

На правах рукописи

Майорова Лариса Александровна

**УПРАВЛЯЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ АЗАПОРФИРИНОВ В 2D- И 3D-
НАНОСТРУКТУРЫ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ**

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук**

Иваново 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный консультант:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Койфман Оскар Иосифович

Официальные оппоненты:

Бутман Михаил Федорович

доктор физико-математических наук, профессор (ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий кафедрой технологии керамики и наноматериалов)

Быков Виктор Александрович

доктор технических наук (ФГУП «НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина», заместитель директора по науке)

Фетисов Геннадий Владимирович

доктор физико-математических наук (ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», ведущий научный сотрудник лаборатории структурной химии кафедры общей химии Химического факультета)

Ведущая организация: ФГБУ науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» (г. Москва)

Защита состоится 8 октября 2012 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново. Тел./факс: (4932)32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru.

Автореферат разослан « » сентября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.063.06
e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Организация порфиринов на твердых подложках – предмет интенсивных исследований, представляющих интерес как для понимания процессов, происходящих в природе с участием данного класса соединений, так и для разработки фотосенсибилизаторов, оптоэлектронных молекулярных устройств, чувствительных элементов газовых сенсоров и др. К настоящему времени методы изучения порфиринов в растворах хорошо разработаны и свойства большого количества соединений исследованы. Однако в пленках, практически независимо от способа их получения, порфирины формируют агрегаты, теряя при этом свои функциональные свойства. Решение этой проблемы и перспективы использования порфиринов напрямую связаны с развитием технологии формирования из этих материалов систем регулируемой структуры. Особый интерес представляют ансамбли, структурными и функциональными элементами которых являются стабильные *3D*-наночастицы (супермолекулы). На стадии перехода от молекулярного к нано-уровню основной целью является управление размещением молекул, поэтому развитие методов управляемой самосборки *2D* и *3D* нано- и микроструктур на их основе является одной из первостепенных задач.

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет решать такие задачи. С ее помощью можно формировать пленки с заданной структурой и толщиной в нанометровом диапазоне. Слои формируются на поверхности раздела субфаза-воздух, что обеспечивает возможность самоорганизации молекул не только в трехмерные, но и в двумерные наноструктуры. ЛБ-технология относится к методам, позволяющим создавать слои толщиной в одну молекулу (монослой).

Проблема неуправляемой *3D*-агрегации в плавающих слоях тесно связана с пониманием процессов, происходящих при формировании монослоя. Для получения возможности управления самоорганизацией необходимы адекватная картина этих процессов и правильный выбор условий формирования, индивидуальных для каждого соединения. Определение этих условий является основной задачей получения тонкопленочных органических наноматериалов.

Для получения пленок азапорфиринов ЛБ-технология была впервые применена в начале 1980-х годов, но структура плавающих слоев этих соединений на количественном уровне до последнего времени не была изучена. Внимание исследователей фокусировалось преимущественно на азапорфиринах с протяженными боковыми заместителями, на формировании плавающих слоев при больших исходных поверхностных концентрациях и высоких давлениях. В таких условиях слои негомогенны, содержат трехмерные агрегаты различных размеров, неустойчивы, коллапсируют при сжатии, что не дает возможности исследовать процесс их формирования (динамику межмолекулярных взаимодействий). Неуправляемое образование агрегатов в плавающем слое приводит к отсутствию различий структуры и свойств между получаемыми из них пленками на твердых подложках и объемными образцами. В результате значительный потенциал порфиринов, как перспективного материала, и метода Ленгмюра-Блоджетт, как технологии получения организованных структур, пока не реализованы. Во многих работах отмечается многообразие обменных взаимодействий в азапорфириновых ансамблях, но понима-

ние их механизма остается делом будущего. Не выяснены принципиальные вопросы: что является движущей силой образования азапорфириновых агрегатов, какие факторы определяют их структуру, что порождает многообразие формируемых структур, какую роль при формировании ленгмюровских слоев играет двойной электрический слой (определяющий поведение частиц в растворах) и растворитель. Решение названных проблем фундаментального характера необходимо и для решения ряда важных прикладных задач, в частности, для получения тонкопленочных фотовольтаических материалов, химических сенсоров, фотосенсибилизаторов и др.

Несмотря на значительное число работ по плавающим слоям и тонким пленкам азапорфиринов, все многочисленные причины получения различных результатов при их формировании в настоящее время не установлены, данные о размерах агрегатов противоречивы. Исследования агрегации, начинающейся в плавающих слоях и продолжающейся в перенесенных на твердые подложки пленках, отсутствуют, поскольку нет количественных данных о структуре плавающего слоя (в большинстве работ она оценивается лишь качественно). Инструментом для определения количественных характеристик структуры слоя может служить подход Фольмера, в котором слой рассматривается как реальный двумерный газ, однако он не дает возможности описать слой, в котором происходит формирование агрегатов, хотя именно такое поведение — как в растворах, так и в плавающих слоях — является характерной особенностью соединений с развитой π -системой, в частности, макрогетероциклических соединений порфиринового типа. Существовала потребность в теоретическом описании такого слоя, построении его физической и математической моделей. Только понимая происходящие в слое процессы, можно подойти к исследованию одного из важнейших вопросов, стоящих перед нанотехнологией: как заставить молекулы группироваться определенным способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить новые материалы или устройства.

Цель работы заключалась в теоретическом описании наноструктурированного ленгмюровского слоя и разработке методов управления самосборкой двумерных и трехмерных наноструктур (включая супермолекулы) в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт азапорфиринов.

Для достижения этой цели был поставлен ряд конкретных задач:

- построение модели наноструктурированного ленгмюровского слоя, разработка метода количественного анализа изотерм и исследование модели монослоя в изменяющихся условиях;
- экспериментальное и теоретическое (проведенное в рамках построенной модели) исследование самоорганизации *2D*- и *3D*-наноструктур в плавающих слоях азапорфиринов;
- исследование (методами рентгеновского и нейтронного рассеяния, микроскопии под углом Брюстера, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии высокого разрешения) самоорганизации азапорфиринов в *3D*-наноструктуры (включая супермолекулы) в пленках Ленгмюра-Блоджетт, способов управления этим процессом и иерархии азапорфириновых ансамблей в плавающих слоях и ЛБ-пленках.

Научная новизна работы. С помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт реализована управляемая самосборка $2D$ - и $3D$ -наноструктур азапорфиринов в плавающих слоях и ЛБ-пленках. Теоретически описано и экспериментально продемонстрировано существование наноструктур в формируемых ансамблях.

Построена модель наноструктурированного ленгмюровского слоя. Модель дает математическое описание физической системы – плавающего монослоя, его формирования и поведения в изменяющихся условиях. Физическая основа предлагаемой модели состоит в представлении монослоя как реального двумерного газа, структурными единицами которого могут быть как отдельные молекулы, так и их двумерные наноагрегаты (M -агрегаты), а параметрами модели являются количественные характеристики структуры и свойств монослоя. Разработан метод количественного анализа изотерм. Модель монослоя, структурным элементом которого являются M -агрегаты (M -монослоя), исследована при изменении исходной поверхностной концентрации. Введены характеристики структуры и свойств M -монослоя и способы их представления. Разработаны основы для создания базы знаний по M -монослоям соединений.

Построена первая диаграмма состояния и составлен паспорт плавающих слоев (тетра-*трет*-бутилфталоцианина меди), в котором отражены константы, определяющие и характеризующие монослой, типы монослоев, формируемых данным соединением, условия их формирования и основные характеристики структуры и свойств. Установлены количественные взаимосвязи характеристик M -монослоев с условиями их формирования. Построены первые M -изотермы (зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на M -агрегат в области формирования монослоя) и M -диаграммы состояния слоя. Получены стабильные монослои с одной молекулой в M -агрегате полиядерных фталоцианинов меди, содержащие значительное количество воды M -агрегаты азапорфиринов кобальта, безводные M - и бислоевые, тетраслоевые и гексаслоевые V -агрегаты порфиразина меди. Предложена обобщенная физическая модель плавающего наноструктурированного слоя, в которой слой рассматривается как реальный газ, структурными единицами которого могут быть как отдельные молекулы, так и $2D$ - или $3D$ -наноагрегаты (M - или V -агрегаты).

Установлены способы управления процессом самоорганизации азапорфиринов в $3D$ -наноструктуры в ЛБ-пленках. Путем самосборки, инициированной в плавающем слое и завершенной в ЛБ-пленке, получены первые супермолекулы порфиринов (порфиразин меди) – стабильные $3D$ -наноструктуры одинакового размера которые при исследовании методом рассеяния рентгеновских лучей проявляют себя как единое целое. Показано, что возможны два механизма самоорганизации азапорфиринов в ансамбли, приводящие к получению наноструктурированных или молекулярных пленок (с различными свойствами).

Получен импринт (впечаток) или изотропный твердый раствор ленгмюровского слоя замещенного фталоцианина меди в матрице соли жирной кислоты, определен размер двумерных M -агрегатов. Сформирована ориентированная супермолекулярная ЛБ-пленка олигомера порфиразина меди (супермолекулярный монокристалл) с управляемой ориентацией, в которой зафиксирован обратимый температурный переход. Установлена иерархия азапорфириновых ансамблей в пла-

вающих слоях и ЛБ-пленках.

Практическая значимость работы. С построением модели и развитием метода определения структуры наноструктурированного ленгмюровского слоя технология Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая получать наноразмерные пленки, становится инструментом для исследования и формирования 2D- и 3D-наноструктур в плавающих слоях и ЛБ-пленках и получения тонкопленочных наноматериалов на основе органических соединений с развитой π -системой, имеющих заданную структуру и свойства. Построенная модель позволяет также решать одну из основных задач нанотехнологии и науки о наноматериалах для систем пониженной размерности – задачу установления взаимосвязи размера формируемых наночастиц с условиями их формирования.

Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях в области физики и химии макрогетероциклических соединений, физики систем пониженной размерности и наноматериалов. В частности, в разработке и создании хемосенсорных и фотоактивных тонкопленочных наноматериалов на основе азапорфиринов.

Определены подходы к решению ряда специфических задач с использованием некоторых из исследованных фталоцианинов. В частности, нитро- и аминозамещенные фталоцианины, формирующие разреженные монослои с открытой, вплоть до *face-on*, структурой M-агрегатов могут использоваться для получения тонкопленочных сенсорных и фотовольтаических (с контактом компонентов на молекулярном уровне) систем. Незамещенные фталоцианины и порфиразины пригодны для получения жестких, не зависящих от условий формирования, стабильных монослоев.

Определены условия, при которых возможно капсулирование активного материала класса азапорфиринов внутри гидрофобной матрицы, которой могут служить упорядоченные слои соли жирной кислоты. Активный материал может быть, например, токсичным, или его действие должно проявляться только при определенных условиях. Особый интерес представляют ЛБ-пленки, структурным (функциональным) элементом которых являются 3D-наночастицы и супермолекулы, свойства которых значительно отличаются от свойств молекулярных ансамблей. Определены условия формирования таких пленок. Получены тонкие супермолекулярные пленки олигомера порфиразина меди с управляемой ориентацией, которые могут быть использованы, в частности, как надежные системы в биосенсорной технологии для осуществления контролируемого взаимодействия с анализируемыми соединениями.

Работа выполнена при поддержке грантов Академии Наук РФ (2003-2005) и Президиума Академии Наук РФ (2003-2005, 2012); Министерств иностранных дел Франции и Италии (1994 и 2006); Университетов Италии – Анкона (Институт физики), Генуя (Факультет физики), Катанья (Факультет химии), Лече (Факультет инновационной инженерии), Парма (Факультет физики), и Франции – Париж (Paris-V, Лаборатория физики и биофизики); Европейских центров научных исследований – Триест, Италия и Сакле, Франция (1999) и Института Кристаллографии РАН; грантов РФФИ (1993-2012) и грантов Министерства образования и нау-

ки РФ (2002-2005, 2010-2012).

Положения, выносимые на защиту. Модель наноструктурированного ленгмюровского слоя, метод количественного анализа изотерм сжатия и способы управления процессом самоорганизации азапорфиринов в 2D- и 3D-наноструктуры в плавающих слоях и ЛБ-пленках, установленные и проверенные методами количественного анализа изотерм, рентгеновского и нейтронного рассеяния, микроскопии под углом Брюстера, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии высокого разрешения.

