iedereen het kan zien wat meestal niet de bedoeling is. De optische glasvezel kan lichtseinen geleiden over grote afstand en heeft als voordeel de veel grotere capaciteit voor datatransport in vergelijking met de traditionele elektronische transport systemen. Op dit moment worden lichtseinen uit glasvezel kabels nog elektrisch geschakeld, wat weer een beperking van de capaciteit en snelheid betekend. Om de volledige capaciteit en snelheid te behouden moet er ook met licht geschakeld kunnen worden en daar zijn niet lineair optische materialen voor nodig.

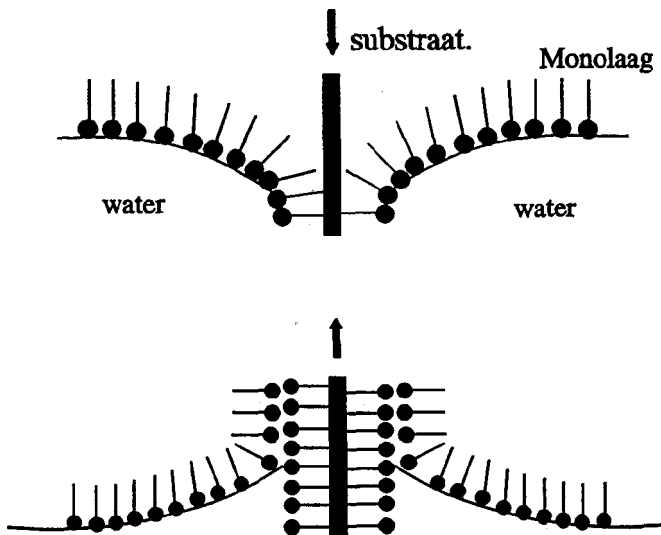
Langmuir-Blodgett films zijn ultradunne films, gemaakt met de Langmuir-Blodgett techniek, genoemd naar de mensen die dit soort films in de jaren '30 ontwikkeld hebben (Irving Langmuir en Katharina Blodgett). Kort uitgelegd houdt deze techniek in dat een stof wordt opgelost in een organisch oplosmiddel dat niet met water mengt. Als een kleine hoeveelheid oplossing (50-100  $\mu\text{l} \sim \frac{1}{4}$  druppel) wordt gespreid op een schoon water oppervlak (900  $\text{cm}^2$ ) kan zich een monomoleculaire laag vormen. De molekulen kunnen geordend worden op het water oppervlak door ze naar elkaar te schuiven met behulp van een barrière. Dit proces is voor te stellen door het te vergelijken met boomstammetjes die op het water drijven en die bij elkaar gebracht worden. Zo'n geordende monolaag van molekulen blijft behouden als de molekulen onder druk worden gehouden. Zo'n monomoleculaire laag heeft een dikte in de orde van grootte van 20 Å (2 miljoenste mm). Dit is afgebeeld in Figuur I.

Niet elke stof zal het afgebeelde gedrag in Figuur I vertonen. De eerste verbindingen die ontdekt zijn die dit gedrag in Figuur I vertonen zijn zeepachtige molekulen. Dit zijn amfifiele molekulen, molekulen die een polair (waterminnend) gedeelte en een apolair (waterafstotend) gedeelte hebben. Het polaire deel richt zich naar het wateroppervlak en het apolaire deel richt zich van het water af. Door deze eigenschappen kan een geordende film verkregen worden waarin alle molekulen dezelfde richting op wijzen.



**Figuur I** Schematische voorstelling van een monolaag van amfifiele molekulen op het water oppervlak.

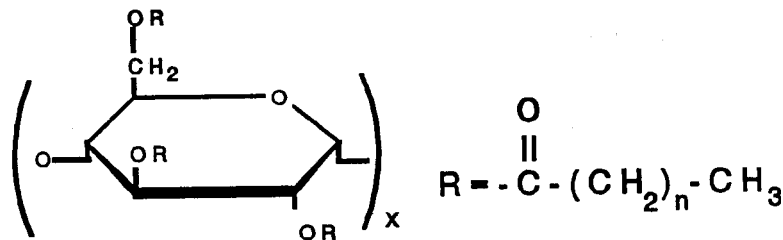
Zo'n geordende monolaag op het water oppervlak kan overgebracht worden op een substraat (bijv. een glas-, goud- of siliciumplaatje). Het overbrengen van zo'n monolaag vindt plaats als je bijv. een glasplaatje verticaal door de monolaag, die onder druk staat, beweegt. Door dit telkens te herhalen kan je laag voor laag een filmpje opbouwen (een multilaag) waarvan de dikte precies bekend is. Dit proces staat in Figuur II afgebeeld.



