

УДК 621.387.535.215: 537.534.73

## О СТРУКТУРЕ МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ДИАДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ И ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2011 г. Ю. А. Дьякова, Е. И. Суворова, А. С. Орехов, А. С. Алексеев\*,  
В. В. Клечковская, Е. Ю. Терещенко, Н. В. Ткаченко\*\*, Х. Лемметюйнен\*\*,  
Л. А. Фейгин, М. В. Ковальчук

*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия*

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

*\* Институт общей физики РАН, Москва, Россия*

*\*\* Технологический университет, Тампере, Финляндия*

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.

Монослои порфирина-фуллереновой диады ТВДба формировали на поверхности водной субфазы и затем перенесли на твердые подложки методом Ленгмюра–Шеффера. Моделировали структуру отдельной молекулы и их упаковку в монослой согласно значению площади, приходящейся на молекулу в сформированном монослое, рассчитанной из анализа  $\pi$ -А-изотермы. Выбрана элементарная ячейка для предложенной упаковки молекул ( $a = 1.54$ ,  $b = 1.50$ ,  $c = 1.75$  нм,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ), рассчитаны координаты атомов. Сравнение межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков на экспериментальных и расчетных (с учетом предложенной элементарной ячейки) дифракционных картинах свидетельствует о том, что в монослое формируется пластинчатая текстура, а кристаллическая структура доменов соответствует выбранной модели.

### ВВЕДЕНИЕ

Реакции переноса электрона являются характерными для биологических, химических и физических систем [1]. Например, в реакционных центрах фотосинтеза живых организмов преобразование энергии солнечного света в электрохимический потенциал происходит посредством фотоиндуцированного многоступенчатого переноса электрона между донорами и акцепторами. Понимание и контроль реакций переноса электрона представляют собой одну из наиболее активных областей исследований в естественных науках. Изучение принципов функционирования природной системы фотосинтеза и фотофизических процессов позволяет создавать искусственные фотореакционные структуры, которые в дальнейшем найдут применение в различных областях нанотехнологии. Для создания структур с переносом электрона исключительно важным является получение заданной функциональности системы путем выстраивания органических молекул, наночастиц и других компонентов в определенном порядке, который поддерживает электронный перенос и способен единичный акт переноса электрона довести до однонаправленного смещения зарядов на макроскопическое расстояние. Данное положение подтверждается примерами быстрого развития технологии создания органических солнечных батарей и фотовольтаических устройств, в которых полупроводниковые и органические наноструктуры, встроенные в прибор, превращают

солнечную энергию в электрическую [2–4]. Еще одной важной областью применения, основанной на возникновении фотоотклика молекулярных наноструктур на перенос электрона, являются химические и биохимические сенсоры, в случае которых перенос электрона либо индуцируется, либо изменяется в результате химической реакции [5, 6].

Для создания фотовольтаических устройств и биохимических сенсоров на основе тонкопленочных структур, приготовленных с помощью техники Ленгмюра–Блоджет или Ленгмюра–Шеффера [7], необходимыми условиями являются: способность выбранных молекул к формированию упорядоченных наноструктур (монослоев) и осуществление условий переноса электрона и электронного транспорта в самоорганизованной структуре. В этой связи чрезвычайно важным является не только определение оптических и фотоэлектрических характеристик создаваемых систем [8–10], но и изучение структурной организации донорно-акцепторных молекул (диад) в монослоях. Такой подход позволит устанавливать зависимость фотоэлектрических характеристик создаваемых объектов от организации реальных функциональных молекул в монослоях, вносить коррективы в процессы химического синтеза донорно-акцепторных молекул и таким образом добиваться повышения эффективности преобразования световой энергии в электрическую.