Вклад автора состоит в обосновании и постановке задач исследования, планировании и проведении большинства экспериментов лично, либо при непосредственном участии, обсуждении, интерпретации полученных результатов и их обобщении.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на: Международных конференциях по организованным тонким пленкам - ЛБ (International Conference on Organized Thin Films - LB) – Нумана, Италия, 1995 - Потсдам, Германия, 2000 - Краков, Польша, 2007; Европейских конференциях по организованным пленкам (European Conference on Organized Films - ECOF) – Потсдам, Германия, 1998 - Лече, Италия, 2001 - Рига, Латвия, 2006 - Потсдам, Германия, 2008; 12-ом Европейском кристаллографическом конгрессе, Москва, 1989; Европейской конференции по ЖК (European Conference On LC) – Курмайер, Италия, 1991 - Закопане, Польша, 1997); Летней Европейской конференции по ЖК (Summer European LC Conference), Вильнюс, 1991; 16-ой Международной конференции по ЖК (International LC Conference), Кент, Огайо, США, 1996; Первом Всесоюзном симпозиуме "Методы дифракции электронов в исследовании структуры вещества", Москва, 1991; Научной конференции Университета Рене Декарта (Scientific Conference of Universite Rene Descartes, Paris-V), Париж, 1994; IX Международном симпозиуме "Тонкие пленки в электронике", 1998, Плес; Первой Международной конференции по супрамолекулярным наукам и технологиям (First International Conference on Supramolecular Sciences and Technologies), Закопане, Польша, 1998; Международной конференции по росту и физике кристаллов, Москва, 1998; Итальянском национальном конгрессе по физике материалов (Congresso Nazionale Di Fisica Della Materia), Римини, Италия, 1998; Первом международном симпозиуме «Самоорганизация амфифильных систем» ("Self-assembly of amphiphilic systems") Дрезден, Германия, 1998; Первом Форсайтовском ФОРУМе по нанотехнологии (The First EL.B.A. Foresight FORUM on Nanotechnology), Рим, Италия, 1999; Итальянской Национальной конференции по физике материалов (National Conference on Physics of Materials), Генуя, Италия, 2000; ФОРУМе Макса Планка 2000 по нанонауке и технологии (El.B.A. - Max Planck FORUM 2000 on Nanoscale Science and Technology), Рим, Италия, 2000; Научном конгрессе НАТО «Молекулярные низкоразмерные и наноструктурированные материалы для передовых приложений» (NATO Advanced Research Workshop «Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Application»), Познань, Польша, 2001; Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 2002; Международных школах по передовой науке о материалах и технологии (International School on Advanced

Material Science and Technology), Йези, Италия, 2002, 2003 и 2005; XII Международной конференции по малоугловому рассеянию (XII Intern. Conf. on Small-Angle Scattering), Венеция, Италия, 2002; IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов, Суздаль, 2003; IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес, 2004; IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново, 2004; III и IV Международных научных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново, 2004, 2006; Всероссийской школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (СуПРаЗ), Москва, 2009; II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (ММПЧН-2009), Москва, 2009; Национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования (наносистем и) материалов. Москва, 1997, 2007, 2009; IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», Иваново, 2010; Национальных конференциях по росту кристаллов (НКРК), Москва, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010; X и XI Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC), Иваново, 2009 - Одесса, 2011.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 35 статьях (в том числе в 23 по списку ВАК), а также материалах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура работы: диссертационная работа изложена на 382 страницах, содержит 42 таблицы, 97 рисунков и состоит из введения, четырех глав, основных итогов работы и списка цитируемой литературы, содержащего 329 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ – К НАНОАРХИТЕКТОНИКЕ. ОРГАНИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ В 2D И 3D АНСАМБЛИ (литературный обзор в сопоставлении с задачами работы)

Представлен анализ литературы. Показано, что макрогетероциклические соединения порфиринового типа, склонные к образованию надмолекулярных структур, могут быть использованы в качестве объектов для исследования процессов самосборки и решения задач формирования наноструктурированных тонкопленочных материалов, структурной и функциональной единицей которых являются наночастицы.

Отмечается, что в настоящее время в общей проблеме получения новых функциональных органических наноматериалов (в частности, на основе макроциклических соединений) на первый план выходят задачи наноархитектоники, а технология Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая решать основную задачу наноархитектоники – осуществлять управляемую самоорганизацию наноструктур, является одной из ключевых ее технологий. Формирующиеся в плавающих слоях и ЛБ-пленках наноразмерные структуры в обычных условиях (при кристаллизации в объеме) не реализуются, но именно они придают нанометровым пленкам азапорфиринов дополнительную функциональность. Однако, несмотря на значительное

число работ по тонким пленкам органических соединений, все множество причин получения различных результатов при их формировании в настоящее время не установлено. Условия проведения эксперимента (исходная поверхностная концентрация, используемый растворитель, время выдержки слоя до начала его сжатия, скорость сжатия и температура) влияют на структуру формируемых наночастиц, из-за чего сравнение и обобщение результатов работ, выполненных ранее при неизвестных или различных условиях формирования слоев невозможно. Для целенаправленного управления структурой необходимо понять природу наноагрегатов и детально исследовать влияние условий формирования на свойства плавающих слоев и пленок. Первый шаг к решению этой задачи состоит в определении структуры плавающего слоя, однако, в большинстве работ по исследованию таких слоев проводится лишь качественная оценка их структуры. Как следствие, отсутствует модель, позволяющая адекватно и на количественном уровне описать процесс формирования наночастиц в двумерной системе.

Сформулированы решаемые в работе задачи: проведение систематических исследований процесса формирования наноструктур в плавающих слоях и ЛБ-пленках порфиринов, разработка метода определения количественных характеристик структуры и свойств монослоя и построение его физической и математической моделей.

ГЛАВА II. МОДЕЛЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЛЕНГМЮРОВСКОГО СЛОЯ И МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

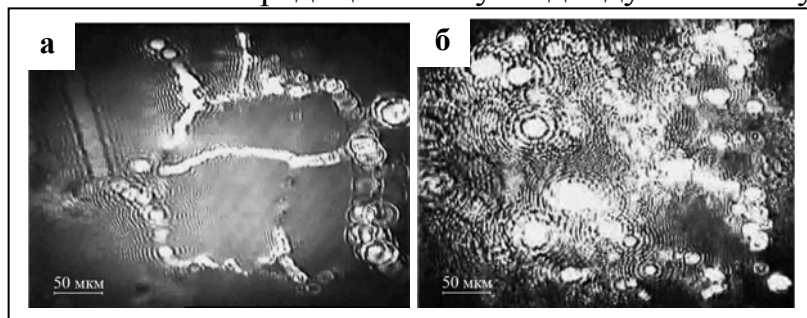
II.1. Исследование плавающих слоев и ЛБ-пленок амфифильных соединений нелипидной природы

При исследовании плавающих слоев амфифильных соединений нелипидной природы (тетра-алканоилоксигидрохиноны, трифенилены и карбоксилаты меди) показано их необычное поведение – они не коллапсируют при сжатии, а ход изотерм в значительной степени зависит от количества нанесенного на поверхность воды вещества. Методами электронографии и рентгенографии исследована структура ЛБ-пленок этих соединений. Пленки хорошо ориентированы, но их структура не зависит от ориентации молекул на поверхности воды. Причина – качественная оценка структуры плавающего слоя и неправильное понимание процессов, происходящих при формировании плавающих слоев и ЛБ-пленок подобных соединений.

При изучении ленгмюровских слоев макрогетероциклических соединений порфиринового типа и фуллерена C_{60} установлено, что использование понятия исходной поверхностной концентрации соединения и исследование влияния этого параметра на площадь, приходящуюся на молекулу в слое (качественная оценка), показывает закономерную зависимость. Кроме того, площадь на молекулу соединения в сжатом слое может быть значительно больше площади самой молекулы.

Причина – значительная роль поверхностного слоя воды и формирование акваагрегатов. При исследовании плавающих слоев, в частности, тетра-*трет*-бутил-фталоцианина меди ($CuPc\ tBu_4$), методом микроскопии под углом Брюстера показано, что микрофотографии слоев, полученных при разных поверхностных давлениях ($\pi=1.2$ мН и $\pi=16$ мН/м, рис.1) соответствуют различным состояниям слоя.

Согласно традиционному подходу к анализу изотерм (в рамках существующей модели монослоя)



монослой сохраняется вплоть до $\pi=24$ мН/м, и, следовательно, оба приведенные состояния трактуются как монослоевые. На рентгенограммах ЛБ-пленок некоторых азапорфиринов фиксируются

пики, соответствующие супрамолекулярным структурам. Однако их размеры (для одного и того же соединения) варьируются в различных опытах.

На основании анализа результатов проведенных исследований сделан вывод о том, что полученных данных достаточно, чтобы представить иной подход (отличный от традиционного) к описанию плавающих слоев и ЛБ-пленок соединений подобного типа.

II.2. Модель монослоя. Метод количественного анализа изотерм

Построена модель наноструктурированного ленгмюровского слоя. Показано, что использование понятия двумерной агрегации для описания ленгмюровского слоя позволяет понять происходящие в нем процессы. Принятая ранее точка зрения о том, что ленгмюровский слой в разреженном состоянии представляет собой индивидуальные молекулы, отражает лишь частный случай. В общем случае структурным элементом плавающего монослоя является двумерный наноагрегат.

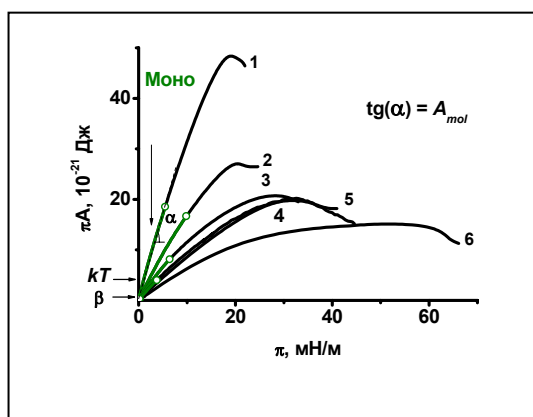
Модель дает математическое описание физической системы – наноструктурированного монослоя, находящегося в двумерном газообразном состоянии, его формирования и поведения в изменяющихся условиях. Физическая основа предлагаемой модели состоит в представлении монослоя как реального двумерного газа, структурными единицами которого могут быть как отдельные молекулы, так и их двумерные наноагрегаты. В монофазном состоянии слоя и в случае, когда структурными элементами являются не отдельные молекулы, а их M -агрегаты с площадью A_{aggr} , состояние $2D$ газа описывается уравнением: $\pi(A_{total} - N_{aggr} \cdot A_{aggr}) = N_{aggr} kT$ или $\pi \cdot (A - A_{mol}) = n^{-1} kT$, где A_{total} общая площадь поверхности воды, A_{aggr} площадь агрегата, N_{aggr} число агрегатов (кинетических единиц) в слое, A площадь на молекулу в слое, π поверхностное давление, а A_{mol} и n , соответственно, площадь на молекулу и число молекул в M -агрегате. Параметрами модели являются количественные характеристики структуры и свойств монослоя, определяемые разработанным в работе методом количественного анализа изотерм. Модель также включает в себя уравнения, связывающие характеристики слоя с условиями его формирования (исходной степенью покрытия поверхности, c): A_{mol} , n , c_i , c_f , Δc , w_{in-M} , $w_{inter-M-i}$, c_{i-agr} , $\Delta\pi$, d_i , d_i/D_{aggr} , n_{H_2O} , B и др. $= f_j(c)$. Определяемые характеристики M -монослоя (рис.2 а и б): c_i и c_f текущие степени покрытия поверхности, определяющие границы стабильного состояния; Δc_{j-face} диапазон существования стабильного (с неизменным A_{mol}) состояния по текущей степени покрытия поверхности; c_{i-aggr} степень покрытия поверхности воды агрегатами в точке начала стабильного состояния; $\Delta\pi$ интервал давлений, в котором существует стабильное состояние;

D_{aggr} диаметр наноагрегата; w_{in-M} площадь поверхности воды в агрегате, приходящаяся на одну молекулу исследуемого соединения; $w_{inter-M-i}$ площадь поверхности воды между M -агрегатами, приходящаяся на одну молекулу исследуемого соединения в начале стабильного состояния; n_{H_2O} число молекул воды на одну молекулу фталоцианина в агрегате; B сжимаемость слоя; c_{aggr} степень покрытия поверхности агрегата (определяемая в процентах); d_i расстояние между границами наноагрегатов в начале стабильного состояния.

Модель позволяет установить константы, определяющие специфические особенности плавающих слоев соединения, характеризующие межмолекулярные взаимодействия и не зависящие от условий формирования слоя; прогнозировать экспериментальные результаты; строить диаграммы состояния плавающего слоя; составлять паспорта плавающих слоев соединений.

Разработан метод количественного анализа изотерм сжатия слоя. Метод служит для определения количественных характеристик наноструктурированного ленгмюровского слоя. Метод включает следующие основные шаги: а) поиск границ стабильного состояния монослоя по поверхностной концентрации, заключающийся в нахождении линейной зависимости на πA – π -изотерме сжатия слоя с учетом экспериментальных погрешностей; б) определение количественных характеристик структуры и свойств плавающего монослоя: основных (A_{mol} , n , $c_{i(f)}$, $\pi_{i(f)}$) по πA – π изотерме (рис. 2а), производных по установленным зависимостям согласно предложенной модели монослоя.

а



б

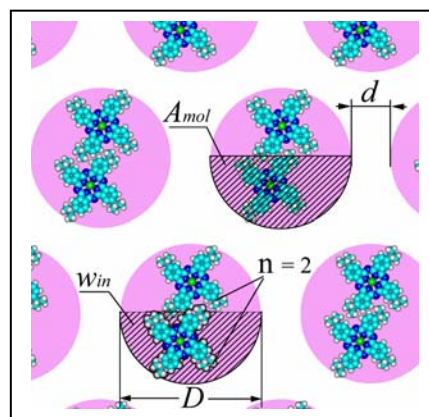


Рис. 2. а – πA – π изотермы тетра-*трет*-бутилфталоцианина меди, полученные при $c_{face}/c_{edge}=16/6$ (1), $21/8$ (2), $31/11$ (3), $52/21$ (4), $103/41$ (5), $154/62\%$ (6); точками показаны границы стабильных монослоевых состояний, $n = kT/\beta$; б – схематическое представление физической модели M -монослоя.

