

УДК 621.387.535.215:537.534.73

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ДИАДЫ ZnDHDбее МЕТОДАМИ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2013 г. Ю. А. Дьякова¹, Е. И. Суворова¹, Андрей С. Орехов¹, Антон С. Орехов¹, А. С. Алексеев², Р. В. Гайнутдинов¹, В. В. Клечковская¹, Е. Ю. Терещенко¹, Н. В. Ткаченко³, Х. Лемметюйнен³, Л. А. Фейгин¹, М. В. Ковальчук^{1,4}

¹ Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

² Институт общей физики РАН, Москва, Россия

³ Технологический университет, Тампере, Финляндия

⁴ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24.12.2012 г.

Представлены результаты исследования структуры монослоев порфирина-фуллереновой диады ZnDHDбее, сформированных на поверхности водной субфазы в ленгмюровской ванне и перенесенных на твердые подложки. Для интерпретации данных привлекалось моделирование структуры изолированных молекул и их упаковки в монослое, моделирование дифракционных картин от агрегатов молекул различного размера и упорядоченности. Описаны эксперименты по получению конденсированных монослоев ZnDHDбее и анализу их структуры на водной поверхности по данным π -А изотерм, и после перенесения на твердые подложки — методами дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии. Определены параметры элементарной ячейки 2D-доменов, характерных для укладки молекул в монослоях и осажденных пленках. Обнаружено, что домены организованы в текстуру (оси молекул ориентированы направлением [001] перпендикулярно подложке). В монослоях в ограниченном количестве присутствуют 3D-домены малого размера.

DOI: 10.7868/S002347611306009X

ВВЕДЕНИЕ

В процессе конверсии световой энергии в энергию электрическую в организованных молекулярных моно- и мультислойных структурах главная роль принадлежит фотоиндуцированному направленному переносу электронов в сложных органических молекулах. Фуллерены, являющиеся превосходными акцепторами для электронов, часто используются при проведении химического синтеза донорно-акцепторных диад (ДАД) [1–6]. В качестве доноров в донорно-акцепторных системах используются молекулы красителей, обладающие значительным поглощением света в видимой области спектра. При фотовозбуждении молекулы ДАД происходит первичное разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекулы [7]. Изучению этого явления посвящено значительное количество публикаций [8–15].

Организованные молекулярные пленки могут быть получены методами Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шеффера (ЛШ), позволяющими создавать мономолекулярные пленки с однородной ориентацией молекул ДАД на поверхности водной субфазы с последующим переносом их на твердые подложки [16]. Очевидно, что свойства тонких мономолекулярных пленок напря-

мую зависят от их структурной организации, однако на данный момент такие исследования практически отсутствуют. Впервые метод дифракции электронов был успешно применен при изучении структуры монослоев донорно-акцепторной диады ТВДба [17].

Цель настоящей работы — подбор условий формирования конденсированных монослоев ZnDHDбее на водной поверхности в ЛБ-ванне, анализ их структуры по данным π -А изотерм, исследование структуры монослоев методами дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии после их перенесения на твердые подложки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химический синтез, а также оптические и фотоэлектрические свойства монослоев порфирина-фуллереновой диады DHDбее были изучены в [18, 19]. На основании полученных экспериментальных данных по измерению свойств авторы этих работ пришли к заключению, что в монослое, перенесенном на твердую подложку, молекулы диады имеют преимущественную ориентацию по отношению к поверхности подложки. В настоящей работе изучалась ДАД, отличавшаяся

от указанной выше тем, что в порфириновом кольце диады находился атом цинка (ZnDHDбее). Включение атома цинка должно было позволить применить рентгеновский спектрально-селективный метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) для исследования особенностей структурной организации монослоев, а именно, ориентации молекул в монослоях [20].

Для получения мономолекулярного слоя порфирин-фуллереновой диады на поверхности жидкости, измерения его изотермы сжатия, а также для переноса монослоя на твердые подложки использовалась система LB Minitrough, KSV Instruments. В качестве подложек использовались кремниевые, стеклянные и кварцевые пластинки, а также электронно-микроскопические медные сетки, покрытые тонкой пленкой углерода или полимера, не дающие собственной дифракционной картины.