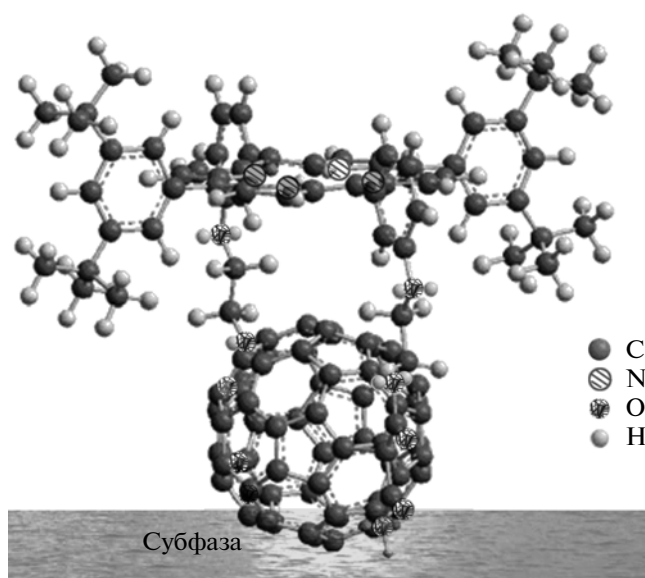


Рис. 1. Модель молекулы ТВДба и ее ориентация на поверхности субфазы.

В научной литературе значительное внимание уделяется изучению порфирин-фуллереновых диад, способных к эффективному фотоиндуцированному разделению зарядов [11, 12].

В настоящей работе исследовались монослои порфирин-фуллереновой диады ТВДба, химический синтез, а также оптические и фотоэлектрические свойства которых были изучены ранее [13, 14]. На основании полученных экспериментальных данных авторы этих работ пришли к заключению, что в монослое, перенесенном на твердую подложку, молекулы диады имели преимущественную ориентацию по отношению к поверхности подложки. В настоящей работе проведено исследование структуры сформированного на поверхности водной субфазы монослоя молекул порфирин-фуллереновой диады ТВДба и монослоя, перенесенного на твердую подложку с помощью техники Ленгмюра–Шеффера, методами компьютерного моделирования и электронной дифракции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Приготовление пленок.** Структурная формула порфирин-фуллереновой диады ТВДба [13, 14], у которой гидрофильные группы присоединены к фуллереновой части, приведена на рис. 1. Для формирования монослоев и измерения изотерм сжатия, а также для переноса монослоев на твердые подложки использовалась установка KSV LB Mini trough (KSV Instruments). В качестве субфазы использовалась Milli-Q-вода, содержащая фосфатный буфер (0.7 мМ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0.1 мМ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) с  $\text{pH} \approx 7$ . Температура субфазы поддер-

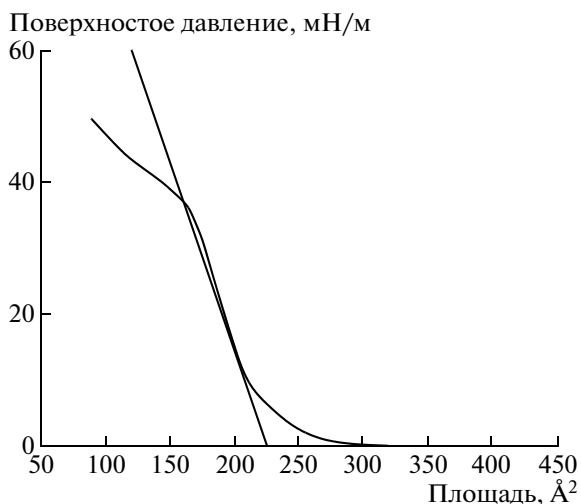
живалась постоянной ( $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Поверхностное давление после нанесения 40 мкл раствора ТВДба в хлороформе с концентрацией 0.36 мМ на поверхность субфазы составило 0.01 мН/м. Монослой сжимали при помощи подвижных барьеров со скоростью сжатия  $450 \text{ мм}^2/\text{мин}$ . Сформированный монослой ТВДба переносили при поверхностном давлении 12 мН/м на твердые подложки (медные сеточки, покрытые углеродной пленкой) для дальнейшего исследования структуры.

**Электронная микроскопия и электронография.** Методы электронной микроскопии и электронографии использовались для исследования как исходного порошка ТВДба, так и монослоя, перенесенного на тонкую углеродную пленку, расположенную на медной сетке.

