

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНОК
ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Соловей Дарьи Андреевны

Научный руководитель,
Заведующий лабораторией,
к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Одной из важных технологических задач по получению многослойных структур является формирование высоко упорядоченных мономолекулярных слоев порфирина и их производных (ПП) на твердых подложках. В настоящее время существует много технологий получения пленок и покрытий, но именно технология Ленгмюра-Блоджетта (ЛБ) сочетает возможность формирования мономолекулярных слоев и простоту реализации (этого). Используя основной принцип ЛБ технологии (самоорганизацию веществ на границе раздела вода-воздух) можно формировать монослои ПП с различной плотностью упаковки и ориентацией молекул в слое. Используя технику переноса Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), такие слои легко переносятся на твердые подложки, при этом кристаллическая структура монослоя, который сформирован на поверхности воды, может сохраняться и на твердой подложке.

Важным моментом в технологии Ленгмюра-Блоджетт является формирование высокоорганизованных плавающих мономолекулярных слоев на поверхности воды. В этой связи часто возникает большая проблема – неконтролируемая агрегация молекул, составляющих монослой. Причем такая агрегация молекул может возникать изначально на этапе приготовления раствора для ЛБ технологии. В случае простых молекул ПАВ такая проблема, как правило, возникает редко. Они достаточно хорошо растворяются в легколетучих растворителях, таких как хлороформ, т.е. образуют истинные растворы; такие растворы легко растекаются по поверхности воды, равномерно распространяются между барьерами по всей площади ленгмюровской ванны, а после испарения растворителя молекулы ПАВ разделены расстояниями соизмеримыми с размерами самих молекул.

Задача получения истинного монослоя усложняется, когда на поверхности присутствуют молекулы со сложной структурой, с неравномерным распределением заряда или индуцированием диполей и т.п. Это относится и к таким молекулам, как производные порфирина, фталоцианина, белки и др. Некоторые авторы часто делают вывод о невозможности получения истинного монослоя для некоторых веществ [1]. Тем не менее эта проблема может быть

решена путем выбора требуемых условий, введением в состав МС дополнительных веществ-спейсеров, добавлением наночастиц, вариацией соотношения ПАВ и квантовых точек, влиянием физических полей и излучений [2-4].

Один из самых действенных технологических факторов является температура. Она оказывает существенное влияние на состояние многокомпонентных систем таких как «вода-воздух-монослой». Так, при изменении температуры воды от 0 до 100 °С ее поверхностное натяжение воды изменяется от 75 до 59 мН/м. В абсолютном большинстве случаев для формирования МС в ванне ЛБ используется вода. Поэтому температура при формировании МС в ванне ЛБ является наиболее важным технологическим фактором [5-7].

Целью выпускной квалификационной работы является получение плавающих (ленгмюровских) монослоев на основе симметрично и асимметрично замещенного порфирина, изучение влияния условий их формирования, а также теоретическое исследование влияния температуры на особенности взаимодействия молекул производных порфирина с различным замещением, ориентацией асимметрично замещенных молекул, находящихся в окружении молекул хлороформа в качестве растворителя, изучение влияния температуры субфазы на формирование монослоя производного порфирина.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать литературу на тему «исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Шеффера на основе производных порфирина»;
- сформировать и исследовать ленгмюровские монослои симметрично и асимметрично замещенного порфирина;
- обработать и проанализировать результаты и сделать вывод из проделанной работы;
- провести исследование влияния температуры субфазы на формирование монослоя производного порфирина.

Дипломная работа занимает 51 страницы, имеет 32 рисунков и 5 таблиц.

Обзор составлен по 26 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой теоретические сведения о производных порфирина, а также методах формирования пленок и их исследования на поверхности воды и кремниевой подложки.

В первом пункте второго раздела работы описывается рабочая установка, используемые растворы и смеси, их концентрация и объем, а также ход проведенных экспериментов. Второй пункт посвящен обработке полученных результатов, в нем приведены все рассчитанные и построенные зависимости. В третьем пункте приведены результаты обработки АСМ-изображений.