Линейные участки изотермы соответствуют однофазным состояниям слоя, при этом тангенс угла наклона участка равен A_{mol} . Отношение kT к ординате точки пересечения прямой, отрезком которой аппроксимируется линейный участок, с осью ординат (β на рис. 2а), соответствует n .

Метод дает возможность исследовать модель M -монослоя в изменяющихся условиях – устанавливать количественные взаимосвязи характеристик слоя с условиями его формирования. Таким образом, появляется возможность решать одну из основных задач нанотехнологии применительно к наноструктурам, формируе-

мым в двумерных системах (плавающих слоях), а именно, задачу установления взаимосвязи между условиями формирования, размером и структурой наночастиц и свойствами их ансамблей.

Разработан способ описания M -монослоя, введены характеристики его структуры и свойств и способы их представления. Введены новые понятия M -изотерм (зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на M -агрегат в области формирования монослоя) и M -диаграмм (давление – степень покрытия поверхности M -агрегатами в точке начала монослоя) плавающего слоя. Разработаны основы для создания базы знаний по ленгмюровским слоям соединений. Построенная модель монослоя и разработанный метод позволяют решать задачи целенаправленного управления самоорганизацией соединений в плавающих слоях, их структурой и свойствами.

До построения модели M -монослоя не было ответов на некоторые принципиальные вопросы. В частности не было понятно, почему для соединений с развитой π -системой (азапорфирины, краун-эфиры, фуллерен C_{60} , тетраалканоилоксигидрохиноны, трифенилены) ход изотермы зависит от исходной поверхностной концентрации. Ответ состоит в том, что в слое при разных исходных степенях покрытия формируются наноагрегаты различного размера и структуры. Понятно, что в рамках представления о равномерном распределении молекул по поверхности ответ на этот вопрос получить было невозможно.

Получены экспериментальные результаты, подтверждающие адекватность построенной модели M -монослоя и разработанного метода. В частности, факт формирования и размер формируемых в ленгмюровских слоях и пленках Ленгюра-Блоджетт азапорфиринов трехмерных V - и двумерных M -агрегатов, подтверждены, соответственно, методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис.8) и нейтронов (рис.9). Область существования M -монослоя определена также независимыми методами – микроскопии под углом Брюстера (рис.1 и рис.6) и оптической спектроскопии (рис.6). Подробное описание экспериментальных результатов, подтверждающих адекватность выводов, сделанных на основании модели, приводятся в Главах III и IV.

Предполагается, что модель применима для всех плавающих слоев; она проверена на следующих классах соединений: макрогетероциклические (порфирины, краун-эфиры), ароматические (фуллерен C_{60} , тетраалканоилоксигидрохиноны, трифенилены, карбоксилаты) и некоторые кислоты. С целью развития построенной модели наноструктурированного монослоя и разработанного метода сформулированы некоторые направления дальнейших исследований.

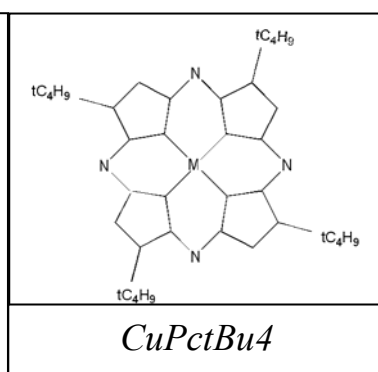
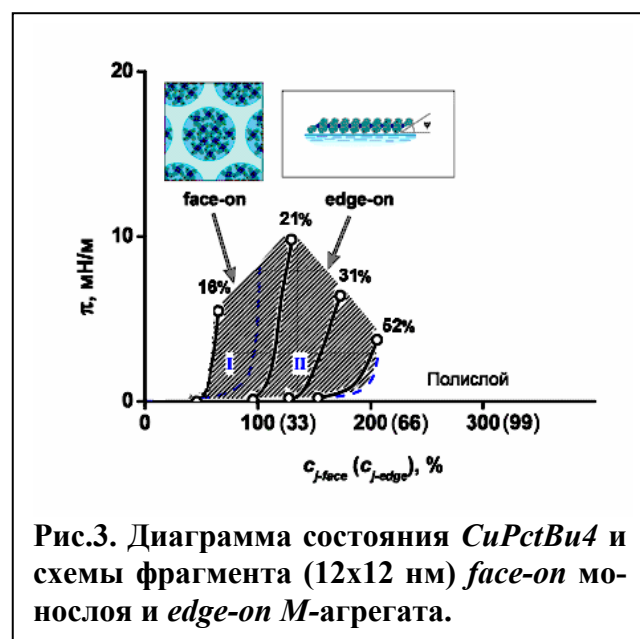
II.3. Возможности построенной модели и разработанного метода. Диаграммы состояния и паспорт плавающих слоев

Возможности и адекватность построенной модели плавающего монослоя и метода определения его структуры показаны, в частности, при исследовании плавающих слоев тетра-*трет*-бутил-фталоцианина меди ($CuPctBu4$).

Определены границы существования наноструктурированных монослоев (M -монослоев) в стабильных состояниях и количественные характеристики структуры и свойств таких слоев (размер наноагрегатов, число молекул в них, расстояния

между *M*-агрегатами, содержание воды в агрегатах и между *M*-агрегатами, сжимаемость, интервал существования по давлению и текущей поверхностной концентрации).

Показано, что основными параметрами, определяющими структуру плавающего

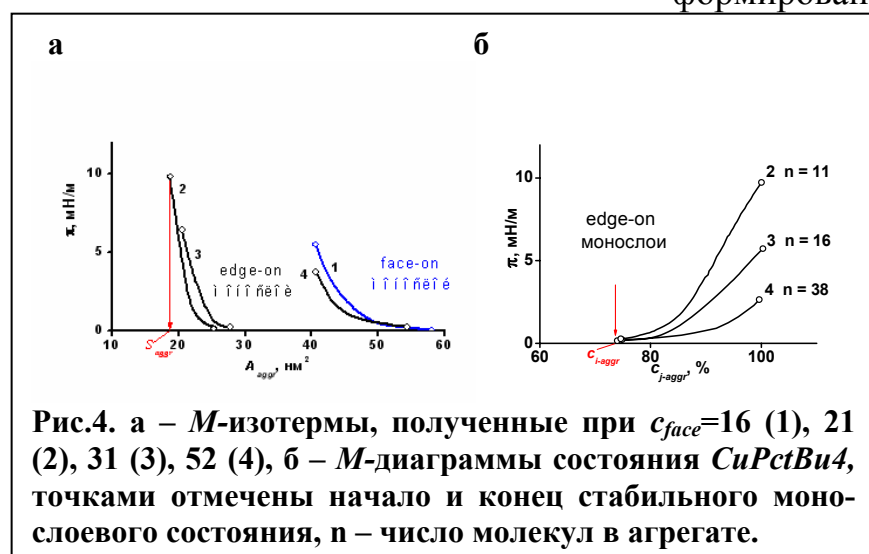


щего слоя, являются исходная и текущая степени покрытия поверхности субфазы исследуемым соединением. Определены зависимости

характеристик структуры и свойств монослоя от исходной степени покрытия. Установлены константы, определяющие поведение соединения в плавающих слоях, характеризующие межмолекулярные взаимодействия в слое и не зависящие от условий формирования слоя. В частности, выявлено

существование критической концентрации формирования стабильного *M*-монослоя ($KKCM_{min} = 14\%$). Ниже этого значения стабильный монослой *CuPctBu4* в данных экспериментальных условиях не формируется.

Построена первая диаграмма состояния плавающего слоя (зависимость π - c_{j-face}), на которой показаны



границы областей формирования ленгмюровских слоев различной структуры – монослоев *face-on* и *edge-on* *M*-агрегатов и полислоев (рис.3). Штриховкой на рисунке 3 показана область формирования стабильных монослоев. Сплошные линии – экспериментальные изотермы, пунктирные – границы областей формирования *face-on* (I) и *edge-on* (II) монослоев.

Введены новые понятия и построены (рис.4) первые *M*-изотермы – зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на *M*-агрегат (π - A_{aggr} – изотермы в области формирования монослоя, структурной единицей которого является наноагрегат) и *M*-диаграммы состояния ленгмюровского слоя (в координатах « π - c_{j-aggr} »). На рисунке 4 стрелками показаны величины (а) площади *M*-агрегата для $c_{face}=21\%$ ($S_{aggr}=19$ нм²), (б) степени покрытия поверхности *M*-агрегатами в начальной точке стабильных состояний ($c_M=73\%$).

Проведено сравнение двух методов анализа изотерм сжатия плавающих слоев. Показано, что при оценке структуры слоя традиционным методом (в рамках модели равномерного распределения молекул по поверхности воды) происходит завышение величины площади на молекулу. Адекватность модели *M*-монослоя и метода анализа его структуры подтверждается независимым методом (микроскопии под углом Брюстера, рис.1).

Составлен первый паспорт плавающих слоев соединения (*CuPctBu4*), в котором отражены константы, определяющие и характеризующие монослой, типы монослоев, формируемых данным соединением, условия их формирования и основные характеристики структуры и свойств (табл. 1).

Таблица 1.

Паспорт плавающих слоев *CuPctBu4* (обозначения даны в П.2).

Зависимости основных характеристик монослоев (а – обоих типов, б – edge-on типа) от условий формирования (c_{face}): а) $A_{mol}=1.0 + 5.4/(c_{face}-13.8)$, $w_{inter-M-i}=0.3 + 2.0/(c_{face}-14.3)$, $c_M=const$ (73%), $d_i/D_{aggr}=const$ (0.2); б) $n=0.8 \cdot c_{face} - 5.9$, $c_{i-face}=59 + 1.9c_{face}$, $c_{f-face}=82 + 2.4c_{face}$, $B=1.4 \cdot c_{face} - 3.1$				
Состояние слоя	Ориентация молекул в агрегате	Условия формирования, следующие из модели c_{face} (c_{edge}) ((N_0))	Константы	Характеристики структуры и свойств (эксп.)
Монослой	Face-on (в плоскости слоя)	14–18 (4.6–6) ((106–140))	$c_M=73\%$ $d_i/D_{aggr}=0.2$	для $c_{face}=16\%$: $\Delta\pi=5.5$ мН/м; $c_{i-face}=46\%$ (min); $\Delta c_{i-face}=19\%$ (min), $n=12$; $D_{aggr}=7.2$ нм; $d_i=1.3$ нм (max); $w_{in-M}/A_{mol}=35\%$; $w_{inter-M-i}=1.4$ нм ² (max); $B=55$ м/Н; $v_{H_2O}/v_{Pc}=10$; $n_{H_2O}=140$
	Edge-on (на ребре)	19–77 (6-26) ((140–585))	$c_{i-aggr}=73\%$ $d_i/D_{aggr}=0.2$ $w_{inter-M-i-min}=0.3$ нм ² $n_{min}=8$; $n_{max}=54$; $B_{min}=26$ м/Н; $B_{max}=104$ м/Н	для $c_{face} 21, 31$ и 52% : $\Delta\pi=9.7$ (max), 6.2 и 3.6 (min) мН/м; $c_{i-face}=95, 130$ и 153 (max)%; $\Delta c_{i-face}=34, 45$ и 51 (max)%, $n=11, 16$ и 38 (max); $D_{aggr}=4.9, 5.1$ и 7.1 (max) нм; $d_i=0.8, 0.8$ и 1.2 нм; $w_{inter-M-i}=0.6, 0.4$ и 0.4 нм ² ; $\psi_{min}=32, 46$ и 58°
Полислой		>77 (>26) (>585))		для $c_{face}=103$ и 154% $\Delta\pi=12.6$ и 15.9 (max) мН/м; $c_{i-face}=175$ и 286% ; ($c_{i-edge}=58$ и 95%); $\Delta c_{i-face}=88$ и 94% , $B=27$ и 16 м/Н

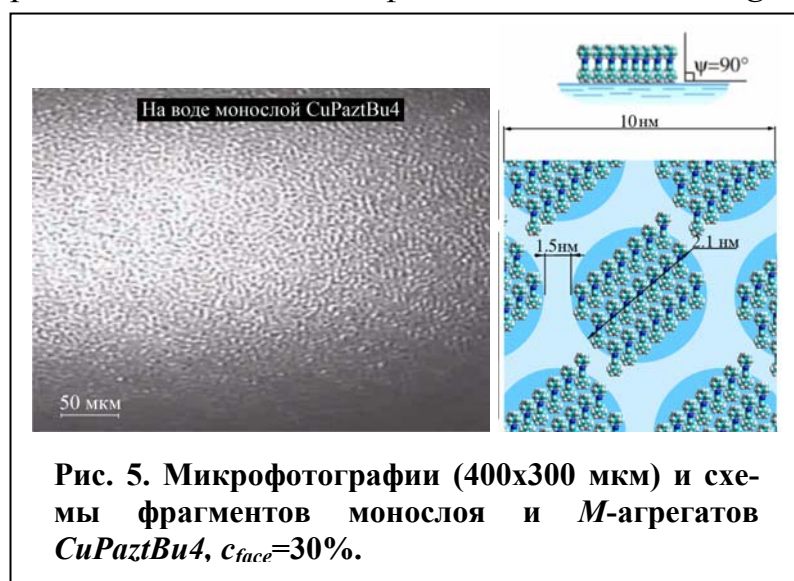
ГЛАВА III. 2D- И 3D-НАНОСТРУКТУРЫ В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ АЗАПОРФИРИНОВ

В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты исследования самоорганизации азапорфиринов в различные 2D- и 3D-наноструктуры в плавающих слоях и способов управления этим процессом. Полученные в экспериментах результаты анализировались в рамках построенной модели наноструктурированного плавающего монослоя (Глава II). При этом использовался разработанный и описанный в Главе II метод количественного анализа изотерм и определения структу-

ры *M*-монослоя. Адекватность выводов, сделанных на основании анализа изотерм, подтверждалась результатами исследования плавающих слоев методами оптической спектроскопии и микроскопии под углом Брюстера.