Исследование структуры конденсированных монослоев ZnDHDбее на сетках методом дифракции электронов “на просвет” и на кремниевых подложках “на отражение” проводили в электронографе ЭМР-102 (Украина). Ускоряющее напряжение составляло 75 кэВ, а диаметр сфокусированного пучка электронов ~0.2 мм. Дифракционные картины регистрировались на допированных пластинах Image Plate, информация с которых считывалась высокоточной электронной системой DITABIS 5 (DITABIS Digital Biomedical Imaging Systems AG, Germany). Электронограммы калибровали по поликристаллическим картинам от стандартного порошка MgO, обрабатывали с помощью программного обеспечения (ПО) DigitalMicrograph 3.11.0 (Gatan Inc, Pleasanton, CA) и интерпретировали с помощью специализированного ПО для электронной микроскопии (JEMS). Поверхность осажденного на подложку монослоя исследовали также методом атомно-силовой микроскопии в прерывисто-контактном режиме в сканирующем зондовом Ntegra Prima, NT-MDT Ltd (Москва, Россия). Использовались кремниевые кантилеверы (TL01, MicroMasch, Estonia), резонансная частота 90 кГц, радиус острия составлял ~10 нм. Все исследования проводили при комнатной температуре на воздухе в чистой комнате TRACKPORE ROOM 05 (Россия).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монослой порфирин-фуллереновой диады на поверхности жидкой субфазы формировался посредством нанесения на нее раствора ZnDHDбее в хлороформе (концентрация 0.31 мМ) с последующим сжатием при помощи подвижных барьеров. В качестве субфазы использовалась особо чистая вода с фосфатным буфером (0.5 мМ раствора Na_2HPO_4 и 0.1 мМ раствора NaH_2PO_4). Тем-

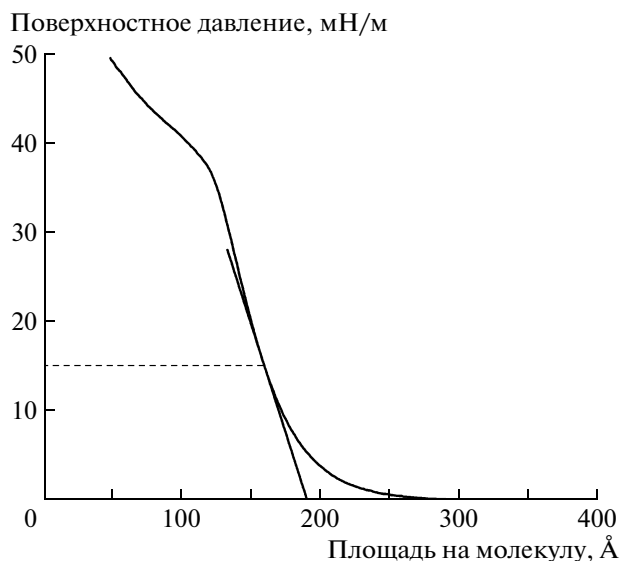


Рис. 1. Изотерма сжатия монослоя молекул ZnDHDбее и касательная к ней, проведенная через точку, соответствующую давлению переноса.

пература субфазы поддерживалась постоянной ($18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Скорость сжатия монослоя $450 \text{ мм}^2/\text{мин}$. Поверхностное давление после нанесения раствора ZnDHDбее на поверхность субфазы составляло 0.1 мН/м. Монослой диады ZnDHDбее, сформированный на поверхности субфазы, переносили на твердую подложку ЛШ-методом при поверхностном давлении 15 мН/м, после чего фиксировалось изменение положения барьеров лентгювской ванны для определения изменения площади монослоя на поверхности жидкости и оценки коэффициента переноса монослоя на подложку, который в настоящей работе был близок к единице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры монослоев на поверхности субфазы. Изотерма сжатия монослоя молекул ZnDHDбее представлена на рис. 1. Площадь, занимаемую одной молекулой в сформированном монослое при его переносе на подложку, определяли, используя проведение касательной к изотерме сжатия в точке, соответствующей давлению переноса. Определенная таким образом площадь на молекулу составила $190 \text{ Å}^2/\text{мол}$.