Третий раздел представляет собой теоретические исследования методами молекулярной динамики взаимодействия пары молекул порфиринов двух типов с симметричным замещением и с асимметричным замещением: ПП1а и ПП3а.

Основное содержание работы

Экспериментальное изучение и формирование симметричного 5,10,15,20-тетра (4-н-метилоксифенил) порфирина (ПП1а) и асимметричного 5- (4-гидроксифенил) -10,15,20-трис (4-н-метилоксифенил) порфирина (ПП3а), растворенного в хлороформе до концентрации 10^{-4} М проводилось методом изотерм сжатия на установке KSV NIMA LB Trough Medium KN 2002. Деионизованную воду, получали на установке Smart2Pure от Thermo Scientific с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см.

На поверхность воды помещали различные объемы раствора порфирина – 50, 100, 150 мкл в случае ПП1а и 25, 50, 75, 100мкл ПП3а. Время полного испарения растворителя составляло 10 мин, после чего монослой сжимали двумя барьерами с постоянной скоростью 13 мм/мин (режим симметричного сжатия). Поверхностное натяжение во время сжатия измерялось весами Вильгельми.

В результате получили изотермы сжатия монослоя (зависимость поверхностного давления π от площади A , занимаемой монослоем) для разных объемов аликвоты (рисунок 1) производных порфирина, которые вносили на поверхность водной субфазы (при температуре 25 °С).

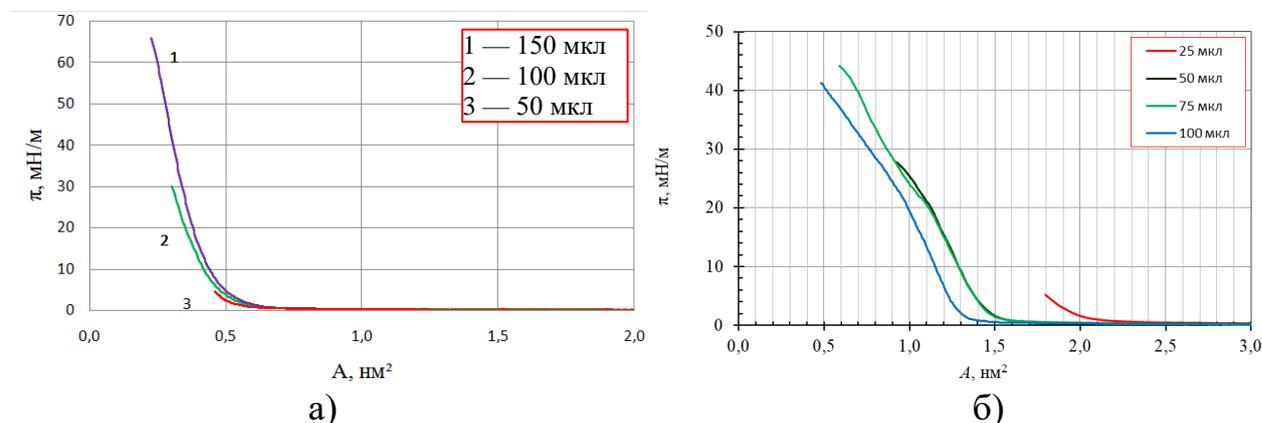


Рисунок 1 – Изотермы производных порфирина (а) – ПП1а, б) – ПП3а) в зависимости от объема раствора, вносимого на поверхность субфазы

Минимальная удельная площадь (A) (площадь, занимаемая одной молекулой в плотноупакованном состоянии) рассчитывается экстраполяцией линейного участка изотермы сжатия монослоя до пересечения с осью абсцисс при нулевом поверхностном давлении.

Изотерма сжатия монослоя для порфирина ПП1а представлена на рисунке 2.