III.1. Влияние структуры наноагрегатов на микроструктуру ленгмюровских слоев

Показано, что уменьшение протяженности π -системы азапорфирина (*АП*) приводит к сдвигу баланса межмолекулярных взаимодействий (*АП*-вода) – (*АП-АП*) в сторону последних и формированию в ленгмюровских слоях, полученных из растворов в ароматических растворителях, при прочих равных условиях, стабильных *edge-on* *M*-монослоев (тетра-*трет*-бутилпорфиразин меди, *CuPaztBu4*) вместо *face-on* – с максимально открытой структурой *M*-агрегатов (*CuPctBu4*). Введение *трет*-бутильных групп приводит к ослаблению *АП-АП* взаимодействий и формированию в монослоях фталоцианина меди *edge-on* *M*-агрегатов с более открытой



структурой. Нитрогруппы (в *M*-монослоях *трет*-бутилзамещенных фталоцианинов меди) усиливают не только межмолекулярные взаимодействия *АП-вода*, но в еще большей степени, взаимодействия *АП-АП* (либо, в данной ситуации, компенсируют влияние *трет*-бутильных групп, создающих стерические затруднения для *face-to-face* взаимодействий).

Установлена иерархия азапорфиринового ансамбля в плавающем монослое, которая подтверждена параллельными исследованиями *M*-монослоя на нано- и на микроуровнях. Методом микроскопии под углом Брюстера показано, что размер формируемых на поверхности воды агрегатов *CuPaztBu4* высшего уровня (*L-M* агрегаты, рис.5) гораздо меньше (около 5 мкм), чем у *CuPctBu4* (около 300 мкм, рис.1а), что вызвано различием в межмолекулярных взаимодействиях внутри наноагрегатов.

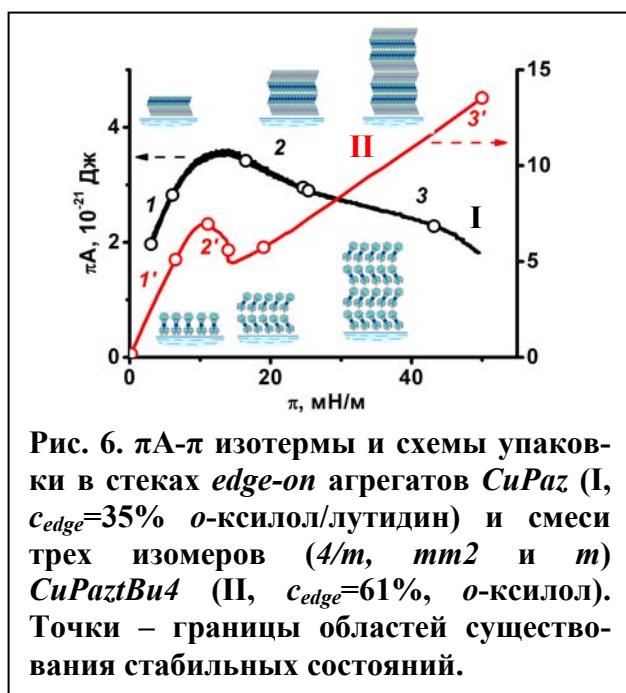
III.2. Роль растворителя в формировании наноструктур в плавающих слоях

Показано, что поведение макрогетероциклов на поверхности воды определяется комплексом взаимодействий в системе соединение-растворитель-вода. Для различных соединений смена растворителя (в частности, с бензола на хлористый метилен) по-разному влияет на структуру и свойства формируемого монослоя.

Например, в слоях соединения с развитой π -системой (*CuPctBu4*) ароматический растворитель усиливает межмолекулярные взаимодействия *АП-АП*, приводя либо к увеличению агрегационного числа ($n=73$ вместо 39) и жесткости *edge-on* монослоев (бензол вместо хлористого метилена), либо к формированию полислоев (*о*-ксилон). В то же время в слоях соединения с возмущенной π -системой

(*CuThptBu4*) взаимодействия с неароматическим растворителем (хлористый метилен) усиливают АП-АП взаимодействия, приводя к формированию *edge-on* вместо «жестких» *face-on* (бензол) монослоев.

III.3. Получение стабильных 3D-наноструктур

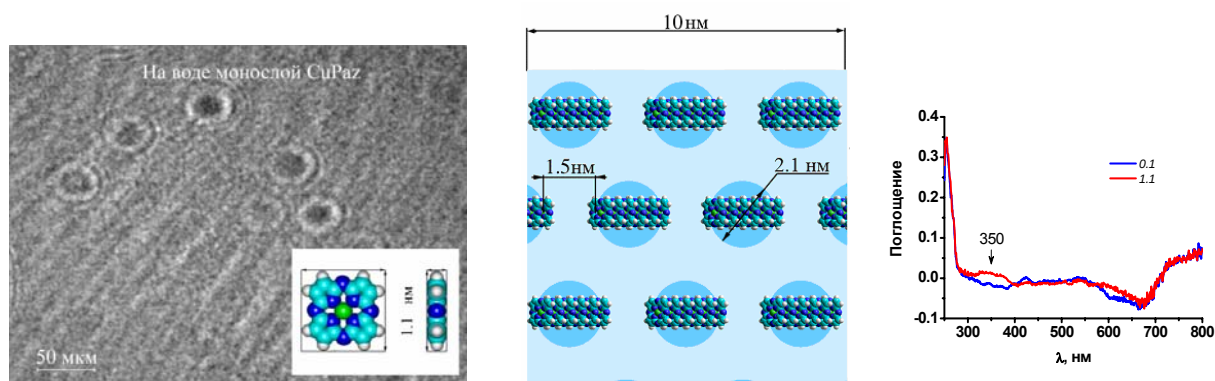


Метод количественного анализа изотерм применен для получения характеристик моно- и полислоевых стабильных состояний слоя незамещенного порфирина меди (*CuPaz*). При сжатии слоя зафиксированы направленные переходы монослой – бислой и бислой – тетрадой – октадой (при *edge-on* расположении молекул, рис.6-I). Показано, что в широком интервале исходных степеней покрытия поверхности (*c*) эта величина практически не влияет на ход изотерм – состояние *CuPaz* очень стабильно.

Основными структурными единицами ансамбля *CuPaz* в лэнгмюровских слоях являются бислоевые и тетрадные *V*-агрегаты (3D-наночастицы),

что и определяет стабильность слоя. Выдвинута гипотеза о возможности применения метода, разработанного для определения структуры плавающих монослоев, для описания стабильных плавающих *V*-полислоев порфиринов. В предлагаемой обобщенной физической модели плавающего наноструктурированного слоя последний рассматривается как реальный газ, структурными единицами которого могут быть как отдельные молекулы (подход Фольмера), так и 2- или 3D-наноструктуры (*M*- или *V*-агрегаты). Получено экспериментальное свидетельство применимости обобщенного метода к наноструктурированным полислоям порфирина меди. Для плавающих слоев *CuPaz* полислоевое состояние подтверждено методами оптической спектроскопии и микроскопии под углом Брюстера (рис.7), тогда как традиционный подход к анализу изотерм, примененный к *CuPaz*, оценивает данное состояние как монослоевое и, следовательно, неадекватно описывает реальную структуру.

а



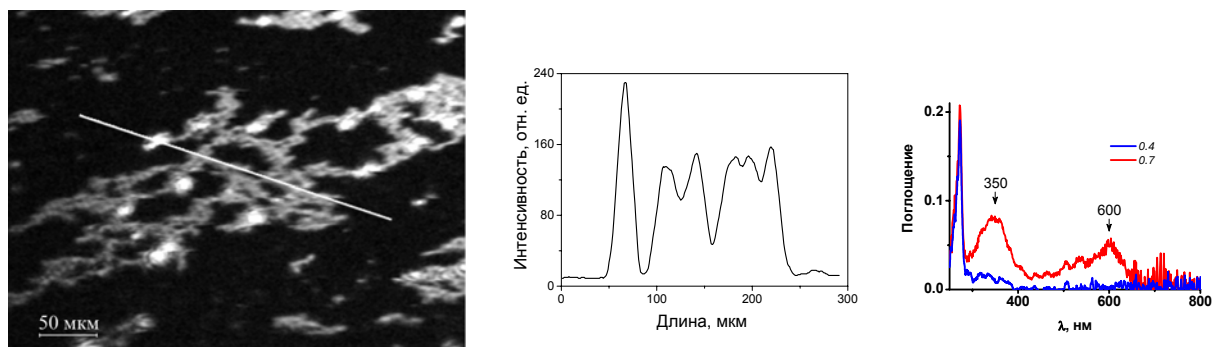


Рис. 7. Микроснимки (400х300 мкм), схема фрагмента M -монослоя (а), профиль (б) и UV-vis спектры (при различных π) плавающих (а) моно и (б) моно и бислоя $CuPaz$, $c_{face}=23\%$ (а) и 46% (б).

III.4. Безводные M_χ -агрегаты. Взаимодействия в полислоях

Показано, что формирование стабильного монослоя χ -формы (наклон молекул в стеках безводных M -агрегатов $\psi=90^\circ$) и проявление направленного перехода монослой-гексаслой – специфические особенности замещенного порфиразина меди ($CuPaztBu4$).

Стабильные полислои этого соединения более легко формируются при замене ароматического растворителя на неароматический: бислои – при меньшей исходной концентрации, тетра-слои – при меньшем давлении (хлористый метилен), гексаслой – (из гексана) при меньшей, чем тетра-слои, исходной концентрации. В плавающих слоях, полученных из раствора в гексане, формируются двумерные M -агрегаты более «открытой» структуры (*face-on*), по сравнению с наноагрегатами (*edge-on*), полученными из раствора в хлористом метиле ($\psi_{min}=50^\circ$) и ксилоле (χ -форма).

В слоях, формируемых из неароматического растворителя (гексан), присутствие симметричного изомера ($4/m$) в смеси трех изомеров $CuPaztBu4$ приводит к стабилизации монослойной структуры (сухие M -агрегаты χ -формы). Слои самого симметричного изомера (также как и смеси двух низкосимметричных изомеров $mm2$ и m) характеризуются сильными межмолекулярными взаимодействиями и более легким формированием стабильных V -полислоев.

Проведен сравнительный анализ структуры плавающих слоев незамещенного и тетра-*трет*-бутилзамещенного (смесь трех изомеров $4/m$, $mm2$ и m) порфиразинов меди и $CuPctBu4$. Показано, что специфичными особенностями порфиразинов меди, отличающими их от фталоцианинов, являются слабая зависимость от N_0 , формирование стабильных состояний с полислоями высокого порядка (рис.6-II) и явление направленного перехода монослой – бислой и бислой – тетра-слои – октаслой ($CuPaz$), монослой – бислой – тетра-слои и монослой-гексаслой ($CuPaztBu4$). Наличие *трет*-бутильных заместителей у порфиразина определяет ван-дер-ваальсовы взаимодействия между V -агрегатами в полислоях. Выдвинута гипотеза о том, что механизм межмолекулярных *edge-to-edge* взаимодействий между стеками (и *face-to-face* взаимодействий внутри стеков) в формируемых порфиразинами в плавающих слоях стабильных полислоевых состояниях определяет наклон участка на πA - π изотерме (положительный или отрицательный, рис.6).

III.5. Формирование мономолекулярных *M*-агрегатов

Показано, что изменяя протяженность π -системы (мономер – димер – тример) можно сформировать монослои с одной молекулой в *M*-агрегате (мономолекулярные монослои) азапорфирина меди.

Увеличение протяженности π -системы *трет*-бутилфталоцианина меди неоднозначно влияет на межмолекулярные взаимодействия в ленгмюровских слоях, определяющие их структуру и свойства. Переход от мономера к димеру благодаря наличию восьми *N* (мезо)-центров гидратации у димера при $c_{face} \leq 30\%$ приводит к превалированию взаимодействий *АП-вода* над *АП-АП*. Межмолекулярные *edge-to-edge* взаимодействия при *face-on* расположении молекул в слоях димера сильно ослаблены, а у тримера отсутствуют (в M_{face} -агрегатах только одна молекула). При $c_{face} \geq 45\%$ наличие более развитой π -системы и меньшего по сравнению с мономером дестабилизирующего влияния *трет*-бутильных групп и изомерного состава приводит к более сильным, чем у мономера, взаимодействиям *АП-АП*, что проявляется в формировании более плотных наноагрегатов (в частности, M_χ). Дальнейшее увеличение центров гидратации (при переходе от димера к тримеру г-образной конфигурации) уже не способно удерживать молекулы в *face-on* ориентации (даже при меньших *c*), что связано с общей π -системой и значительным усилением *АП-АП* взаимодействий.