Была построена трехмерная модель молекулы ZnDHDбее. Поскольку для данной диады гидрофильные группы OH^- “пришиты” к порфириновому кольцу, предполагается, что молекулы ориентируются на поверхности водной субфазы так, чтобы кольцо располагалось параллельно поверхности субфазы (рис. 2а). Укладка молекул в поджатом монослое на поверхности субфазы моделировалась таким образом, чтобы площадь, прихо-

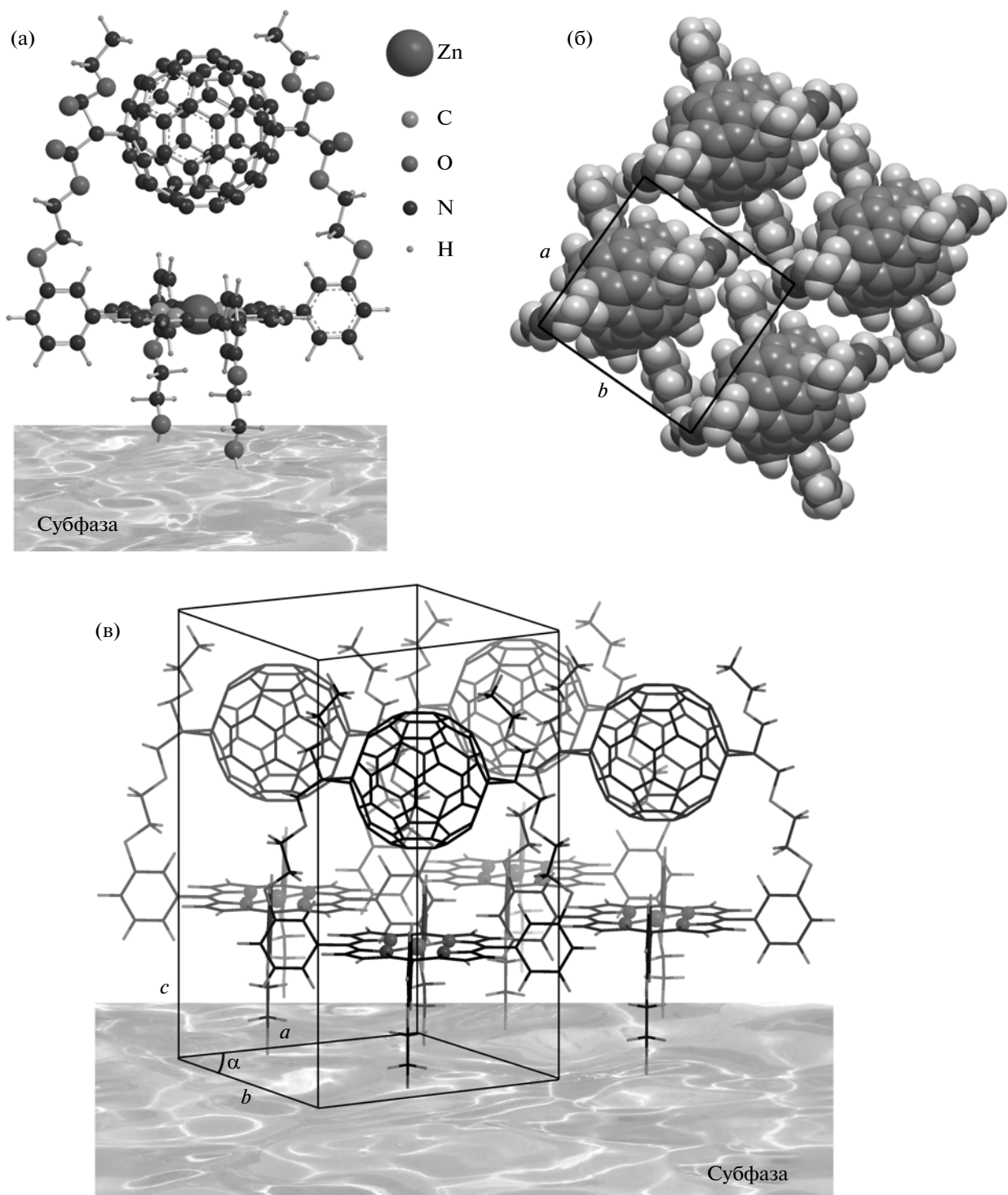


Рис. 2. Модель молекулы ZnDHD6ee на поверхности субфазы (а), проекция двумерной упаковки молекул ZnDHD6ee в конденсированном монослое на поверхность жидкой субфазы при давлении переноса 15 мН/м (б), модель упаковки молекул в монослое (выделена элементарная ячейка) (в).