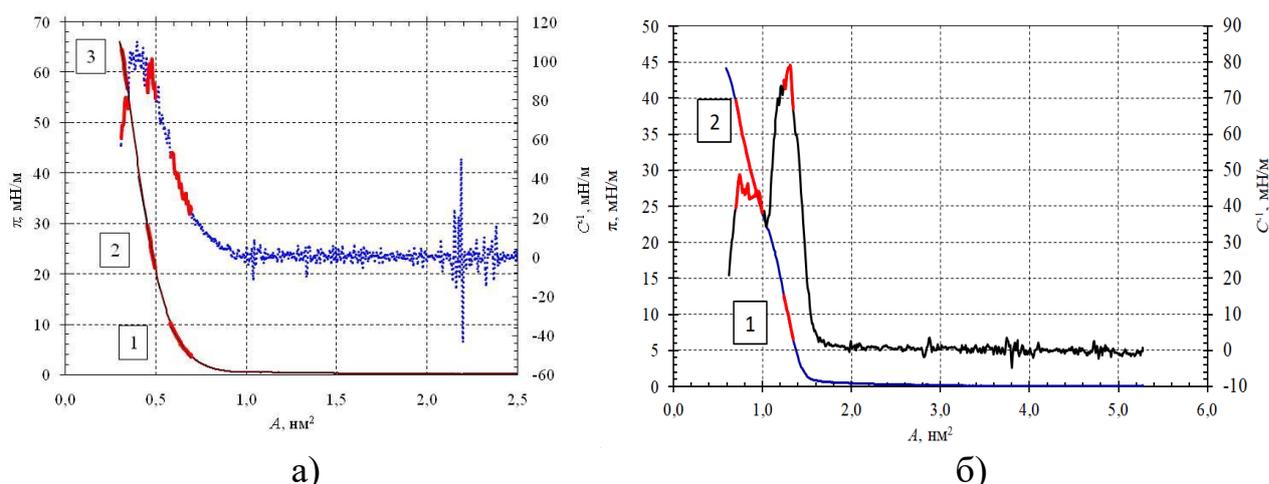


Рисунок 2 – Изотермы сжатия производных порфирина (а) – ПП1а, (б) – ПП3а с участками плотной упаковки молекул и зависимость модуля сжатия

Удельная площадь (площадь, занимаемая одной молекулой в плотноупакованном состоянии) рассчитывалась путем пересечения

касательной, проведенной к линейному участку изотермы сжатия монослоя с осью абсцисс при нулевом поверхностном давлении.

В области малых давлений на изотермах присутствуют крутые участки, свидетельствующие о формировании плотноупакованного слоя с высоким модулем сжатия (соответственно, малой сжимаемостью). В области высоких значений давления имеют второй крутой участок, переходящий в коллапс. Такие растворы можно рекомендовать для переноса монослоев на твердые подложки и дальнейшего изучения электрофизических свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт.

По зависимости модуля сжатия от площади на одну молекулу видно, что при больших давлениях модуль сжатия уменьшается, поэтому этим фактом мы подтверждаем формирование многослойной пленки при больших давлениях. В связи с чем было проведено моделирование квантово-механическими методами.

Для исследования влияния субфазы и температуры на формирование монослоя использовались растворы симметричного (ПП1а) и асимметрично замещенного порфирина (ПП3а) в хлороформе в концентрации 5×10^{-4} М.

Монослои ПП формировали и исследовали в ванне KSV NIMA 2002 KN LB (ванна среднего размера со степенью сжатия примерно 1:9). На поверхность воды помещали разные объемы раствора порфирина – 50, 100 и 150 мкл. Время полного испарения растворителя составляло в каждом случае 10 мин, после чего МС сжимали двумя барьерами с постоянной скоростью 13 мм/мин (режим симметричного сжатия). Поверхностное натяжение при сжатии измеряли на весах Вильгельми. Монослой переносился на твердую подложку монокристаллического кремния, покрытую природным оксидом. Непосредственно перед переносом МС поверхность кремния обрабатывали хлороформом. После достижения заданного давления и релаксации монослоя его переносили методом Ленгмюра-Шеффера – с горизонтально ориентированной подложкой. Перед сканированием образцы высушивали при комнатной температуре.