Изображения частиц исходного порошка и соответствующие картины электронной дифракции получали в просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G2 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ. Изображения и картины электронной дифракции в микроскопе получали с помощью Gatan 794 CCD-камеры. Кроме того, электронограммы от монослоев, перенесенных на медные сетки, покрытые тонкой пленкой углерода, получали в электронографе ЭМР 102 (ускоряющее напряжение 75 кВ, диаметр электронного зонда 0.1–0.3 мм), использование которого позволяет проводить сканирование по площади образца (до  $1 \text{ см}^2$ ), азимутальное вращение на  $360^\circ$  и наклон образца на угол до  $70^\circ$  относительно пучка. Для записи электронограмм использовали изобразительные пластинки Image Plate, которые обрабатывались в установке Imaging Plate Technology DITABIS 5 и калибровались по кольцевым электронограммам от порошковых стандартов  $\text{MgO}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Анализ электронограмм проводился с помощью программы DigitalMicrograph 3.11.0 (Gatan, Inc., Pleasanton, CA).

**Моделирование картин электронной дифракции и структуры осажденного на подложку монослоя.** Для подтверждения модели структуры монослоя и выбора элементарной ячейки был проведен анализ экспериментальных электронограмм путем сравнения с теоретическими картинками электронной дифракции, рассчитанными для кристаллической ячейки, с помощью программы JEMS [15]. В программе при моделировании порошковых (кольцевых) электронограмм использовалась формула Дебая [16], в которой интенсивность рассеяния задается формулой (1) в случае произвольной ориентации малых кристаллитов, содержащих  $N$  атомов:

$$I_N(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(2\pi s d_{ij})}{2\pi s d_{ij}}, \quad (1)$$

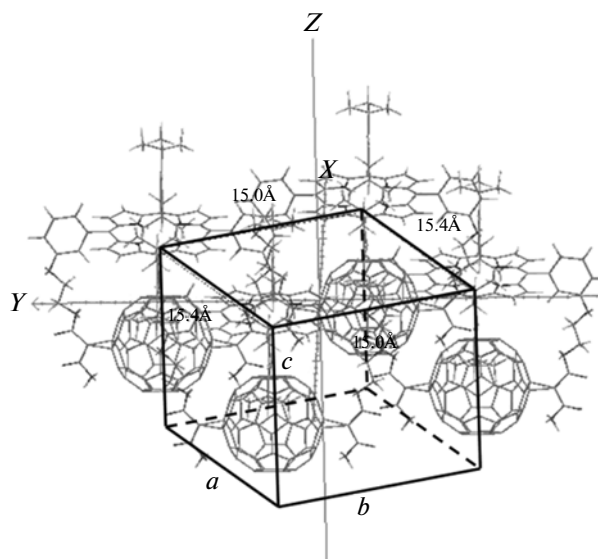


**Рис. 2.** Изотерма сжатия монослоя ТВДба и касательная к ней, проведенная через точку, соответствующую давлению переноса.

где  $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ,  $f_i(s)$  – комплексный атомный фактор рассеяния  $i$ -го атома и  $d_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами.

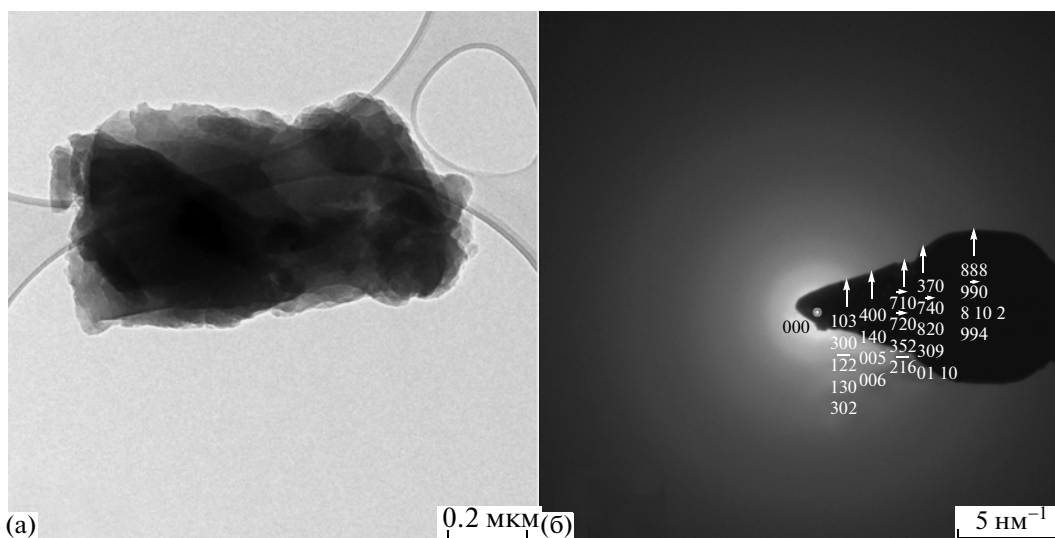
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Раствор исследовавшихся молекул ТВДба в хлороформе распределялся по поверхности жидкой субфазы. На рис. 2 представлена изотерма зависимости площади на молекулу от поверхностного давления. Площадь, занимаемая одной молекулой в сформированном монослое, определенная с помощью касательной к изотерме сжатия в соот-