дящаяся на молекулу, совпадала с площадью, определенной по изотерме сжатия ($\sim 190 \text{ \AA}^2/\text{мол}$). На рис. 2 представлена проекция такой модели на водную поверхность субфазы и обозначена элементарная ячейка.

Исследование структуры монослоев на подложках методом дифракции электронов. Сформированный на поверхности субфазы конденсированный монослой молекул ZnDHD6ee переносился ЛШ-методом (горизонтального лифта подложки)

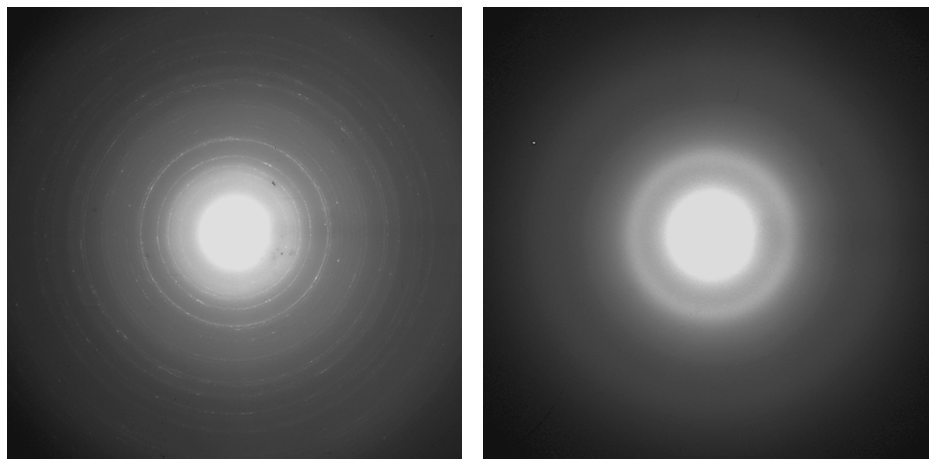


Рис. 3. Электрограммы от разных участков монослойной пленки диады ZnDHD6ее.

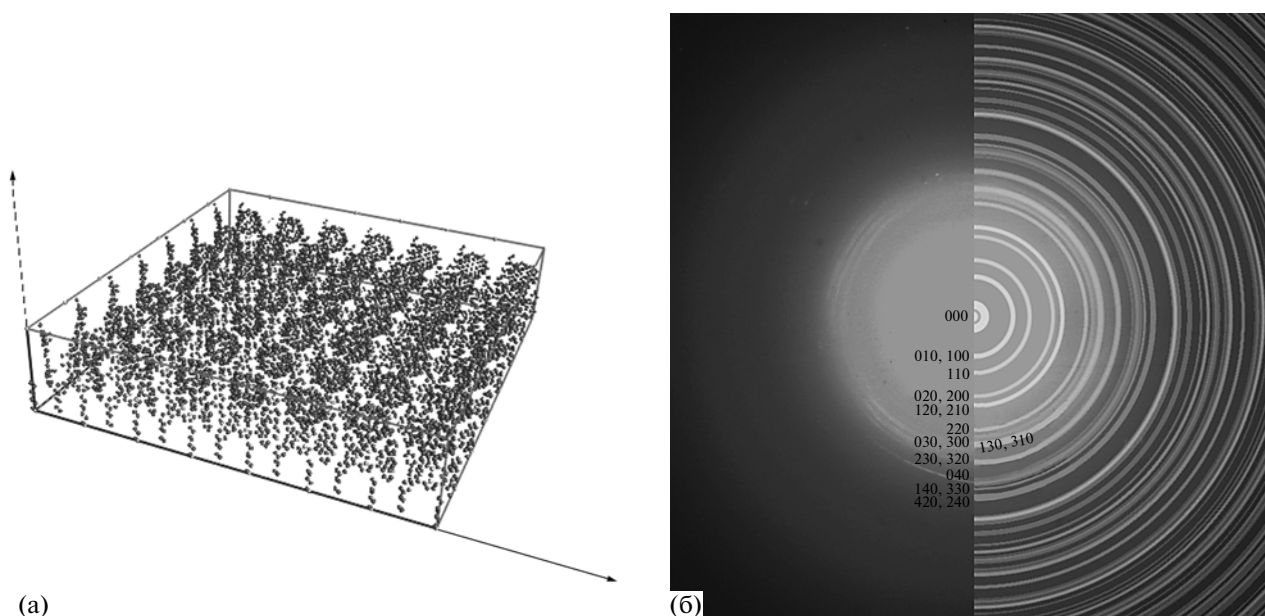


Рис. 4. Модель плоского домена из 7×7 молекул ZnDHD6ее (а), сравнение экспериментальной и модельной электрограмм (б).