Face-to-face взаимодействия в стеках M_{edge} -агрегатов (с углами наклона менее 90°), определенные по числу молекул в них, при переходе от мономера к димеру изменяются не аддитивно (ослабляются в 2-3 раза в расчете на звено). Аналогичные взаимодействия (при $\psi < 90^\circ$) при переходе от мономера к тримеру изменяются аддитивно (взаимодействия определяются π -системами отдельных звеньев), а при максимальном перекрытии макроциклов ($\psi = 90^\circ$) они усиливаются в 3-4 раза на звено, определяясь π -системой тримера.

III.6. Наноразмерные 2D-акваагрегаты

Определены условия формирования стабильных моно- би-, тетра- и гексаслоев фталоцианинов кобальта с различными боковыми заместителями. Получены мономолекулярные двумерные *face-on* акваагрегаты $CoPc(tBu, NO_2)_4$ с большим содержанием воды. Сжимаемость их очень высокая (до 230 м/Н). Максимальное количество включенной в *face-on* *M*-акваагрегаты воды составляет 89% от A_{mol} . Агрегационное число во всем диапазоне *face-on* монослоев постоянно и равно 1. Чем меньше воды внутри таких акваагрегатов, тем на больших расстояниях друг от друга они стабилизируются.

Некоторые соединения (в частности, $CoPc(tBu, NH_2)_4$) формируют исключительно *face-on* монослои. При $c_{face} > 18\%$ фиксируется рост давления уже до начала сжатия слоя. Вывод – уже при $c_{face} = 18\%$ воды между агрегатами второго уровня нет, большая часть воды поверхностного слоя находится в *M*-агрегатах, а небольшая часть между ними. Получить характерные для других азапорфиринов стеки в ленгмюровских слоях данного соединения (при малых давлениях) путем увеличения исходной поверхностной концентрации невозможно.

Показано, что причина полиморфизма в *edge-on* ленгмюровских слоях аза-

порфиринов состоит в присутствии боковых заместителей, определяющих существование нескольких минимумов энергии упаковок макрогетероциклических соединений. Замена боковых заместителей, также как и введение мезоатомов азота, ведет к изменению баланса межмолекулярных взаимодействий АП-АП/АП-вода в плавающих слоях порфиринов кобальта. Самые сильные АП-АП взаимодействия у $CoPctBu4$ (c_{face} до 3%). Нестабильность его *face-on* М-монослоя обусловлена наличием четырех *трет*-бутильных групп. Второй в ряду по нестабильности *face-on* М-монослоя $CoPc(tBuNO_2)4$ (c_{face} до 4%). Взаимно противоположное влияние амина- и феноксизаместителей ставит $CoPc(NH_2, OC_6H_5)4$ на третье (из пяти исследованных соединений) место (c_{face} до 9%). Второй по стабильности – незамещенный фталоцианин кобальта (c_{face} до 15%). Наиболее стабилен, благодаря сильному влиянию аминогрупп, *face-on* М-монослой $CoPc(tBu, NH_2)4$ (c_{face} до 18%). Таким образом, *трет*-бутильные группы (введенные в незамещенный фталоцианин) и феноксигруппы (введенные вместо *трет*-бутильных в аминозамещенный) приводят к усилению АП-АП взаимодействий в плавающих М-монослоях фталоцианинов кобальта. Однако феноксигруппы способствуют взаимодействиям АП-АП сильнее, чем *трет*-бутильные. Нитро- и аминогруппы (введенные в тетра-*трет*-бутилфталоцианин) приводят к усилению взаимодействий АП-вода в плавающих М-монослоях. Но аминогруппы влияют сильнее, чем нитрогруппы.

Таким образом, в Главе III показано что, варьируя условия формирования плавающего слоя (начальную и текущую поверхностные концентрации, используемый растворитель) и тем самым, регулируя баланс влияния различных факторов на межмолекулярные взаимодействия, можно получать слои с различной структурой наноагрегатов макрогетероциклических соединений – от *face-on* и *edge-on* (2D) до полислоевых (3D). Некоторые из исследованных азапорфиринов могут быть рекомендованы для решения специфических задач: в частности, нитро- и аминозамещенные, формирующие разреженные монослои с открытой, вплоть до *face-on*, структурой М-агрегатов – для получения тонкопленочных сенсорных и фотовольтаических (с контактом компонентов на молекулярном уровне) систем, а незамещенные и порфиразины – для получения жестких, не подверженных влиянию условий формирования, стабильных слоев.

ГЛАВА IV. УПРАВЛЯЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ АЗАПОРФИРИНОВ В 3D-НАНОСТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

В четвертой главе приводятся результаты исследования самоорганизации азапорфиринов в 3D-наноструктуры в пленках Ленгмюра-Блоджетт, способов управления этим процессом и иерархии азапорфириновых ансамблей. Процесс агрегации исследован на разных этапах: от формирования двумерных и трехмерных наноагрегатов в плавающих на поверхности воды слоях до нанокристаллизации в ЛБ-пленках.

IV.1. Первые супермолекулы порфиринов. Получение и рентгеновские исследования

Проведен анализ изменения структуры плавающих слоев порфиразина меди ($CuPaz$) при переносе их на твердую подложку. Исследована стабильность струк-

тур, сформированных в ЛБ-пленках. Определены условия формирования стабильных тетраслоевых (при *edge-on* расположении молекул) супермолекул *CuPaz*.

Установлено, что формирование двумерных (*M*-агрегатов), а затем трехмерных (*V*-агрегатов) происходит на поверхности воды, а процессы роста и упорядочения 3*D*-наноструктур – в твердых пленках, при этом процесс формирования супермолекул идет по схеме *M*-агрегаты – *V*-агрегаты – супермолекулы. Структурной единицей стабильного ансамбля *CuPaz* является 3*D*-наноагрегат с углом наклона молекул 72° ((-форма) – бислой в плавающем слое и тетраслоевой – в ЛБ-пленке (рис.8).

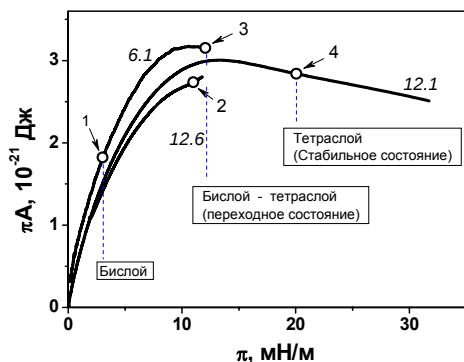
Получены супермолекулы порфиразина меди, сформированные путем самосборки, инициированной в плавающем слое и завершенной в ЛБ-пленке. Прямым методом (рентгеновского рассеяния) определен их размер в направлении, перпендикулярном подложке (4.2 нм). Эти стабильные 3*D*-наночастицы определенного размера были названы супермолекулами, поскольку даже при исследовании методом рассеяния рентгеновских лучей проявляют себя как единые структурные единицы. Наноразмеры *M*-агрегатов в плавающем слое, из которых формируются и *V*-агрегаты и супермолекулы (в процессе нанокристаллизации), определяют возможность формирования последних.

На рисунках: 8-1 – курсивом дана исходная поверхностная концентрация N_0 ($\times 10^7$ моль/м²), кружками обозначены точки переноса слоев; 8-2 – показаны две возможные структуры монослоевого стабильного состояния ($N_0=0.3$ мкмоль/м², а,б), бислой с водой и компактный бислой (в), тетраслоем (г), ψ – угол наклона молекул; 8-3 – дифрактограммы ЛБ-пленки *CuPaz*: 1-первоначальная, 2- через 1 час, курсивом показана периодичность структуры (нм), структура сформирована переносом (преимущественно) тетраслоев, состоящих из бислоев α -формы (период 2.1 нм); 8-4 – упаковки в ЛБ-пленках, монослоевые: χ -форма (а) и высоко упорядоченная β' - форма (б), 2-стековые наноагрегаты (стеки неэквивалентны, в), хорошо (получены перенесением в т.3) и плохо (получены перенесением в т.2) упорядоченные 4-стековые наноагрегаты α -формы (г), цифры показывают периодичность структуры (нм).

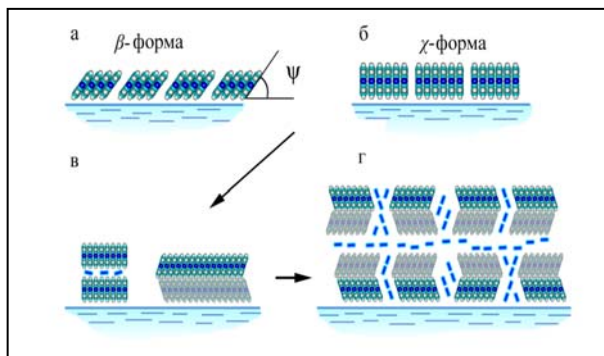
Изучены структурные перестройки в ЛБ-пленках *CuPaz*, что позволило установить соотношение структуры плавающего слоя и получаемых из них ЛБ-пленок, уточнить данные о структуре плавающих слоев и исследовать стабильность формируемых в них структур.

Показано, что бислойные 3*D*-наноструктуры, сформированные из переходного состояния на воде бислой-тетраслой, в ЛБ-пленке нестабильны – в течение часа перестраиваются в тетраслоевые той же формы. Тетраслоевые супермолекулы, полученные в ЛБ-пленках в результате перестройки с течением времени из других (моно- или бислойных) структур, стабильны. Часть формируемых в ЛБ-пленках структур стабильна, структура других практически определяется матрицей – супрамолекулярным окружением. Перестройке молекулярной структуры *CuPaz* в более упорядоченную или в супрамолекулярную (супермолекулы) способствует окружение 3*D*-наноструктур (бислойных или тетраслоевых).

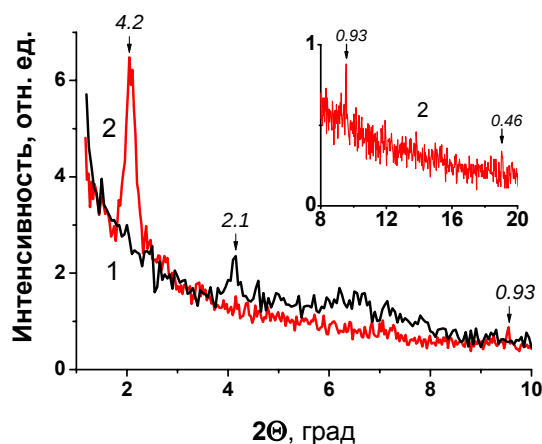
8-1



8-2



8-3



8-4

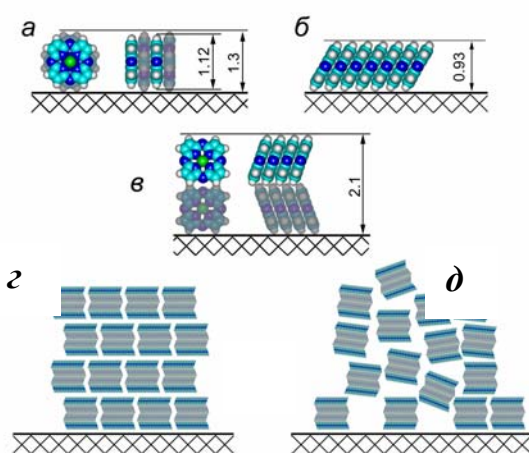


Рис.8. (8-1) π A- π изотермы слоев *CuPaz*, использованных для получения ЛБ-пленок; (8-2) структуры, сформированные в плавающих слоях *CuPaz*; (8-3) дифрактограммы ($\lambda=0.154$ нм) ЛБ-пленки *CuPaz*, полученной в точке 3 на рис. 8-1; (8-4) структуры, сформированные в ЛБ-пленках: а, б, в, г – перенос в т.3, д – в точке 2 (рис. 8-1).

IV.2. Два механизма формирования 3D ансамблей

Определены условия и получены наноструктурированные ЛБ-пленки тетра-*трет*-бутилпорфиразина меди (*CuPaztBu4*). Структура ЛБ-пленок исследована методом рентгеновского рассеяния (включая синхротронное излучение). Изучена стабильность и упорядоченность различных структурных форм. Показано, что структура ЛБ-пленок порфиразина зависит как от его изомерного состава, так и других факторов, таких как природа растворителя, давление, при котором осуществляется перенос, переноса, воздействие рентгеновского излучения.

Особенностью ЛБ-пленок смеси трех изомеров *CuPaztBu4* является сосуществование различных супрамолекулярных и молекулярных структур (рис.9). Основные структуры в ЛБ-пленках *CuPaztBu4* ($4/m$, $mm2$ и m) – три монослоевые (молекулярные), с углом наклона молекул в стеках 45° (β -форма), 70° (α - форма) и 90° (χ -форма) и две супрамолекулярные α -формы (при *edge-on* расположении молекул) – бислоевая и гексаслоевая (нестабильные). Из формируемых замещенным порфиразином 3D-наноструктур, гексаслоевые более стабильны (разрушаются че-

рез 3 дня, тогда как бислоевые – в течение 7 часов). Нестабильность обусловлена, влиянием *трет*-бутильных боковых заместителей в молекуле, присутствием несимметричных изомеров в смеси и, возможно, испарением воды.

Исследована упорядоченность структур в ЛБ-пленках. Для бислоевых 3D-наноструктур радиус корреляции составляет 17 нм (12 слоев или 6 бислоев), а для гексаслоевых – 35 нм (24 слоя или 4 гексаслоя).