Затем рельеф поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NANO (АСМ НТ-МДТ). Сканирование проводилось в полуконтактном режиме, зондами серии НА-НРА/W2С с резонансной частотой 230 кГц и радиусом кривизны острия не более 35 нм, при скорости записи сканирования 0,8 Гц и током рабочей точки 2,5 нм. Полученные изображения обрабатывали с помощью программы визуализации и анализа данных Gwyddion.

На рисунке 3 показаны АСМ-изображения и профили высот ПП1а. Полученные изображения рельефа показывают, что на образцах с нанесенными пленками при различных давлениях переноса наблюдаются заметные различия: изменяется форма нанообъектов и особенности рельефа. Типичные размеры нанообъектов составляли 100-150 нм в плане и до 10 нм в высоту для пленок, полученных при давлении 8 мН/м, и размеры в плоскости 450-500 нм и высота до 20 нм для пленок, полученных при давлении 60 мН/м, то есть высота и поперечные размеры объектов увеличивались с ростом давления переноса.

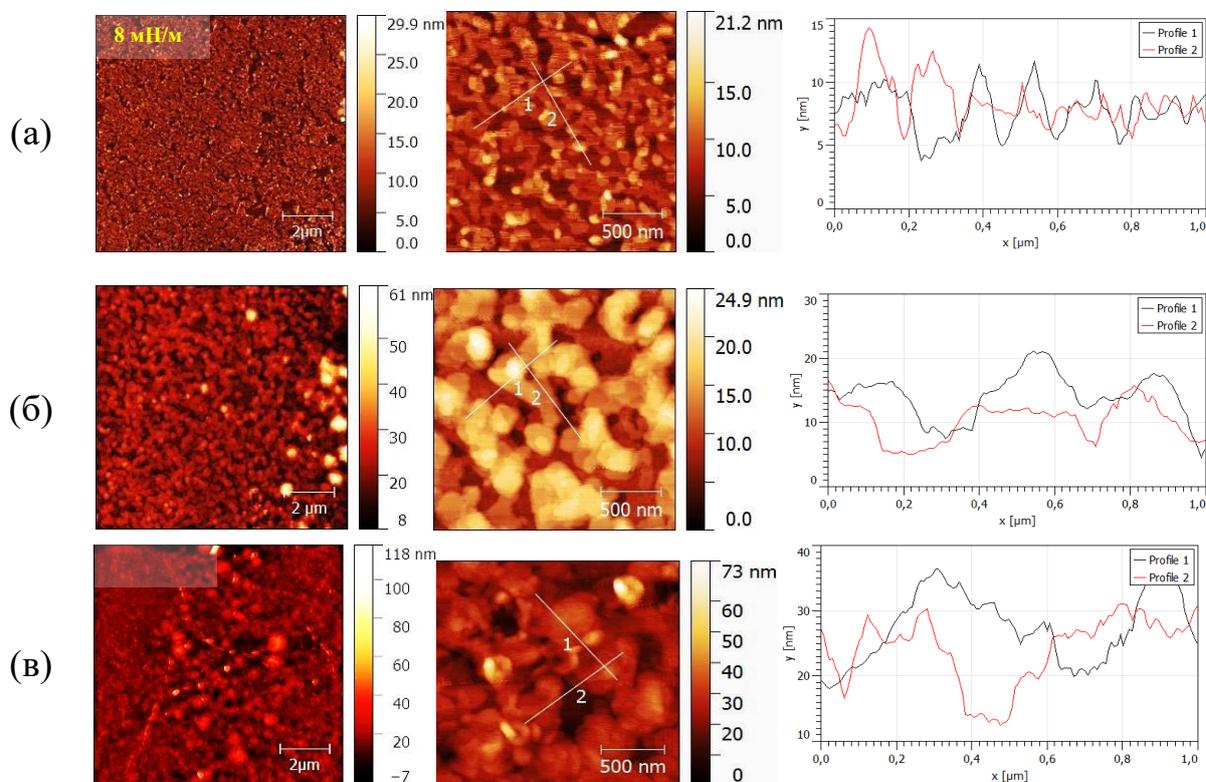


Рисунок 3 – АСМ-изображение ПП1а (слева) и их профили (справа) при давлениях переноса: а) 8 мН/м; б) 25 мН/м; в) 60 мН/м