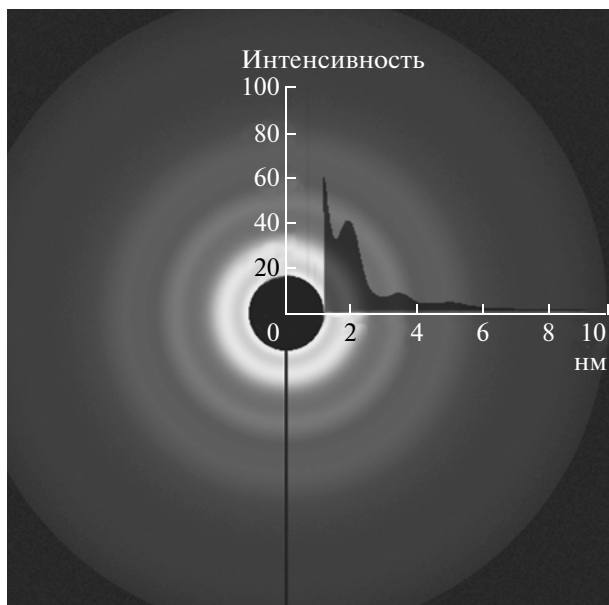


**Рис. 3.** Модель укладки молекул ТВДба в монослое на поверхности жидкой субфазы, выбор элементарной ячейки.

ветствующей точке, составила  $225 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ . Оценка площади, приходящейся на отдельную молекулу ТВДба для случая ее ориентировки фуллереновой частью к жидкости (рис. 1), составила приблизительно  $240 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ , что превышает площадь, занимаемую молекулой в сформированном монослое, установленную экспериментально по изотерме сжатия. Таким образом, можно предположить, что молекулы в конденсированном монослое имеют не случайные контакты, а пакуются более плотно.



**Рис. 4.** Электронномикроскопическое изображение частиц исходного порошка ТВДба (а) и соответствующая картина электронной дифракции (б).



**Рис. 5.** Картина кольцевой электронной дифракции с профилем, рассчитанной от произвольно ориентированных кристаллитов ТВД6а размером в одну ячейку.

Было выполнено моделирование возможных упаковок молекул в монослой на поверхности субфазы и выбрана модель (рис. 3), для которой площадь, занимаемая молекулой, совпадала с площадью, приходящейся на молекулу, определенной по изотерме сжатия ( $225 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ ).

Исходя из моделей отдельной молекулы ТВД6а и их плотной укладки, была построена модель монослоя ТВД6а на поверхности жидкой субфазы. Для нее выбрана триклинная элементарная ячейка (рис. 3) с параметрами:  $a = 1.54$ ,