Быстрое формирование молекулярной структуры в ЛБ-пленке происходит под действием мощного синхротронного излучения, а формирование более упорядоченных структур – при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Установлена причина увеличения в 2 раза проводимости ЛБ-пленок *CuPaztBu4*, полученных при различных давлениях переноса плавающих слоев (Динг с соавторами, *TSF*, 2001). Она состоит в том, что при $\pi=25$ мН/м в ЛБ-пленке формируются бислоевые и гексаслоевые 3D-наноструктуры,

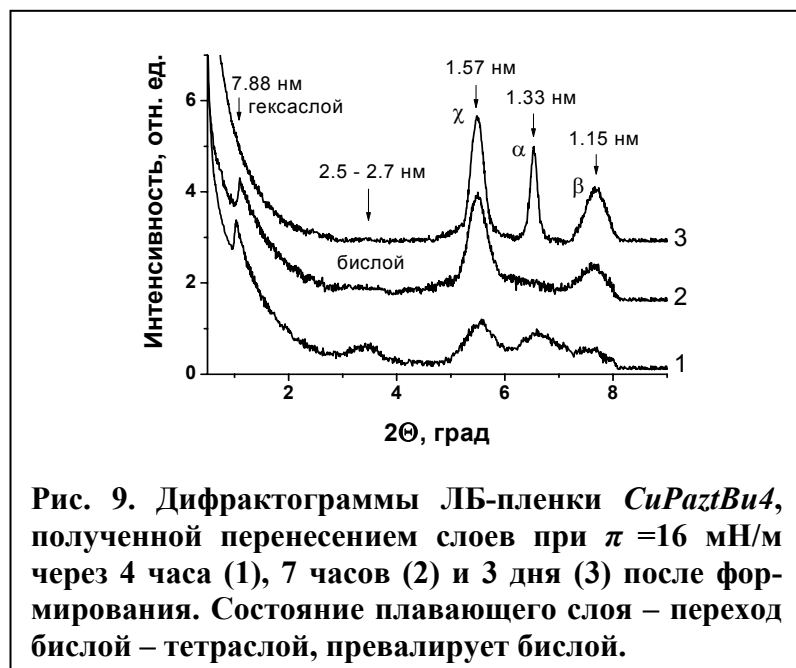


Рис. 9. Дифрактограммы ЛБ-пленки *CuPaztBu4*, полученной перенесением слоев при $\pi=16$ мН/м через 4 часа (1), 7 часов (2) и 3 дня (3) после формирования. Состояние плавающего слоя – переход бислой – тетраслой, превалирует бислой.

тогда как при $\pi=7$ мН/м – монослоевая структура.

Проведен сравнительный анализ 3D-наноструктур незамещенного и тетра-*трет*-бутилзамещенного порфиразинов меди. Показано, что введение боковых заместителей снижает стабильность 3D-наноструктур. Наноструктуры в ЛБ-пленках *CuPaztBu4* (так же как и *CuPaz*) формируются только в том случае, если в плавающем слое сформированы стабильные бислоевые структуры и начал формироваться тетраслой. Они не формируются ни последовательным переносом на подложку полученных на воде монослоев (*CuPaztBu4*), ни стабильных при малых давлениях на воде бислоев (*CuPaz*). За формирование 3D-наноструктур порфиразинов полностью отвечает взаимодействие их макрогетероциклов.

Показано, что возможны два механизма самоорганизации азапорфиринов в ансамбли, приводящие к получению пленок с различными свойствами – наноструктурированных или молекулярных. Структурная (функциональная) единица первых ансамблей – 3D-наночастица или супермолекула, вторых – молекула. Реализация той или иной структуры ансамбля зависит от структуры молекул и условий формирования – внешних факторов, влияющих на структуру двумерных и трехмерных наноагрегатов в плавающих слоях и твердых пленках.

IV.3. Получение 3D-наноструктур и импринта ленгмюровского слоя в матрице соли жирной кислоты. Определение размера 2D-наноагрегатов (по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния)

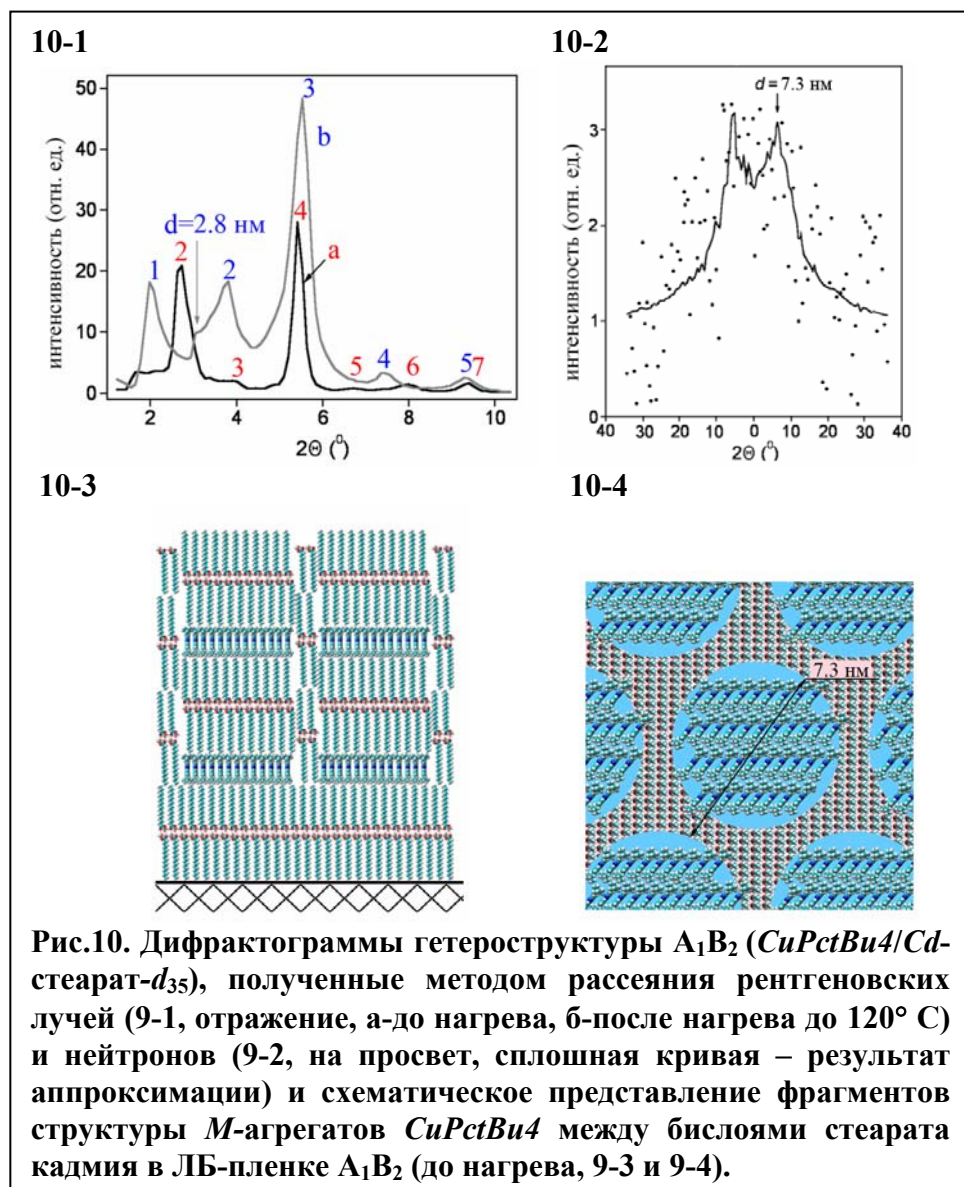
Получены и исследованы методом рентгеновского рассеяния с использова-

нием синхротронного излучения гетероструктуры (сверхрешетки) *CuPctBu4*/Cd-стеарат- d_{35} . Полученные данные свидетельствуют о формировании 3D-наноструктур *CuPctBu4*.

Показано, что *CuPctBu4* в исходной χ -форме, образовавшейся при переносе из монослоевого состояния, находясь в ЛБ-пленке в своем окружении, при нагреве до 120°C перестраивается в монослоевую α -форму, тогда как в наноразмерной матрице (капсуле, окруженной бислоем соли жирной кислоты) переходит в бислоевую β -форму (формируются 3D-наноструктуры, рис. 10-1) как следствие объединения слоев в результате плавления соли.

Подобные капсулы являются своего рода нанореакторами, в которых, в дан-

ном случае, происходит формирование 3D-наноструктур замещенного фталоцианина. Без нагрева в такой же матрице образуются бислоевая α' - и монослоевая o -формы. Ни бислоевые β - и α' -, ни монослоевая o -структура не формируются у этого соединения при кристаллизации в объеме, поскольку они возникают в результате объединения двумерных наноразмерных агрегатов. Таким образом, условием формирования подобных структур являются малые размеры агрегатов, из которых формируется данная структура, и определенная свобода для под-



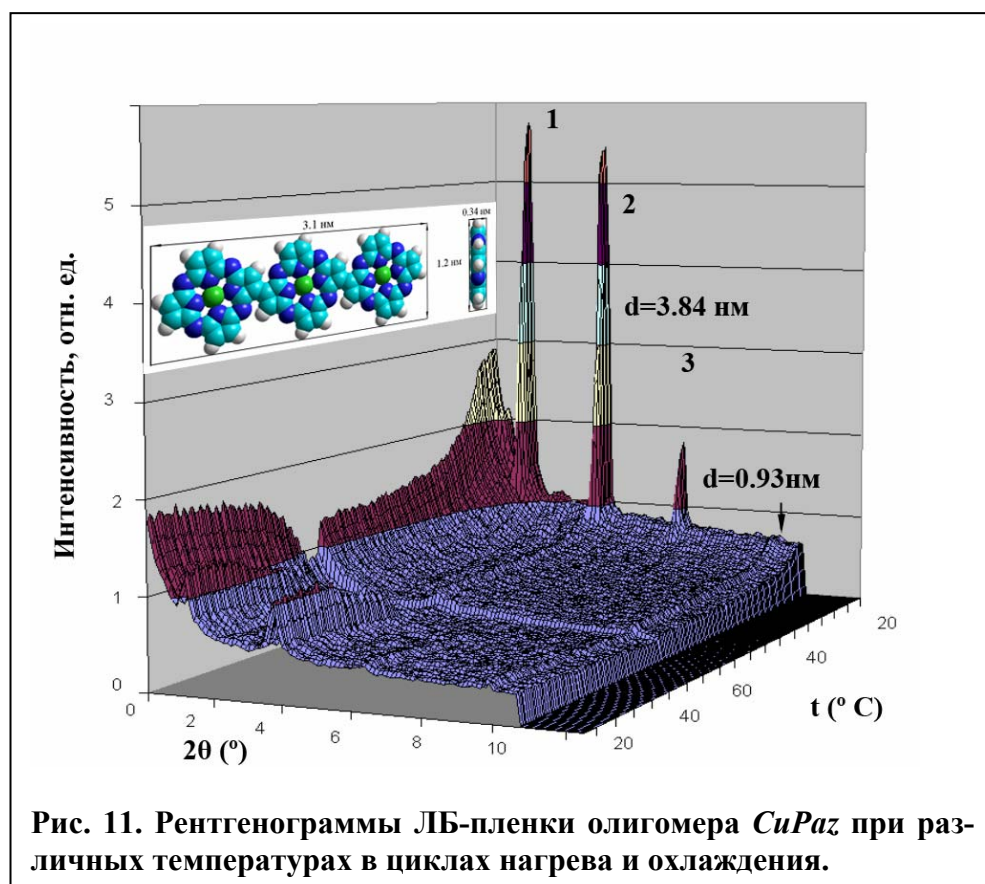
страивания «исходных элементов». То же самое, вероятно, происходит и при формировании наноагрегатов в плавающих слоях и, при определенных условиях, в ЛБ-пленках индивидуальных соединений.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована структура сверхрешетки *CuPctBu4*/Cd-стеарат- d_{35} A_1B_{2ct} типа (рис.10-2). Получен «импринт» (впечаток) наноструктурированного ленгмюровского M -монослоя фталоцианина в

гидрофобной матрице соли жирной кислоты (рис.10-3,10-4). Показано, что за-капсулированные в ЛБ-гетероструктуре двумерные *M*-агрегаты толщиной в одну молекулу полностью разориентированы в плоскости подложки. Получен изотроп-ный твердый раствор двумерных *M*-агрегатов фталоцианина в гидрофобной мат-рице соли жирной кислоты. Размер *M*-агрегатов *CuPctBu4* на поверхности воды 5-7 нм, а впечатанных в матрицу соли жирной кислоты (в направлении параллель-ном подложке) – 6-7 нм.

Полученный результат является экспериментальным доказательством не только самого факта наноструктурированности порфиринового ансамбля в ленгмюровском слое, но и адекватности метода, используемого для определения размера формируемых на поверхности воды двумерных наноагрегатов.

IV.4. Обратимый температурный переход в высокоориентированной су-пермолекулярной ЛБ-пленке. Исследования с использованием синхротронно-го рентгеновского излучения



Показано, что основная структура ЛБ-пленок олиго-мера порфиразина меди (*CuPaz*) – это слоевая упаковка тетраслоевых су-пермолекул. Между основными рефлек-сами зафиксирова-но 5 более слабых – рефлексy Киссига. Наличие таких ре-флексов, во-пер-вых, свидетел-ствует об очень вы-сокой упорядочен-ности супермоле-кул в пленке и, во-вторых, дает воз-можность оценить

толщину самой пленки – 23 нм. Оценка радиуса корреляции дает величину 24 нм. Таким образом, упорядоченность супермолекул распространяется на всю толщину пленки.