На рисунке 4 представлены π -A изотермы сжатия ППЗа в зависимости от объема, вносимого на поверхность субфазы

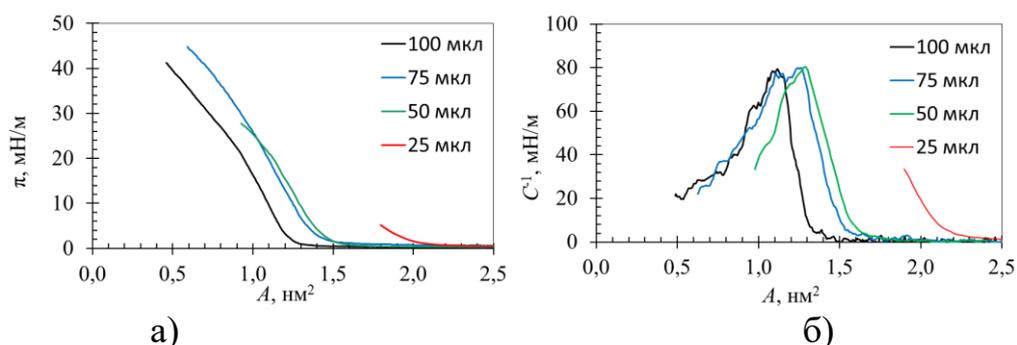


Рисунок 4 – а) π -A Изотермы сжатия МС ППЗа и б) C^{-1} -A – зависимость модуля сжатия МС ППЗа

На изотермах сжатия не наблюдается коллапса, что характерно для веществ такого рода. При увеличении наносимого на поверхность воды вещества, изотермы начинают смещаться в сторону меньших площадей. Возможной причиной такого поведения МС является формирование наноагрегатов различного размера зависящее от поверхностной концентрации молекул.

На изотерме сформированной при температуре субфазы равной 1 °С, площадь МС в плотноупакованном состоянии составляет 1,24. При повышении температуры в диапазоне от 1 до 40 °С площадь увеличивается до 14,5 %, а модуль сжатия МС уменьшается на 53,8 %. С ростом температуры субфазы модуль сжатия МС растет, после чего убывает, что может быть связано с нарушением структуры МС (рисунок 5).