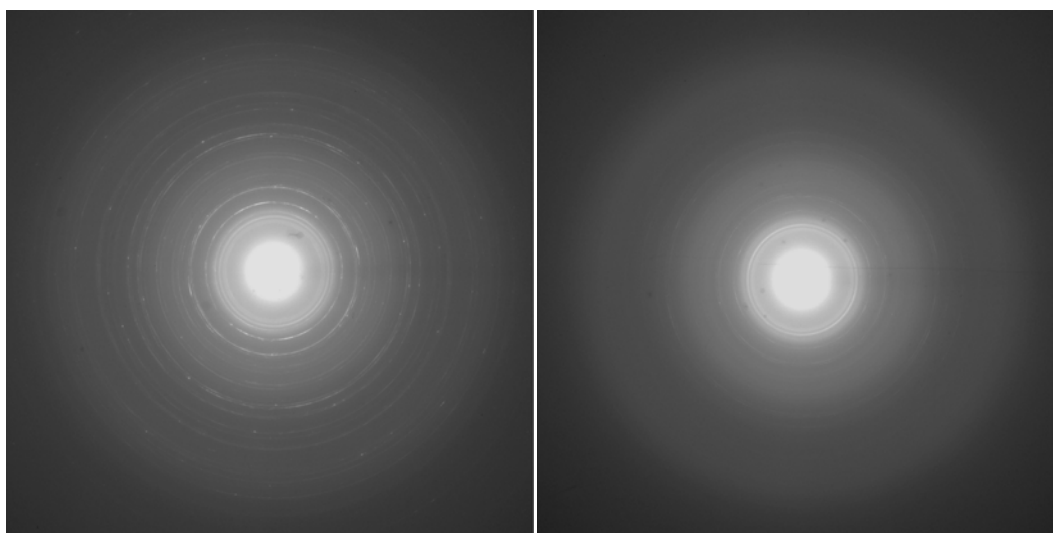
$b = 1.50$ ,  $c = 1.75 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  (пр. гр.  $P1$ ) и определены координаты атомов, входящих в элементарную ячейку (таблица).

Электронно-микроскопическое изображение частиц исходного порошка ТВД6а и соответствующая картина электронной дифракции представлены на рис. 4. Порошок состоит из частиц субмикронных размеров (рис. 4а). На основе представленной выше структурной модели в соответствии с данными  $\pi$ -А-изотермы удалось идентифицировать три четких, хотя и сильно уширенных диффузных кольца на экспериментальной электронограмме (рис. 4б), и два кольца с очень слабой интенсивностью, и определить рефлексы, вносящие существенный вклад благодаря большому структурному фактору в интенсивность этих колец.

Сравнение теоретической электронограммы, рассчитанной от произвольным образом ориентированных кристаллитов ТВД6а размером в одну ячейку (рис. 5), с экспериментальной (рис. 4) дало хорошее согласование.

Экспериментальные электронограммы (рис. 6), полученные от слоя, перенесенного на углеродную подложку, содержат как кольца, так и точечные рефлексы, что означает присутствие в осажденной пленке двумерных и трехмерных структур, т.е. монослоя и нанокристаллов ТВД6а.

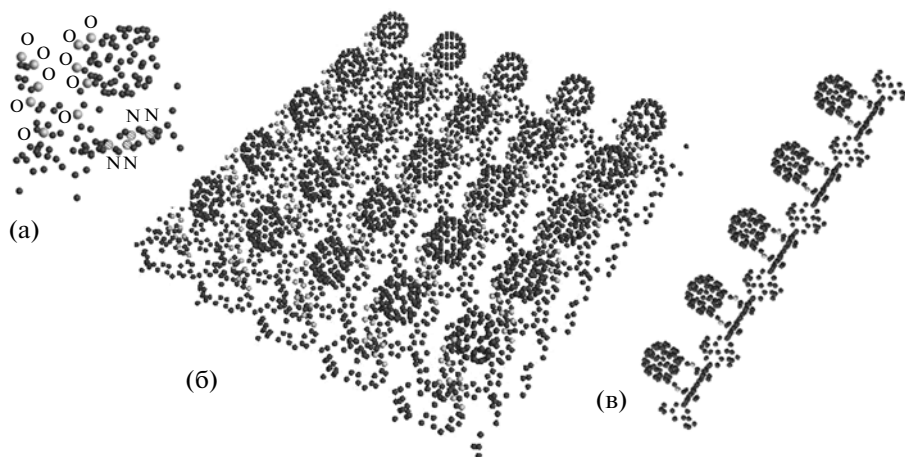
Таким образом, в моделировании картин электронной дифракции необходимо было учесть структуру монослоя с нанокристаллами. Монослой строился путем присоединения элементарных ячеек друг к другу в направлениях  $x$  и  $y$ . После чего от такой модели рассчитывалась кольцевая электронограмма и сравнивались положения и