**Figuur II** Voorstelling van het overbreng proces van een monolaag op een vast substraat. Hier is een afzetting getekend als het glaasje naar beneden gebracht wordt en een afzetting bij het omhoog trekken.

Afhankelijk van het type monolaag kunnen verschillende structuren verkregen worden. De meest voorkomende type films zijn Y-type lagen, waar zowel met het omhoog als omlaag bewegen van het glaasje een monolaag wordt afgezet, zoals in Figuur II staat weergegeven. Een andere mogelijkheid is een Z-type film waarbij alleen overdracht plaats vindt bij het omhoog bewegen van het substraat.

Behalve amfifiele molekulen vertonen ook enkele polymeren soortgelijk gedrag. Polymeren zijn grote molekulen die opgebouwd zijn uit kleinere eenheden (monomeren) die via een chemische reactie aan elkaar gekoppeld zijn. In dit proefschrift zijn LB-films beschreven van amylose-esters, waarvan de chemische formule in Figuur III gegeven staat.



Figuur III *Strukturformule van amylose-esters.*

Amylose is een natuurlijk polymeer dat opgebouwd is uit glucose-eenheden en voorkomt in zetmeel. Zetmeel komt voor in bijv. aardappels en granen. Het amylose dat in dit proefschrift bestudeerd is, is chemisch gemodificeerd tot een ester. Bij zo'n polymeer is het niet meer zo duidelijk hoe het zich ordent op het wateroppervlak. De ordening van de verschillende amylose-esters op het wateroppervlak en in multilagen zijn in Hoofdstuk 2 onderzocht, waar ik nog op terug kom.

Als licht, een elektromagnetische golf op een materiaal valt gaan de elektronen van de molekulen trillen. De molekulen zenden vertraagd weer licht uit en dit verschijnsel is bekend als de brekingsindex van het materiaal. De brekingsindex is een lineair effect, d.w.z. dat de uitwijking van de trillende elektronen lineair is met de grootte van het elektromagnetische veld (sterkte van de lichtbundel).

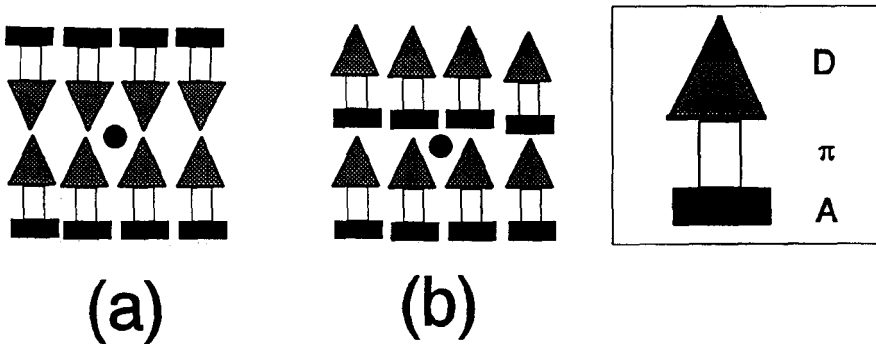
Als de lichtbron heel sterk is, bijv. een laser dan gaat het lineaire verband tussen de uitwijking van de trillende elektronen en de grootte van het elektrisch veld niet meer op. Dit is dan het gebied van de niet lineaire optica. Dit proefschrift gaat over de 2<sup>e</sup> orde niet lineaire optische

## Samenvatting

activiteit van materialen. Een kenmerk van 2<sup>o</sup> orde niet lineaire optische activiteit is dat materialen de golflengte van opvallend licht (licht met 1 golflengte) kunnen halveren. Als bijv. rood laserlicht (golflengte 800 nm) op een materiaal gestraald wordt, zendt het materiaal o.a. blauw licht (golflengte 400 nm) uit.

Nu is het niet zo dat elk materiaal waarop je een sterke lichtbundel laat vallen 2<sup>o</sup> orde niet lineaire optische activiteit laat zien. Alleen als dat materiaal niet centrosymmetrisch is, kan het een 2<sup>o</sup> orde niet lineaire activiteit vertonen. In Figuur IV is heel schematisch afgebeeld wat een centrosymmetrisch systeem is en wat niet. Een centrosymmetrisch systeem kan je spiegelen in een punt, zoals dat is getekend in Figuur IV (a). Bij een niet-centrosymmetrisch systeem kan dat niet zoals in het voorbeeld van Figuur IV (b) te zien is.