Исследованы структурные перестройки, происходящие в ЛБ-пленках в циклах нагрева и охлаждения (рис.11). Пленка, полученная в результате нагрева и охлаж-дения, значительно более однородна и упорядочена. Интенсивность рефлексy, соответствующих тетраслоевой упаковке, на порядок выше аналогичных, фикси-руемых до нагрева. Следовательно, в исходном состоянии значительная часть су-пермолекул не имеет упорядочения в направлении, перпендикулярном подложке.

Не исключено и присутствие молекул, которые изначально не вошли в состав супермолекул в плавающем слое или на твердой подложке, но формируют их при нанокристаллизации в ходе охлаждения, следующего за нагревом до 60°C.

При охлаждении из «изотропного» состояния ориентированные супермолекулы составляют большую, чем до нагрева, часть пленки. Повышение температуры (закачка энергии в систему) создает условия (свободу) для реализации не только межмолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование самих супермолекул, но и взаимодействий между ними и их ориентацию. В результате такого отжига в нескольких циклах нагрева и охлаждения формируется пленка, представляющая собой монокристалл, структурными единицами которого являются 3D-наночастицы (супермолекулы) олигомера *CuPaz*. Выше 30° С взаимодействия между супермолекулами начинает ослабевать, а при 54° С происходит плавление и формирование изотропного состояния (возможно, с разрушением самих супермолекул). Процесс полностью обратим (рис.11).

Показано, что структура ЛБ-пленок олигомера аналогична структуре ЛБ-пленки мономера *CuPaz* – слоевой упаковке тетраслоевых супермолекул, полученной в результате объединения бислоевых *V*-агрегатов (при переносе плавающего слоя в переходном состоянии бислой-тетраслой). В ЛБ-пленке мономера *CuPaz* также сосуществуют тетраслоевая и монослоевая структуры, причем если размеры тетраслоевых наноагрегатов близки (4.2 и 4.38 нм, упаковка мономера несколько более плотная), то структуры монослоевой упаковки совпадают (0.93 нм, $\psi = 58^\circ$). Наклон молекул мономера *CuPaz* (при *edge-on* расположении к поверхности) в стеках супермолекул составляет 72°, а олигомера 61°. Структура последнего более высоко упорядочена (наблюдается три порядка отражения, а не один, как у мономера). *Edge-to-edge* взаимодействия как между слоями в супермолекулах олигомера, состоящих из ковалентно связанных звеньев *CuPaz*, так и между супермолекулами сильнее аналогичных у мономера.

Полученные тонкие ЛБ-пленки олигомера порфирина меди с управляемой молекулярной ориентацией могут быть использованы, в частности, для создания надежных биосенсорных датчиков с управляемым взаимодействием с анализируемыми соединениями.

IV.5. Условия формирования стабильных 3D-наноструктур

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что основу структуры ЛБ-пленок тетра-(3-нитро-5-*трет*-бутил)-замещенного фталоцианина кобальта (*CoPc(tBu,NO₂)₄*) составляют тетра- и декаслоевые 3D-наноструктуры (β -форма, рис. 12а). Его аналог *CuPc(tBu,NO₂)₄* в зависимости от условий получения ЛБ-пленок образует различные 3D-наноструктуры: нестабильные (сформированные из плавающего слоя в состоянии монослой-бислой) и стабильное тетраслоевое (рис. 12б; на воде тетраслой), при этом первые слабо упорядочены (радиус корреляции около 10 нм) и разрушаются через 2-4 дня после получения пленок.

Стабильными являются тетраслоевые 3D-наноструктуры (β -форма; $d=5.2$ нм), их упорядоченность в пленках ($r=30$ нм) впятеро выше, чем у *CoPc(tBu,NO₂)₄*, и втрое выше, чем у формируемых при малых давлениях. Кроме того, они составляют большую часть (около 60-70%) всей структуры. Таким образом, взаимодей-

ствия, ответственные за формирование 3D-наноструктур в нитрозамещенном фталоцианине кобальта сильнее, чем в его аналоге с центральным атомом меди. Эти структуры превалируют в ЛБ-пленке $CoPc(tBu,NO_2)_4$ (более 90% вместо 60-70% у $CuPc(tBu,NO_2)_4$). Кроме того, они более высокого порядка, декаслоевые, тогда как у $CuPc(tBu,NO_2)_4$ только тетра-слоевые. Наиболее хорошо упорядочены тетра-слоевые супермолекулы (100% по составу) в ЛБ-пленке аминзамещенного фталоцианина кобальта ($CoPc(tBu,NH_2)_4$, рис.12в, два порядка отражения).

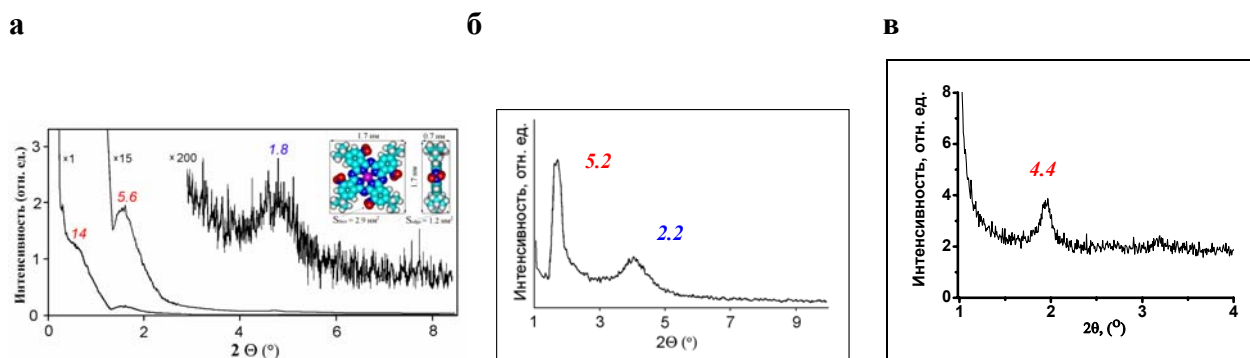


Рис.12. Дифрактограммы ЛБ-пленок, полученных касанием подложки плавающего слоя в состоянии монослой-полислой, превалирует последний (а) $CoPc(tBu, NO_2)_4$ (при $\pi=30$ мН/м, переход в бислой), (б) $CuPc(tBu,NO_2)_4$ (переход в тетра-слой,) и (в) $CoPc(tBu,NH_2)_4$ (при $\pi=10$ мН/м, переход в бислой). Наклонным шрифтом указаны значения периодов (в нм).

IV.6. Иерархия азапорфириновых ансамблей. Микро- и наноструктура плавающих слоев и ЛБ-пленок

Методами микроскопии под углом Брюстера, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии высокого разрешения изучена структура 2D и 3D ансамблей азапорфиринов с различной протяженностью π -системы, заместителями и центральным атомом металла.

Показано, что способность азапорфиринов формировать пленки различной структуры является результатом формирования в плавающем слое двумерных M - и трехмерных V -агрегатов, имеющих различную структуру и способность к взаимным переходам в процессе переноса слоев и времени старения пленки, и их упорядочения в микроагрегаты различного уровня.

Установлена иерархия азапорфириновых ансамблей. Основные структурные единицы монослоевого ансамбля на поверхности воды – двумерные M -агрегаты размером около 5 нм. Они объединяются в более крупные монослоевые микроагрегаты (L - M агрегаты), состоящие из M -агрегатов (наноагрегатов). Размер L - M агрегатов, формирующих сетевую текстуру (сильные *edge-to-edge* взаимодействия, порфиразины) либо 3-5 мкм, либо 100-300 мкм (однородные и протяженные агрегаты с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, замещенный фталоцианин меди).

В плавающих полислоях фталоцианин меди стабильного полислоевого состояния не формирует. У незамещенного порфиразина основные структуры – это бислоевые V_{bi} - и тетра-слоевые V_{tetra} -агрегаты (стабильные), у замещенного – V_{bi} - (нестабильные) и V_{tetra} - и V_{hexa} -агрегаты с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между бислоями.

В перенесенных ЛБ-пленках тетра-*трет*-бутилфталоцианин меди формирует молекулярный кристалл. При определенных условиях в ансамблях тетра-3-амино-5-*трет*-бутил- и тетра-3-нитро-5-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов кобальта можно получить 3D-наноструктуры, стабильные тетраслоевые у первого (и его медного аналога) и различного размера у второго. Основные единицы ансамблей порфиразинов – 3D-наноструктуры: у незамещенного бислоевые (нестабильные) и тетраслоевые (стабильные и хорошо упорядоченные, супермолекулы), а у замещенного бислоевые и гексаслоевые (нестабильные и слабо упорядоченные).

В плавающих полислоях и в ЛБ-пленках ансамбли азапорфиринов состоят из *V*-агрегатов размером около 5 нм вдоль поверхности, объединенных по 10-20 агрегатов по диаметру в агрегаты второго (50-200 нм) и третьего (0.2-5 мкм) уровней – *L-V* агрегаты. В ЛБ-пленках порфиразина супермолекулы (наноструктуры первого уровня) в агрегатах высших уровней хорошо упорядочены (радиус корреляции 40-60 нм). Основа различия формируемых ансамблей (как в плавающих слоях, так и в ЛБ-пленках) на микроуровне – различная структура наноагрегатов этих соединений. Последняя определяется различными межмолекулярными взаимодействиями, приводящими, в частности, у порфиразина к формированию супермолекул.

Показано, что перенесение плавающих *face-on* монослоев $CoPc(tBu, NH_2)_4$ позволяет сформировать на твердой поверхности тонкую однородную на микроуровне (агрегаты 3 мкм) пленку. Переносом небольшого количества (до 15) плавающих *edge-on* монослоев можно получить тонкую и стабильную пленку азапорфирина. Установлено, что со временем (0.5 – 7 месяцев) в толстых ЛБ-пленках (полученных перенесением 90 монослоев) однородность нарушается, формируются микрокристаллиты размером 5-10 мкм, тогда как микроструктура тонких пленок (15 монослоев) остается неизменной. При исследовании морфологии ЛБ-пленки $CoPc(tBu, NH_2)_4$ методом оптической микроскопии показано, что растворитель (хлороформ) не только входит в состав двумерных *face-on* наноагрегатов, но и частично остается в ЛБ-пленке, полученной перенесением из этого состояния.

Таким образом, причина проблем получения тонких пленок, как гомомолекулярных, так и гетеромолекулярных (гетероструктуры и композиты), с ожидаемыми свойствами (перенос заряда, передача энергии, проводимость и т.п.) на основе органических соединений с развитой π -системой – наноструктурированность ансамбля как в ленгмюровском слое, так и в ЛБ-пленках.

С построением модели такого слоя и развитием метода количественного анализа изотерм технология Ленгмюра-Блоджетт становится инструментом для исследования и формирования наноструктур (включая супермолекулы) в плавающих слоях и твердых пленках. Она позволяет решать не только задачи молекулярной архитектуры (как сформулировано в классическом и широко цитируемом обзоре Л. М. Блинова), но и фундаментальные проблемы наноконструирования, создавать органические наноматериалы, осуществляя самосборку наноструктур и их ансамблей «снизу вверх», то есть заниматься архитектурой наноструктур.

Основная проблема создания наноматериалов с новыми свойствами на основе азапорфиринов состоит уже не в том, чтобы получить наноструктуры, а в том чтобы, учитывая конкретную задачу сформировать их, во-первых, нужной размерности и размера, во-вторых, упорядоченными тем или иным способом или разупоря-

доченными и, в-третьих, объединенными (например, введением связывающего компонента) либо разъединенными (капсулирование). Такой подход позволяет решать проблемы одного из самых приоритетных направлений в мировой нанотехнологической практике, имеющего исключительно важное значение для инновационных отраслей экономики – наноархитектоники материалов. Он значительно расширяет структурные возможности современной органики и наши представления об основах мироздания.

ВЫВОДЫ

С помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт реализована управляемая самосборка 2D- и 3D-наноструктур азапорфиринов в плавающих слоях и ЛБ-пленках. Теоретически описано и экспериментально продемонстрировано существование наноструктур в формируемых ансамблях.

1. Построена модель наноструктурированного ленгмюровского слоя. Модель дает математическое описание физической системы – плавающего монослоя, его формирования и поведения в изменяющихся условиях. Физическая основа предлагаемой модели – представление монослоя как двумерного газа взаимодействующих между собой кинетических единиц, которыми могут быть как отдельные молекулы, так и их *M*-агрегаты. Параметры модели – количественные характеристики структуры и свойств монослоя. Разработан метод количественного анализа изотерм. Модель *M*-монослоя исследована в изменяющихся условиях (изменяемый параметр – исходная поверхностная концентрация). Введены характеристики структуры и свойств *M*-монослоя и способы их представления. Разработаны основы для создания базы знаний по *M*-монослоям соединений.

2. Построена первая диаграмма состояния и составлен паспорт плавающих слоев (для тетра-*трет*-бутилфталоцианина меди), содержащие границы областей формирования и характеристики слоев различной структуры. Установлены количественные взаимосвязи характеристик *M*-монослоев с условиями их формирования. Построены первые *M*-изотермы – зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на *M*-агрегат в области формирования монослоя, и *M*-диаграммы состояния слоя.