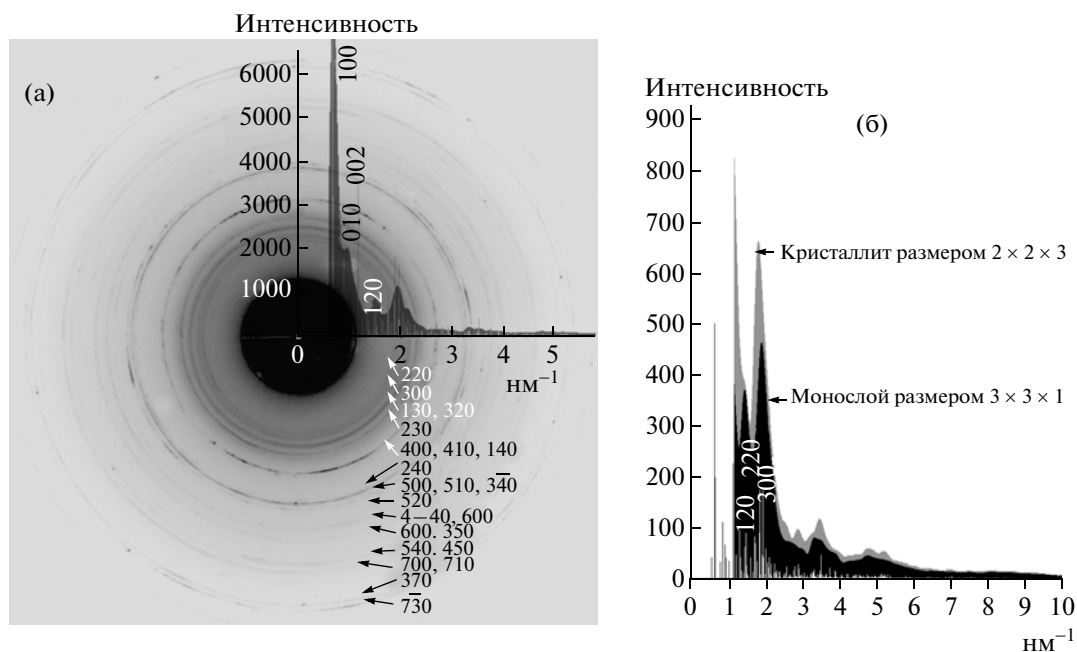
**Рис. 6.** Электронограммы от разных участков осажденного методом Ленгмюра–Шеффера на углеродную пленку монослоя ТВД6а.

Координаты атомов в элементарной ячейке монослоя TBD6a ( $a = 1.54$  нм,  $b = 1.50$  нм,  $c = 1.75$  нм,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ )

АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z
C	0.693	0.533	0.244	C	0.631	0.845	0.887	C	0.384	0.074	0.239
C	0.610	0.512	0.247	C	0.546	0.976	0.844	C	0.466	0.093	0.237
C	0.549	0.597	0.244	C	0.374	0.973	0.793	C	0.526	0.009	0.238
C	0.681	0.634	0.242	C	0.685	0.765	0.864	C	0.620	0.001	0.231
C	0.774	0.919	0.238	C	0.651	0.683	0.865	C	0.046	0.063	0.240
C	0.814	0.825	0.234	C	0.740	0.765	0.800	C	0.093	0.050	0.166
C	0.741	0.777	0.237	C	0.686	0.633	0.801	C	0.187	0.001	0.165
C	0.683	0.921	0.240	C	0.320	0.760	0.754	C	0.188	0.003	0.315
C	0.748	0.684	0.245	C	0.511	0.631	0.848	C	0.095	0.052	0.314
C	0.394	0.973	0.242	C	0.741	0.684	0.760	C	0.043	0.079	0.093
C	0.296	0.689	0.247	C	0.545	0.581	0.784	C	0.046	0.081	0.386
C	0.259	0.777	0.243	C	0.372	0.679	0.781	C	0.656	0.087	0.232
C	0.329	0.830	0.242	C	0.633	0.926	0.846	C	0.669	0.138	0.160
C	0.389	0.682	0.245	C	0.321	0.760	0.674	C	0.699	0.227	0.169
C	0.455	0.602	0.233	C	0.320	0.922	0.752	C	0.714	0.264	0.247
C	0.322	0.922	0.240	C	0.322	0.922	0.672	C	0.703	0.212	0.320
C	0.839	0.630	0.241	C	0.633	0.582	0.760	C	0.668	0.125	0.309
C	0.881	0.607	0.165	C	0.688	0.927	0.782	C	0.102	0.144	0.424
C	0.974	0.556	0.162	C	0.407	0.629	0.717	C	0.099	0.141	0.052
C	0.979	0.553	0.311	C	0.377	0.973	0.632	C	0.686	0.186	0.450
C	0.886	0.603	0.314	C	0.323	0.841	0.633	C	0.700	0.210	0.532
C	0.369	0.394	0.330	C	0.378	0.841	0.568	C	0.681	0.157	0.654
C	0.344	0.349	0.258	C	0.375	0.679	0.651	C	0.650	0.100	0.713
C	0.360	0.384	0.178	C	0.493	0.580	0.719	C	0.670	0.130	0.791
C	0.398	0.469	0.166	C	0.549	0.580	0.654	C	0.515	0.025	0.778
C	0.422	0.514	0.237	C	0.412	0.922	0.568	C	0.428	0.024	0.753
C	0.409	0.477	0.315	C	0.499	0.923	0.544	C	0.570	0.025	0.714
C	0.965	0.558	0.023	C	0.553	0.843	0.521	C	0.430	0.024	0.672
C	0.231	0.977	0.240	C	0.552	0.974	0.584	C	0.518	0.024	0.648
C	0.039	0.992	0.429	C	0.742	0.846	0.758	C	0.950	0.132	0.108
C	0.037	0.989	0.055	C	0.517	0.630	0.588	C	0.128	0.444	0.370
C	0.975	0.464	0.425	C	0.657	0.976	0.716	C	0.039	0.587	0.424
C	0.379	0.425	0.459	C	0.691	0.926	0.652	N	0.591	0.669	0.243
C	0.367	0.400	0.543	C	0.431	0.679	0.586	N	0.669	0.836	0.242
C	0.387	0.446	0.667	C	0.635	0.582	0.680	N	0.482	0.936	0.244
C	0.411	0.505	0.728	C	0.690	0.632	0.640	N	0.407	0.771	0.244
C	0.396	0.469	0.806	C	0.432	0.760	0.545	O	0.354	0.366	0.404
C	0.405	0.924	0.859	C	0.519	0.761	0.521	O	0.396	0.466	0.591
C	0.371	0.842	0.859	C	0.639	0.925	0.586	O	0.358	0.379	0.685
C	0.424	0.762	0.886	C	0.639	0.844	0.547	O	0.367	0.402	0.823
C	0.510	0.763	0.912	C	0.572	0.681	0.548	O	0.419	0.518	0.864
C	0.544	0.844	0.911	C	0.744	0.846	0.678	O	0.713	0.244	0.393
C	0.491	0.925	0.885	C	0.743	0.683	0.680	O	0.669	0.144	0.579
C	0.319	0.841	0.794	C	0.658	0.682	0.574	O	0.716	0.220	0.673
C	0.424	0.680	0.847	C	0.744	0.764	0.639	O	0.705	0.194	0.806
C	0.564	0.682	0.888	C	0.692	0.763	0.573	O	0.648	0.085	0.853



**Рис. 7.** Модель молекулы в расчетах дифракционных картин (а), домен ТВДба размером  $5 \times 5 \times 1$  элементарных ячеек, вид в перспективе (б) и вдоль направления  $[010]$  (в).



**Рис. 8.** Сравнение экспериментальной электронограммы и рассчитанной для модели монослоя  $5 \times 5 \times 1$  элементарных ячеек (а) и сравнение с суммарным профилем электронограммы от смешанного слоя кристаллических доменов размером  $3 \times 3 \times 1$  с кристаллитами размером  $2 \times 2 \times 3$  элементарных ячеек (б).