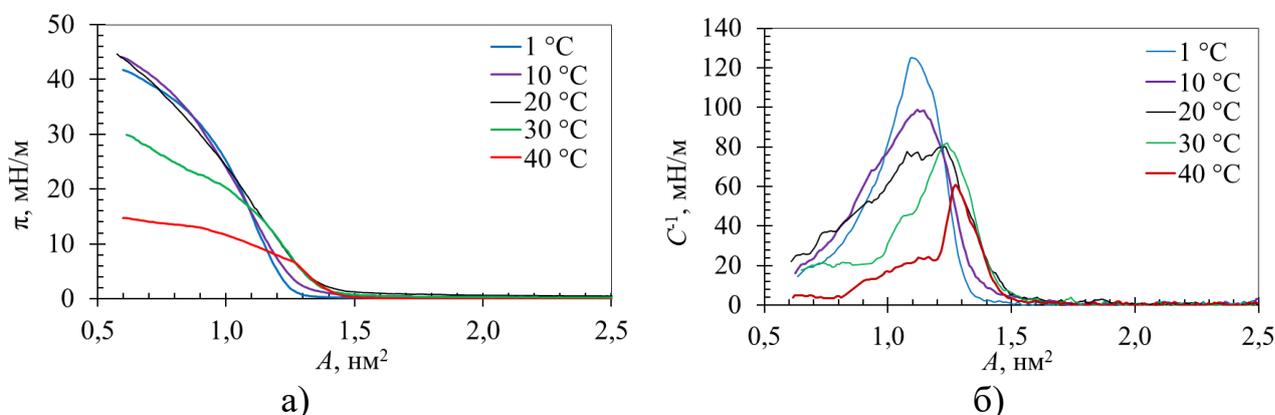


Рисунок 5 – Изотермы сжатия ППЗа при температуре субфазы 1, 10, 20,30 и 40 °С

При температурах субфазы 1 и 10 °С, на АСМ изображениях (рисунок 6) наблюдаются нанобъекты вытянутой формы. При повышении температуры субфазы от 30 до 40 °С на АСМ изображениях наблюдается склонность к образованию ассоциатов сферической формы и увеличение средней толщины пленки. В тоже время, в пленке наблюдается наличие пустых областей. При температуре 20 °С пленка имеет наиболее равномерную поверхность (без разрывов), с плотно упакованными молекулами порфирина и имеющую характерные средние вертикальные размеры 10 нм².