3. Показано, что для большинства из исследованных азапорфиринов, варьируя условия формирования (начальную и текущую поверхностную концентрацию) и тем самым регулируя баланс влияния различных факторов на межмолекулярные взаимодействия, можно получать плавающие наноструктурированные слои с различной структурой агрегатов – от *face-on* и *edge-on* до полислоевых. Поведение макрогетероциклов на поверхности воды определяется комплексом взаимодействий: соединение-растворитель-вода. Варьируя молекулярную структуру (протяженность π -системы, боковые заместители) азапорфирина и природу растворителя можно получать стабильные плавающие слои с безводными, мономолекулярными или содержащими значительное количество воды *M*-агрегатами а также бислоевые, тетраслоевые и гексаслоевые *V*-агрегаты. Предложена обобщенная физическая модель плавающего наноструктурированного слоя, в которой слой рассматривается как реальный газ, структурными единицами которого могут быть как от-

дельные молекулы, так и 2D- или 3D-наноагрегаты (M- или V-агрегаты), формируемые либо при нанесении раствора на поверхность воды, либо в процессе сжатия слоя.

4. Установлены способы управления процессом самоорганизации азапорфиринов в наноструктуры в ЛБ-пленках, исследования которых проведены методами рентгеновского и нейтронного рассеяния, микроскопии под углом Брюстера, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии высокого разрешения. Путем самосборки, инициированной в плавающем слое и завершенной в ЛБ-пленке, получены первые супермолекулы порфиринов (порфиразин меди) – стабильные 3D-наноструктуры одинакового размера которые при исследовании методом рассеяния рентгеновских лучей проявляют себя как единое целое. Показано, что возможны два механизма самоорганизации азапорфиринов в ансамбли, приводящие к получению наноструктурированных или молекулярных пленок (с различными свойствами). Установлено влияние природы металла, заместителей и состояния плавающего слоя на размер и стабильность 3D-наноструктур.

5. Получены 3D-наноструктуры и импринт (впечаток) или изотропный твердый раствор ленгмюровского слоя замещенного фталоцианина меди в матрице соли жирной кислоты, определен размер двумерных M-агрегатов. Сформирована ориентированная супермолекулярная ЛБ-пленка олигомера порфиразина меди (супермолекулярный монокристалл) с управляемой ориентацией, в которой зафиксирован обратимый температурный переход. Установлена иерархия азапорфириновых ансамблей в плавающих слоях и ЛБ-пленках.

Автор выражает искреннюю признательность Оскару Иосифовичу Койфману за интерес к работе, поддержку и ценные консультации, Виктору Васильевичу Ерохину, физикам ИвГУ разных лет и лаборатории малоуглового рассеяния ИК РАН за творческое обсуждение результатов, всем соавторам публикаций, а также организациям и коллегам, оказавшим помощь при выполнении работы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. L.A. Valkova The influence of molecular structure and π -system extent on nano- and microstructure of Langmuir layers of copper azaporphyrins /L.A. Valkova, V.V. Erokhin, A.S. Glibin, O. I. Koifman // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2011. 15. 1044-1051.
2. L.A. Valkova Influence of the solvent nature on the structure of two-dimensional nanoaggregates in Langmuir layers of copper tetra-*tert*-butyltetra benzo-triazaporphyrine /L.A. Valkova, A. S. Glibin, O.I. Koifman // *Macroheterocycles* 2011. V.4. N3. P. 222-226.
3. Valkova L. Nanoaggregates in azaporphyrins floating layers/Valkova L., Zyablov S., Erokhin V., Koifman O. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2010. 14. 513–522.
4. Valkova L.A. Nanoaggregates of Copper Porphyrine in Floating Layers and Langmuir-Schaefer Films /Valkova L.A., Valli L, Casilli S, Borovkov N.Yu, Sibrina G.V, Glibin A.S., Koifman O.I, Pisani M. and Rustichelli F. // *Langmuir* 2008. V. 24. No 9. P. 4857-4864.

5. Л.А. Валькова Количественный анализ изотерм сжатия ленгмюровских слоев фуллерена C_{60} /Л.А.Валькова, А.С.Глибин, L.Valli // *Коллоидный журнал* 2008. т. 70. № 1. С. 11 – 16 (Valkova L.A. Quantitative Analysis of Compression Isotherms of Fullerene C_{60} Langmuir Layers /Valkova L.A., Glibin A.S., Valli L. // *Colloid Journal* 2008. 70. 6-11).
6. N.Yu. Borovkov Fullerene–Naphthalene Interaction on the Water Surface and in the Binary Film /N.Yu. Borovkov, L.A. Valkova, M. V. Ol'khovich, A.S. Glibin, O.I. Koifman, A.G. Zakharov // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2007. 15. 467–484.
7. L.Valkova Fullerenes: Prospects Of Medical Application And Aggregation Behavior /L.Valkova, A. Glibin, O. Gromova, N. Borovkov, O. Koifman, R. Shilyaev, F. Rustichelli // *Proceedings of the International School on Advanced Material Science and Technology*, 2005 – Jesi – Ancona (Italy) 2006. P.16-35.
8. Victor Erokhin X-ray study of structural reorganization in phthalocyanine containing Langmuir–Blodgett heterostructures /Victor Erokhin, Sandro Carrara, Cristina Paternolli, Larisa Valkova, Sigrid Bernstorff, Claudio Nicolini // *Applied Surface Science* 245 (2005) 369–375.
9. С.В. Зяблов Компьютерное моделирование ленгмюровских слоев: исследование роли воды во взаимодействии молекул фуллерена C_{60} /С.В. Зяблов, А.С. Глибин, Л.А. Валькова // *Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: ИВГУ-2005*, Иваново: Изд. ИВГУ, 2005. С.13-15.
10. L. Valkova Sorption of amines by the Langmuir-Blodgett films of soluble cobalt phthalocyanines: evidence for the supramolecular mechanisms /L. Valkova, N. Borovkov, O. Koifman, A. Kutevov, T. Berzina, M. Fontana, R. Rella, L.Valli // *Biosensors and Bioelectronics* 2004. V, 20, PP. 1177-1184.
11. Valkova L. Organic nanomaterials for sensor devices. Part 2. Azaporphyrin films as biomimetic sensor materials /Valkova L., Borovkov N., Rustichelli F. // *Proceedings of the International School on Advanced Material Science and Technology* 2002 – Jesi – Ancona (Italy). 2004. P. 229 – 241.
12. Valkova L. Crown - ether nanomaterials for sensing of organic molecules /Valkova L., Borovkov N., Koifman O., Rustichelli F.// *Proc. Intern. School on Advanced Material Science and Technology, Course V: Smarts Materials and Nanotechnologies* 2003 – Ancona (Italy). 2004. P. 69-93.
13. Valkova L. Organic nanomaterials for sensor application. Fullerene composites /Valkova L., Borovkov N., Koifman O., Rustichelli F. // *Proc. Intern. School on Advanced Material Science and Technology, Course V: Smarts Materials and Nanotechnologies* 2003 – Ancona (Italy). 2004. P. 94-118.
14. Филимонов А.В. Применение нейронных сетей для анализа состояния тонких пленок органических соединений на поверхности воды /Филимонов А.В., Ососков Г.А., Л.А.Валькова // <http://arxiv.org/abs/physics/0401038> physics/ 0401038. 2004.
15. Л.А. Валькова Разработка подхода к созданию модели поведения фуллерена C_{60} на границе раздела фаз вода – воздух /Л.А. Валькова, А.С. Глибин, Т.А. Чернышова, С.В. Зяблов // *Научно-исследовательская деятельность в клас-*

сическом университете. Иваново. Изд. ИВГУ 2004. С. 11-12.

16. Valkova L. Organic nanomaterials for sensor devices. Part 1. Application of supramolecular materials to solve specific sensor problems /Valkova L., Borovkov N., Rustichelli F. // *Proceedings of the International School on Advanced Material Science and Technology*, 2002 – Jesi – Ancona (Italy). 2004. P. 215 – 228.
17. Valkova A. Small-angle X-ray scattering and neutron reflectivity studies of Langmuir–Blodgett films of copper tetra-*tert*-butyl-azaporphyrines /Valkova, A. Menelle, N. Borovkov, V. Erokhin, M. Pisani, F. Ciuchi, F. Carsughi, F. Spinozzi, M. Pergolini, R. Padke, S. Bernstorff and F. Rustichelli // *Journal of Applied Crystallography* 2003. V.36. PP. 758-762.
18. Valkova L. Some features of the molecular assembly of copper porphyrazines /Valkova, L., Borovkov, N., Kopranenkov, V., Pisani, M., Bossi, M. & Rustichelli, F. // *Materials Science and Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems* 2002. V.22. P.167-170.
19. L. Valkova Influence of Molecular and Supramolecular Factors on Sensor Properties of Langmuir-Blodgett Films of *tert*-Butyl-Substituted Copper Azaporphyrines towards Hydrocarbons /L. Valkova, N. Borovkov, E. Maccioni, M. Pisani, F. Rustichelli, V. Erokhin, C. Patternolli, and C. Nicolini // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2002. V.198 – 200. P. 891 – 896.
20. Л.А.Валькова Получение мономолекулярного слоя фуллерена C₆₀ на водной поверхности /Л.А.Валькова, А.С. Глибин, Н. Ю. Боровков, Л.С. Шабышев // *Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология, практика*. Иваново: Изд. ИВГУ 2002. С.210-211.
21. Valkova L. Structure of Monolayers of Copper Tetra-(3-nitro-5-*tert*-butyl)-Phthalocyanine at the Air-Water Interface /Valkova L., Borovkov N., Pisani M. and Rustichelli F. // *Langmuir* 2001. 7(12). 3639–3642.
22. Valkova L. Three-dimensional structure of the copper porphyrazine layers at the air-water interface /Valkova L., Borovkov N., Pisani M., Rustichelli F. // *Thin Solid Films* 2001. V.401 (1-2), P.267-272.
23. H. Ding Physical insight into the gas-sensing properties of copper tetra-*tert*-butyl-5,10, 15,20-tetraazaporphyrin Langmuir-Blodgett Films /H. Ding, V. Erokhin, M. Kumar Ram, S. Paddeu, L. Valkova, C. Nicolini A // *Thin Solid Films* 2000. V.379. P. 279-286.
24. Л.А.Валькова Электронографические и рефлектометрические исследования структуры ЛБ-пленок гексаалкокситрифениленов /Л.А.Валькова, В.В. Клечковская, Л.Г. Янусова, Г.И. Ивакин, К.Л. Сорокина, Л.А. Фейгин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2000. № 9. С.82- 86.
25. L.A. Valkova Supramolecular Assembly Formation in Monolayers of *tert*-Butyl Substituted Copper Phthalocyanine and Tetrabenztriazaporphine /L.A. Valkova, L.S. Shabyshev, N.Yu. Borovkov, L.A. Feigin, F. Rustichelli // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 1999. Vol. 35(1/2). P.243-249.
26. Л.А.Валькова Исследование ленгмюровских пленок каприната меди методами рентгеновского рассеяния и электронографии /Л.А.Валькова, В.В. Клечковская, К.Л.Сорокина, Л.Г.Янусова // *Известия высших учебных заве-*

дений. *Материалы электронной техники* 1999. N4. С.70-74.

27. Валькова Л.А. Формирование монослоев *трет*-бутил-замещенного фталоцианина меди /Валькова Л.А., Шабышев Л.С., Боровков Н.Ю., Вальков А.С. // *Материалы IX Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике"* (1998.г. Плес) Иваново, ИвГУ. С.28-34.
28. Валькова Л.А. Получение и рентгеновское исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт жидкокристаллического 4,5'бис(4-децилокси-бензоилоксибензиден-амино)-дibenзо-18-краун-6 /Валькова Л.А., Шабышев Л.С., Фейгин Л.А., Аكوпова О.Б.// *Известия РАН. Серия физическая* 1997. 61. № 3. СС. 631 – 636.
29. Valkova L. A. Monolayer Study of Monensin and Lasalocid in the Gas State /Valkova L. A., Betrencourt C., Hochapfel A., Myagkov I.V., Feigin L.A. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1996. V.287. P.269–273.
30. Valkova L. A. Formation and X-ray investigation of Langmuir-Blodgett films of liquid crystal substituted crown ethers /Valkova L. A., Shabyshev L. S., Feigin, L. A., Akopova, O. B. // *Molecular Materials* 1996. V.6. P.291-298.
31. Валькова Л.А. Получение и рентгеновское малоугловое исследование ленгмюровских пленок дискогенов тетра-алканоилоксигидрохинонов, карбоксилатов меди и гексаалкокситрифениленов: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. М. 1993. 16 с.
32. Valkova L.A. Investigation of the temperature phase transition in Langmuir-Blodgett films of discotics /Valkova L.A., Erokhin V., Feigin L.A. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1992. V.215 P.363-368.
33. Валькова Л.А. Исследование структуры и фазового перехода ТК-ЖК в ленгмюровских пленках дискогенов /Валькова Л.А., Львов Ю.М. Фейгин Л.А. // *Биологические мембраны* 1991. Т.6. С.656-661.
34. Валькова Л.А. Мембранотропные свойства блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена /Валькова Л.А., Топчиева И.Н., Осипова С.В., Банацкая М.И. // *Доклады Академии наук* 1989. т.308. N4. С.910-913.
35. Минеев Л.И. Исследование структуры некоторых смектических А, В и Е фаз /Минеев Л.И., Валькова Л.А., Шабышев Л.С., Чистяков И.Г.// *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 1981.Т.80.N5. С.1963-1968.