интенсивности рефлексов с экспериментальными.

На рис. 7 представлены: используемая для расчетов модель молекулы ТВДба (рис. 7а) с указанием атомов углерода, кислорода и азота (атомы водорода не учитывали); кристаллический домен размером  $5 \times 5$  элементарных ячеек — вид в перспективе и вдоль направления  $[010]$  (рис. 7б, 7в). На рис. 8а показано сравнение профиля интенсивности (от областей размером  $5 \times 5 \times 1$  ячеек) с экспериментальной электронограммой от осажденного монослоя ТВДба (полосками на про-

филе отмечена теоретическая порошкограмма). Видно хорошее согласие дифракционной картины от предложенной модели структуры монослоя с экспериментальной. Заметим, что на электронограмме присутствуют только рефлексы  $hkl$ , т.е. домены в пленке ориентированы плоскостью  $XU$  параллельно подложке.

Моделирование показало, что электронограмма, рассчитанная от чистого монослоя, должна иметь рефлекс 120 (рис. 8а), в то время как на экспериментальных электронограммах такое кольцо отсутствует. Предположим, что при формирова-

нии монослоя или при переносе методом Ленгмюра–Шеффера может происходить в некоторых местах образование 3D-кристаллитов исследуемой диады и рассчитаем дифракционную картину от кристалликов, состоящих из  $2 \times 2 \times 3$  и  $3 \times 3 \times 1$  ячеек. На профилях от этих моделей можно видеть, что в случае “объемного” кристаллика рефлекс 120 сглаживается до уровня фона (рис. 8б).

Таким образом, методами компьютерного моделирования структуры изолированных молекул порфирин-фуллереновой диады ТВДба, их взаимной укладки в соответствии с данными  $\pi$ -А-изотермы была предложена модель структуры монослоя на поверхности субфазы. Эта модель получила свое подтверждение при сравнении экспериментальных электронограмм, полученных от монослоев, перенесенных на твердую подложку методом Ленгмюра–Шеффера, с модельными дифракционными картинками, в основу которых при расчетах она была заложена. Присутствие на электронограммах рефлексов только с индексами  $hk0$  свидетельствует об ориентации молекул перпендикулярно подложке длинной осью, т.е. о том, что в перенесенной пленке ТВДба формируется пластинчатая текстура с осью  $c$ , перпендикулярной подложке. Анализ дифракционных картин показал, что при переносе в некоторых областях пленки возможно формирование трехмерных кристалликов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНИ (Госконтракт № 02 527 12 0004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barbara P.F., Meyer T.J., Ratner M.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13148.
2. *Grätzel M.* // Nature. 2001. V. 414. P. 338.
3. *Hagfeldt A., Grätzel M.* // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 269.
4. *Peumans P., Yakimov A., Forrest S.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 7. P. 3693.
5. *Huanga X.-J., Choi Y.-K.* // Sens. Actuators. B. 2007. V. 122. P. 659.
6. *Borisov S.M., Wolfbeis O.S.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 2. P. 423.
7. *Roberts G. Ed.* Langmuir-Blodgett Films. New York: Plenum Press, 1990.
8. *Tkachenko N.V., Vuorimaa E., Kesti T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6371.
9. *Alekseev A.S., Tkachenko N.V., Tauber A.Y. et al.* // Chem. Phys. 2002. V. 275. № 1–3. P. 243.
10. *Алексеев А.С., Домнин И.Н., Ткаченко Н.В. и др.* // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 3. С. 543.
11. *Imahori H., Sakata Y.* // Eur. J. Org. Chem. 1999. 1. P. 2445.
12. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L.* // Acc. Chem. Rev. 2001. V. 34. P. 40.
13. *Efimov A., Vainiotalo P., Tkachenko N.V., Lemetyinen H.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. P. 610.
14. *Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5383.
15. *Stadelmann P.* JEMS, 2010 <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
16. *Guinier A.* X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals And Amorphous Bodies. New York: Dover Publications, 1994. 378 p.