Uit de literatuur is bekend dat organische molekulen waarin de elektronen zich makkelijk kunnen verplaatsen grote 2<sup>o</sup> orde niet lineaire optische activiteit kunnen vertonen. Dit zijn de zogenaamde D  $\pi$  A molekulen. Dit zijn molekulen met een elektronen donerende groep (D), een elektronen acceptor (A) verbonden met elkaar via een geconjugiseerd  $\pi$ -elektronen systeem, dat voor een snelle ladingsverschuiving kan zorgen.



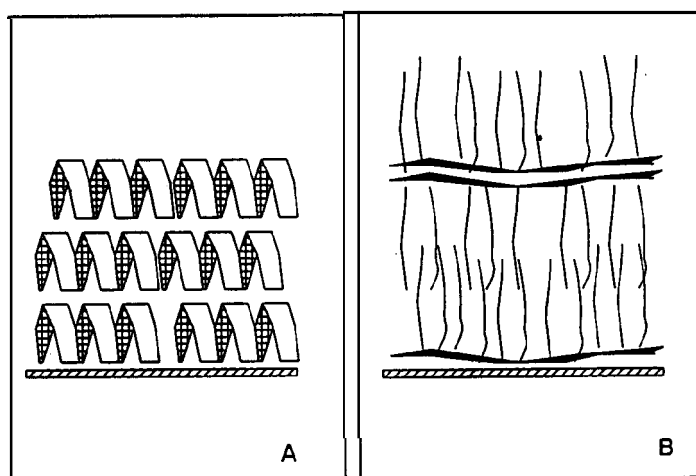
**Figuur IV** Schematische voorstelling van een centrosymmetrisch en niet centrosymmetrisch systeem.

Vaak hebben deze D a A molekulen een groot permanent dipoolmoment waardoor ze zich in een systeem bij voorkeur ordenen zoals in Figuur IV(a) is weergegeven. Er zijn daarom speciale technieken voor nodig om niet-centrosymmetrische structuren te krijgen. Één van deze technieken is de LB-techniek en daar gaat dit proefschrift over.

De goede eigenschappen van polymeren (goede film vormende eigenschappen, thermisch en

mechanisch stabiel) zijn gecombineerd met de hoge NLO-activiteit van sommige laagmoleculaire verbindingen. De laagmoleculaire kleurstoffen die in dit proefschrift gebruikt zijn, zijn **speciaal ontworpen** chirale D a A molekulen. Optisch zuivere chirale molekulen vormen per **definitie** geen centrosymmetrische structuur.

Hieronder volgt een **samenvatting** van de hoofdstukken van dit proefschrift. Hoofdstuk 1 geeft een introductie over LB-films en niet **lineaire optica** en een beknopt literatuuroverzicht over deze **onderwerpen**.



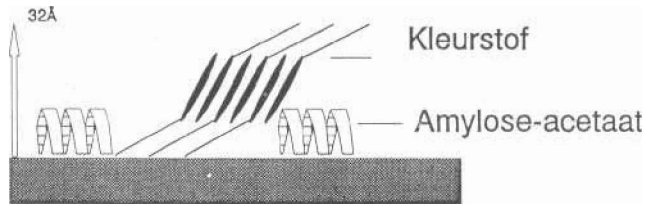
**Figuur V** Model van de structuur van multilagen van amylose-esters met korte alkyl zijstaarten (A) en van amylose-palmitaat (B).

In Hoofdstuk 2 zijn, zoals eerder vermeld de eigenschappen en de structuur van verschillende amylose-esters bestudeerd. Het blijkt dat de amylose-esters stabiele monolagen vormen, d. w. z. dat de molekulen niet gedeeltelijk oplossen in het water of 3-dimensionale structuren vormen. De amylose-esters met korte  $\text{CH}_2$ -zijstaarten (zie Figuur 111), zoals amylose-acetaat vormen spiraalachtige structuren op het water. Amylose-palmitaat, een voorbeeld van een ester met een lange  $\text{CH}_2$ -staart ordent zich meer als een amfifiel molecuul op het water oppervlak. De lange staarten zijn van het water afgericht en de glucose-eenheden richten zich naar het water. Van de amylose-esters kunnen multilagen gemaakt worden. De structuur van de multilaag kan met verschillende technieken worden bestudeerd. Een techniek die veel informatie geeft over de