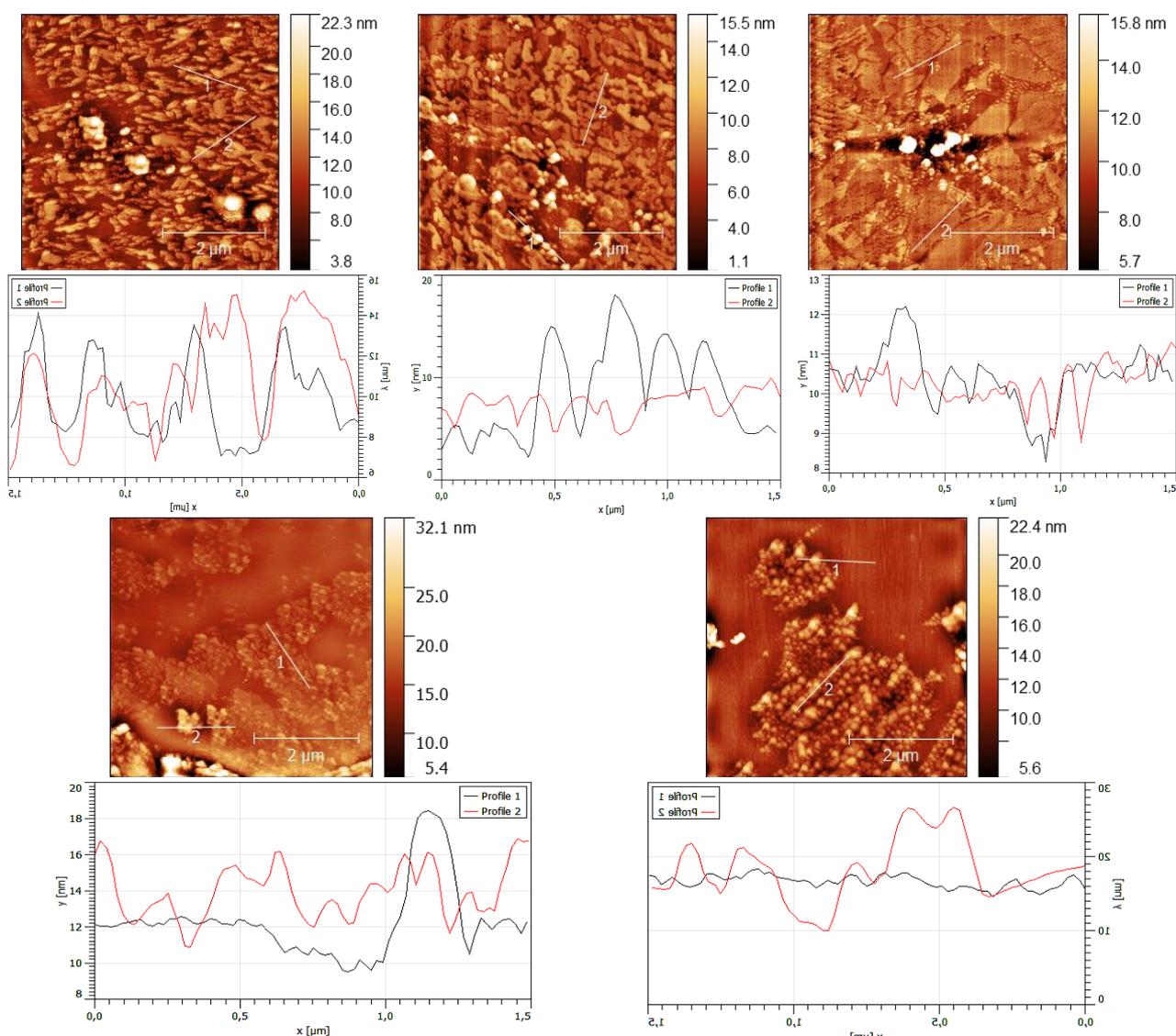


Рисунок 6 – АСМ изображения ППЗа

Далее представлены результаты теоретического исследования методами молекулярной динамики взаимодействия пары молекул порфиринов двух типов с симметричным и с асимметричным замещением: ПП1а и ППЗа. Были исследованы три системы, каждая из которых состояла из пары молекул

порфирина (ПП1а || ПП1а, ПП3а ↑↑ ПП3а или ПП3а ↑↓ ПП3а) и молекул хлороформа как неполярного растворителя.

Для моделирования использовалась программа HyperChem – комплексный программный продукт, предназначенный для задач квантово-механического моделирования атомных и молекулярных структур.

Объектами исследования являлись молекулы производных порфирина: с симметричным замещением – ПП3а и ПП1а, структурные формулы которых представлены на рисунке 7.

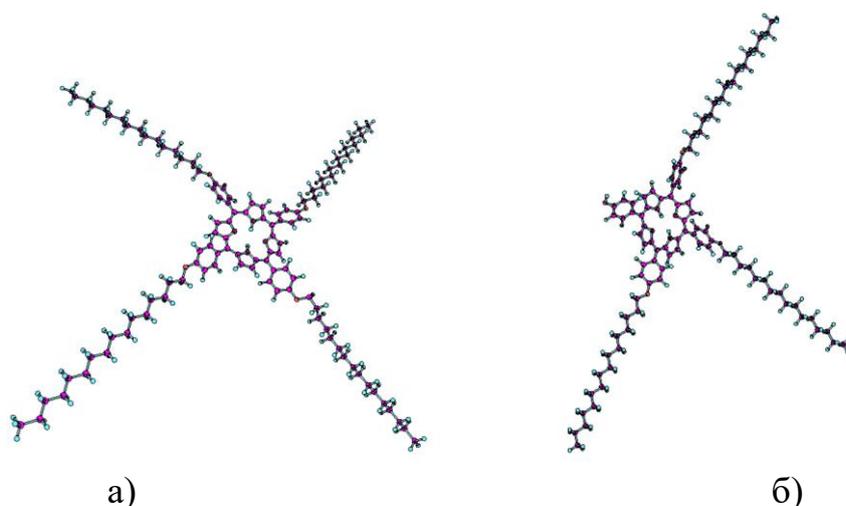


Рисунок 7 – Структурная формула: а) ПП1а оптимизированная ММ+ б) ПП3а оптимизированная ММ+

Были исследованы три модельных системы. Каждая (из них) состояла из пары одинаковых молекул порфирина и молекул хлороформа. Система I содержала две молекулы симметрично замещенных порфиринов (ПП1а || ПП1а); система II – две молекулы с асимметричным замещением, центральные макроциклы которых располагались параллельно, так что дипольные моменты были ориентированы в одном направлении (ПП3а ↑↑ ПП3а); III – две молекулы с асимметричным замещением, с параллельным расположением центральных макроциклов, но так, что дипольные моменты были контр-ориентированы (ПП3а ↑↓ ПП3а). Система I включала 292 молекулы хлороформа, системы II и III – по 244 молекулы хлороформа в каждой.