на электронно-микроскопические сетки для исследования его структуры методом дифракции электронов “на просвет” и на монокристаллический кремний для исследования “на отражение”.

В электронографе от монослойной пленки ZnDHD6ее при перпендикулярном падении пучка электронов на образец были получены кольцевые дифракционные картины (рис. 3). При сканировании образца электронным пучком по площади, занимаемой перенесенным монослоем, можно наблюдать картины дифракции, на которых дифракционные кольца имеют разную полуширину вплоть до аморфных гало-колец, что свидетельствует о формировании в монослое доменов различного размера и небольшого количества

областей с аморфной структурой (областей ближнего порядка). Размеры кристаллических доменов в монослое, оцененные по полуширине дифракционных рефлексов, лежат в интервале 10–20 нм.

Была построена модель плоского домена из 7×7 молекул ZnDHD6ее (размер домена ≈ 10 нм) (рис. 4а), исходя из 3D-модели отдельной молекулы и предполагаемой для такой упаковки элементарной ячейки с параметрами: $a = 1.37$, $b = 1.40$, $c = 2.47$ нм, $\alpha = 89.6^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 91^\circ$, а также рассчитаны координаты всех атомов в элементарной ячейке. По этим данным в программе JEMS вычислены межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов и построены теорети-

Сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний и рассчитанных для модели 7×7 элементарных ячеек в домене

$d_{\text{exp}} (\text{Å})$	$d_{\text{theor}} (\text{Å})$	hkl
4.83	4.85	220
4.61	4.57	300
4.3	4.3	310
3.98	3.93	230
3.76	3.79	320
3.5	3.55	040
3.3	3.26	330
3.14	3.13	240
2.95	3	420
2.72	2.7	340
2.56	2.59	250
2.46	2.45	440
2.39	2.39	350
2.36	2.34	530
2.23	2.22	160

ческие электронограммы. В таблице дано сравнение экспериментальных и расчетных межплоскостных расстояний, а на рис. 4б приведено наложение расчетной электронограммы на экспериментальную.

От монослоя, осажденного ЛШ-методом на Si-подложки, получены электронограммы “на отра-

жение” от поверхности образца (рис. 5). На электронограмме видно несколько дугообразных размытых рефлексов (угловой разброс дуг по отношению нормали к тени от образца составляет $\pm 10^\circ$). Это свидетельствует о наличии преимущественной ориентации в расположении молекул в доменах перенесенного монослоя с возможным отклонением оси молекул в пределах указанного углового интервала, а также о том, что в монослое могут формироваться упорядоченные трехмерные области малого размера (порядка 3 нм). Оценка размеров областей ближнего порядка из полуширины гало-рефлексов на электронограммах “на просвет” дает ту же величину. Такие области можно смоделировать в виде 3D-ансамблей $3 \times 3 \times 3$ молекул (рис. 5б).

Исследование структуры монослоев на пластинах кремния методом атомно-силовой микроскопии. От поверхности монослоя порфирина-фуллереновой диады, осажденного ЛШ-методом на Si-подложку, были также получены изображения в атомно-силовом микроскопе (рис. 6). На снимках можно видеть, что монослой, перенесенный на подложку, не является сплошным. В нем наблюдаются поры разного размера, занимающие около 5% от площади пленки, и небольшое количество образований, существенно превышающих по высоте размер молекулы ZnDHDбее. Из рис. 6в следует, что в монослое молекулы располагаются перпендикулярно подложке (высота от “дна” поры до поверхности равна 2.5 ± 0.5 нм, что согласуется с размером молекулы вдоль ее оси). Шероховатость поверхности монослоя практически по-