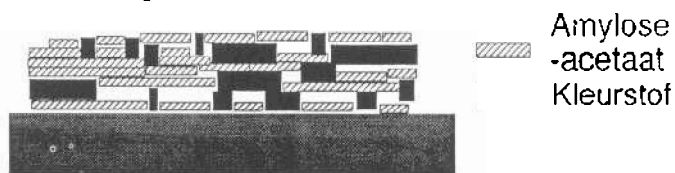
orientatie van molekulen in de LB-laag is Fourier Transform Infrarood spectroscopie (FT-IR). **Andere** gebruikte technieken zijn rontgendiffractie en **ellipsometrie**. De **spiraal** structuur van de amylose-esters met de **korte CH<sub>2</sub>-zijstaarten** kan **worden** overgebracht op een vast substraat via een Z-overdracht. Amylose-palmitaat vormt **gedeeltelijk** geordende structuren **waarbij** de **CH<sub>2</sub>-staarten** een voorkeursorientatie  $\perp$  op het oppervlak hebben. **Een** model van de voorgestelde structuren **staat** in Figuur V.

In Hoofdstuk 3 **worden** de eigenschappen van mengsels van amylose-acetaat met **een** NLO-kleurstof (code KMES16) beschreven. De kleurstof alleen vormt **geen** stabiele monolaag op het water oppervlak onder standaard omstandigheden ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ,  $\Pi = 7 \text{ mN/m}$ ).  $\Pi$  is de **oppervlakte** druk die op de monolaag is aangelegd. Met behulp van elektronenmicroscopie opnames van zo'n instabiele monolaag (foto blz 57) is duidelijk geworden dat de instabiliteit veroorzaakt wordt door de **vorming** van 3-dimensionale structuren. Als de kleurstof gemengd wordt met amylose-acetaat **ontstaan** **wel** stabiele monolagen wanneer het kleurstof percentage niet groter is dan 50 mol%. Dit gedrag **wijkt** af van een optelling van gedrag van de afzonderlijke componenten (stabiel + niet stabiel  $\neq$  stabiel). Dit soort afwijkingen van additief gedrag is in de literatuur alleen gevonden **als** er sprake is van **een** **molekulaair** gemengd system. De elektronenmicroscopie opnames van de gemengde **lagen** (blz.60) **tonen** aan dat dit hier niet het geval is. **Speciale proeven** geven aanwijzingen dat de **grenslijnen** tussen amylose-acetaaten de kleurstof **domeinen** een belangrijke rol spelen bij de stabiliteit van de gemengde monolaag. De kleurstof **domeinen** zijn **kristallijn**, **d.w.z.** dat de molekulen in een **bepaald** rooster **netjes** gerangschikt zijn. De kleurstof molekulen zijn anti-parallel gepakt in het **kristalrooster** en gedragen zich als H-aggregaten. Aggregaten zijn moleculaire clusters die in het UV/Vis (ultra violet/ zichtbaarlicht) spectrum een verschuiving kunnen veroorzaken (**een andere** kleur **krijgen**). De monolagen van de mengsels beschreven in Hoofdstuk 3 zijn overdraagbaar op verschillende substraten via een Z-overdracht. De structuur van de multilagen is **bestudeerd** in Hoofdstuk 4. **Meestal** zijn films van 20 monolagen onderzocht en dat is dan een film van 50 nm (50 miljoenste mm). De orientatie van amylose-acetaat (de spiraal structuur) in de mengsels is onveranderd **t.o.v.** die gevonden is in Hoofdstuk 2. De kleurstof zit in kleine **kristallijne domeinen** (0,0001-0,002 mm) in de multilaag. De molekulen zijn net **als** in de monolaag anti-parallel gepakt. De kleurstof molekulen zijn heel **specifiek** gepakt, wat in Figuur VI weergegeven is.