Заключение. В ходе данной бакалаврской работы был проведен анализ интернет-источников, оригинальных научных статей, монографий по

различным направлениям исследования порфирина. Анализ источников различного характера демонстрирует интерес практического использования порфирина в молекулярной электронике, что приводит к выводу о необходимости экспериментального и теоретического исследований их свойств и параметров.

Изотермы сжатия показали неявную зависимость от объема раствора, нанесенного на поверхность субфазы. Определены механические параметры монослоя при различных объемах аликвот рабочего раствора. Путем экстраполяции линейного участка на ось были выявлены участки наиболее плотной упаковки молекул для дальнейшего переноса на твердые подложки.

Статистическая обработка АСМ-изображений ПП1а показала ожидаемое укрупнение молекулярных агрегатов и увеличение шероховатости пленки при повышении давления переноса поверхности до 60 мН/м. Среднеквадратичная шероховатость R_a поверхности полученных образцов составила 2,3; 3,8; 6,9 нм при давлении переноса 8; 25; 60 мН/м соответственно, т.е. пленка молекул порфирина, сформированная при давлении 8 мН/м, имеет наименьшую шероховатость, что может быть связано с меньшей агрегацией молекул.

На АСМ изображениях ПП3а видно, что при температурах субфазы 1 и 10 °С наблюдаются нанообъекты вытянутой формы. При повышении температуры субфазы от 30 до 40 °С на АСМ изображениях наблюдается склонность к образованию ассоциатов сферической формы и увеличение средней толщины пленки. В тоже время, в пленке наблюдается наличие пустых областей. При температуре 20 °С пленка имеет наиболее равномерную поверхность (без разрывов), с плотно упакованными молекулами порфирина и имеющую характерные средние вертикальные размеры 10 нм².

Методами компьютерного моделирования исследовано влияние температуры на особенности взаимодействия молекул производных порфирина, окруженных молекулами хлороформа в качестве растворителя. Численный эксперимент при температурах 293; 313; 333; 354 К выявил немонотонное влияние температуры на межмолекулярное расстояние.

Полная энергия системы с параллельным расположением молекул порфиринов (ПП1а ↑↑ ПП1а) была выше, чем в случае антипараллельным расположением (ПП3а ↑↓ ПП3а).

Полученные результаты показывают, что молекулы симметрично и асимметрично замещенного порфирина образуют истинный раствор с хлороформом. Наличие слабого межмолекулярного взаимодействия является не критичным и не приводит к образованию агрегатов.

Список использованных источников

1 Валянский, С. И. Функциональные 2D-наноматериалы для оптоэлектронной техники на основе ленгмюровских плёнок бектериородопсина / С. И. Валянский, Е. К. Наими, Л. В. Кожитов // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 124-132.

2 Березин, Д. Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов / Д. Б. Березин. – М. : Красанд, 2010. – 424 с.

3 Smith, K. M. Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk / Ed. : K. M. Smith. – New York : Elsevier, 1975. – 590 p.

4 Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян. – М. : Наука, 1988. – 160 с.

5 Строение молекулы порфина по номенклатуре IUPAC [Электронный ресурс] // IUPAC [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL: <https://www.goldbook.iupac.org/terms/view/P04765> (дата обращения: 03.03.2020). – Загл. с экрана. – Яз. англ.

6 Румянцев, Е. В. Химические основы жизни / Е. В. Румянцев, Е. В. Антипа, Ю. В. Чистяков. – М. : Колос, 2007. – 563 с.

7 Койфман, О. И. Структурные типы порфиринов / О. И. Койфман, Т. А. Агеева // Успехи химии порфиринов. – Спб. : НИИ Химии СПбГУ, 1997. – Т. 1. – С. 6-26.