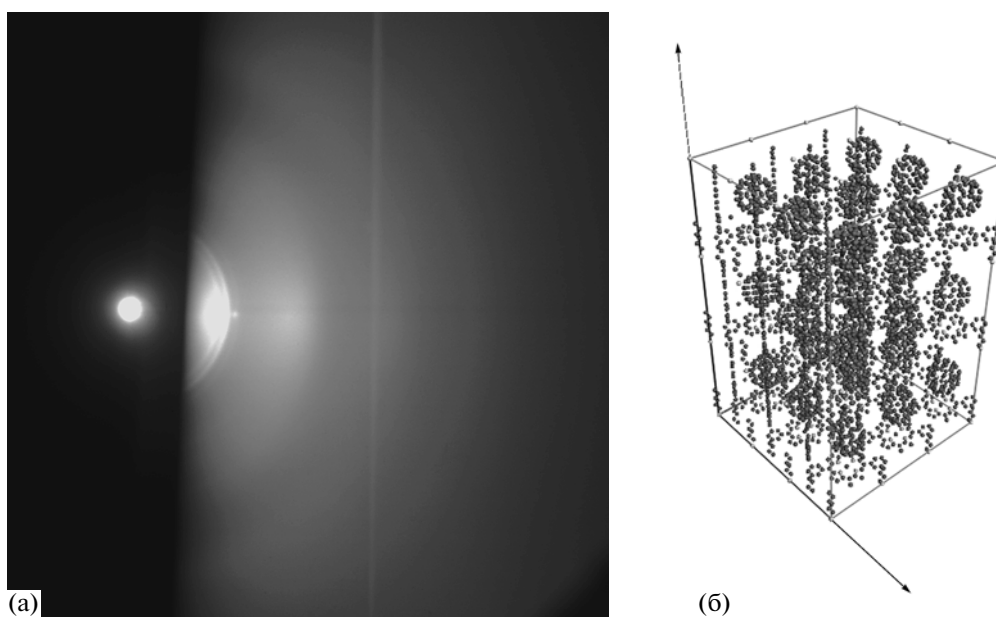


Рис. 5. Электронограмма “на отражение” от монослоя ZnDHDбее, осажденного на кремниевую подложку (а), модель области упорядоченности $3 \times 3 \times 3$ молекулы (б).

вторяет шероховатость подложки, а размеры доменов не превышают 20 нм.

ВЫВОДЫ

Построена модель молекулы ZnDHDбее, скорректированная с учетом взаимодействия гидрофильной части молекулы с водой при расположении ее на поверхности ЛБ-ванны. Сопоставление площади свободно плавающей молекулы с площадью на молекулу в конденсированном монослое, вычисленной из изотермы сжатия, привело к выводу о формировании плотной упаковки молекул при заданном давлении переноса.

Построена модель возможной упаковки молекул, при которой площадь на молекулу совпадает с данными изотермы сжатия, выделена элементарная ячейка, определены ее параметры, рассчитаны координаты атомов.

Исследование структуры перенесенного горизонтальным лифтом монослоя методами дифракции электронов показало, что он представляет собой поликристаллическую пленку, состоящую из доменов размером до 20 нм и небольшого количества областей ближнего порядка (до $3 \times 3 \times 3$ молекул в агрегате). Измерены межплоскостные расстояния рефлексов, присутствующих на электронограммах.

Проведено моделирование кристаллических доменов размером до ~ 10 нм, рассчитаны межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов для модели с триклинной элементарной ячейкой ($a = 1.37$, $b = 1.40$, $c = 2.47$ нм, $\alpha = 89.6^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 91^\circ$). Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными. Присутствие на электронограмме только рефлексов с индексами $hk0$ свидетельствует о формировании в монослое пластинчатой текстуры, т.е. поликристалла с преимущественной ориентацией доменов направлением $[001]$ перпендикулярно подложке.

Анализ дифракционных картин “на отражение” указывает на присутствие малых областей с ближним порядком в расположении молекул. Смоделирован агрегат размером $3 \times 3 \times 3$ молекул, профиль дифракционной интенсивности от которого близок к распределению интенсивности на экспериментальной электронограмме с галочками.

Изображения, полученные в атомно-силовом микроскопе, подтвердили структурные характеристики монослоя, полученные из экспериментальных картин электронной дифракции и моделирования, проведенного с учетом сведений, полученных из изотерм сжатия, а также показали наличие небольшого количества образований, существенно превышающих по высоте размер молекулы ZnDHDбее, и пор различного размера в конденсированном монослое, занимающих $\sim 5\%$ от общей площади.