## Monolaag



## Multilaag



**Figuur VI** Pakking van de kleurstof molekulen en amylose-acetaat in een monolaag en multilaag.

In Hoofdstuk 5 is de 2<sup>e</sup> harmonische generatie bestudeerd van multilagen van amylose-acetaat en de kleurstof. De 2<sup>e</sup> harmonische generatie is gebruikt als maat voor de 2<sup>e</sup> orde niet lineaire optische activiteit. Met een laser wordt infrarood licht (golflengte 1064 nm) ingestraald onder een hoek van 45° en de intensiteit van de gereflecteerde bundel met een golflengte van 532 nm (de 2<sup>e</sup> harmonische) wordt gemeten. Het blijkt dat de LB-films van mengsels waarvan de structuur onderzocht is nauwelijks 2<sup>e</sup> harmonische uitzenden. Op grond van de gevonden structuur is dit niet onverwacht omdat de kleurstof molekulen anti parallel gerangschikt zijn in het kristal rooster. Toch is het geen geheel centrosymmetrische systeem omdat het kristalrooster niet centrosymmetrisch is en de kleurstofmolekulen chiraal zijn. Verrassende effecten zijn waargenomen als de LB-films met een hoog percentage kleurstof (70 mol%) verwarmd werden tot boven het smeltpunt van de kleurstof (129°C). Het verwarmings proces kon gevolgd worden m.b.v. een polarisatie microscoop. Een verandering van de morfologie (dat is de uiterlijke vorm) was heel duidelijk waarneembaar. De kleine kleurstof domeintjes gaan over in grote kristal platen (0.1-0.2 mm) Dit is te zien op de foto's op blz.93. De film heeft na verwarmen en afkoelen een beter gedefinieerde lagen structuur vergeleken met voor verwarmen. De oriëntatie en pakking van de molekulen is niet of nauwelijks veranderd t.o.v voor verwarmen. Wel vindt



## Samenvatting

---

er een grote verandering plaats in het 2<sup>e</sup> harmonische signaal, dat na verwarmen **groot** is. De grote verandering in de grootte van het 2<sup>e</sup> harmonische signaal **kan** verklaard **worden** met de theorie van Kurtz en Perry, blz. 103. Volgens deze theorie kan de **deeltjes** grootte **bepalend** zijn voor de sterkte van de 2<sup>e</sup> harmonische. Maar de eis dat een systeem niet centrosymmetrisch mag zijn blijft. Het systeem is bijna centrosymmetrisch op grond **daarvan** verwacht **je nauwelijks** een signaal, **toch** werd er **wel een groot** signaal gevonden. Om de grootte van het signaal te kwantificeren zijn de gemeten **signalen** in Hoofdstuk 5 vergeleken met de **signalen** van **een** eenduidig, conform de algemeen geaccepteerde theorie reagerend systeem, dat in Hoofdstuk 6 beschreven **staat**. Op grond van deze **vergelijking** wordt gesuggereerd dat de H-aggregaten die in de mengsels voorkomen de 2<sup>e</sup> harmonische versterken. De **invloed** van H-aggregaten op de 2<sup>e</sup> orde niet **lineaire** optische activiteit is nog niet **goed** beschreven in de literatuur.

Als een mengsel van amylose-acetaat en de kleurstof vanuit **een** verdunde chloroform oplossing op een glasplaatje gedruppeld en boven de 129°C verwarmd wordt vertoont zo'n film ook een grote NLO-activiteit. Onderzoek aan dit soort films leverde een vergelijkbare structuur op als de structuur van de verwarmde LB-films. Hieruit blijkt dat er sprake is van **een zichzelf** organiserend systeem.

Hoofdstuk 6 **bestudeert** de structuur en de NLO eigenschappen van 2 amfifiele, chirale kleurstoffen. De films, **bestaande** uit **laagmoleculaire** verbindingen, vertonen geen aggregatie. Multilagen **kunnen worden** opgebouwd via een Y-overdracht. **Een** Y-type dubbellaag **vertoonde** geen 2<sup>e</sup> harmonisch signaal. Dit betekent dat de niet-centrosymmetrie, die in dit systeem **geïntroduceerd** wordt door het chirale kleurstofmolekule, onvoldoende is om met de gebruikte opstelling een 2<sup>e</sup> harmonisch signaal te detecteren. Als er **een** film **gemaakt** werd die bestond uit Y-dubbellagen van kleurstof molekule en **een** inert **NLO-materiaal** werd een kwadratische **toename** gevonden van het 2<sup>e</sup> harmonische signaal met het **aantal** dubbellen. Dit is het **ideale gedrag** dat beschreven wordt in een algemeen geaccepteerde theorie over **NLO-gedrag** van dunne films.

**Het onderzoek bescheven in dit proefschrift is gefinancierd door  
AKZO CORPORATE RESEARCH.**