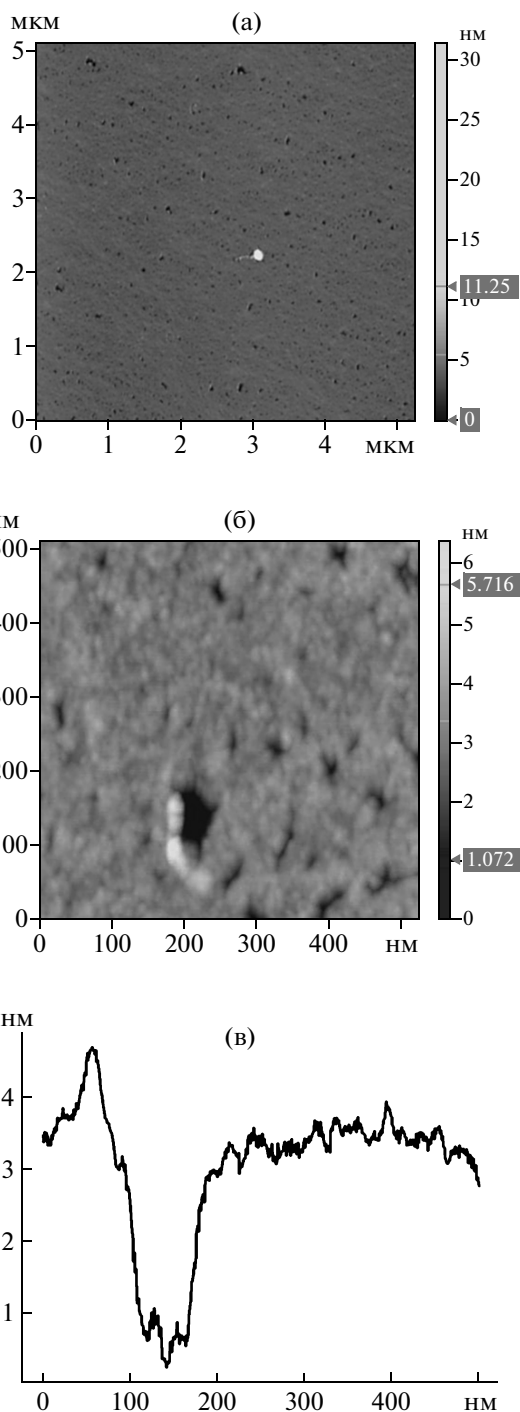


Рис. 6. Атомно-силовые изображения поверхности монослоя ZnDHDбее на кремнии: в масштабе 5×5 мкм (а), в масштабе 500×500 нм (б), профиль поверхности, прописанный через большую пору (в).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России (госконтракт № 02.527.12.0004) и ведущей научной школы (грант НШ-5837.2012.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maggini M., Scorrano G., Prato M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 9798.
2. *Liddell P.A., Sumida J.P., Macpherson A.N. et al.* // Photochem. Photobiol. 1994. V. 60. P. 537.
3. *Hauke F., Hirsch A., Liu S.-G. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2002. V. 3. № 2. P. 195.
4. *Okamoto K., Mori Y., Yamada H. et al.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 2. P. 474.
5. *Guldi D.M.* // Chem. Commun. (Cambridge U.K.) 2000. V. 5. P. 321.
6. *Imahori H.* // Bul. Chem. Soc. Jpn. 2007. V. 80. № 4. P. 621.
7. *Marcus R.A.* // Rev. Modern Phys. 1993. V. 65. P. 599.
8. *D'Souza F., Chitta R., Sandanayaka A.S.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 15865.
9. *Yamada H., Imahori H., Nishimura Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 9129.
10. *Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5383.
11. *Алексеев А.С., Домнин И.Н., Ткаченко Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 543.
12. *Araki Y., Chitta R., Sandanayaka A.S.D.* // J. Phys. Chem. C. 2008 V. 112. P. 2222.
13. *Alekseev A.S., Tkachenko N.V., Tauber A.Y. et al.* // Chem. Phys. 2002. V. 275. P. 243.
14. *Ito F., Ishibashi Y., Khan S.R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. V. 12734.
15. *Tkachenko N.V., Vuorimaa E., Kesti T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6371.
16. *Langmuir–Blodgett Films* / Ed. Roberts G. New York: Plenum Press, 1990.
17. *Дьякова Ю.А., Суворова Е.И., Орехов А.С. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 163.
18. *Efitov A., Vainiotalo P., Tkachenko N.V., Lemmetynen H.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. P. 610.
19. *Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5383.
20. *Серегин А.Ю., Дьякова Ю.А., Якунин С.Н. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С.