

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОНО- И МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Парибок И.В., Парфенова М.С., Жавнерко Г.К., Агабеков В.Е.

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси
220141, Староборисовский тракт 36, Минск, Беларусь

Со времени появления в конце 80-х годов методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) стало возможным получать информацию о морфологии, структуре и строении поверхности мягких пленок, в том числе таких высокоорганизованных, как пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Ленгмюровская пленка может быть определена как упорядоченный нерастворимый мономолекулярный слой, сформированный на границе фаз жидкость - газ. Пленкообразующее вещество должно быть амфифильным, т.е. состоять из компактной полярной головки (гидрофильной) и гидрофобного фрагмента (длинного алкильного радикала). Если же ленгмюровские пленки переносить на твердую подложку, то получится твердая мономолекулярная или мультимолекулярная пленка, называемая пленкой Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [1].

Отметим, что технология ЛБ позволяет достаточно просто изменять свойства поверхности и формировать качественные пленочные покрытия за счет точного контроля толщины пленки в процессе выделения (количества наносимых слоев), однородности покрытия, низкой шероховатости и высокой адгезии пленки к поверхности. Свойства пленок также можно легко варьировать, изменяя структуру полярной головки амфифильной молекулы, состав монослоя, а также варьируя условия выделения – состав субфазы и поверхностное давление. Это объясняет интерес к потенциальному использованию моно- и мультислойных пленок ЛБ в высокотехнологичных отраслях: микро- и наноэлектронике, оптоэлектронике, при разработке сенсоров и биосенсоров, био- и ультрафильтрационных мембран, создании нелинейнооптических материалов и оптических элементов (волноводы, люминесцентные устройства) с заданными свойствами, и т.д. [2].

Перенос ленгмюровской пленки на твердую подложку можно осуществить несколькими методами. Самым распространенным из них является «вертикальный» метод [1]. Однако, при его использовании довольно сложно отличить процессы реорганизации монослоя на твердой поверхности от процессов, обусловленных особенностями процедуры выделения. Действительно, даже усовершенствованный «вертикальный» метод часто осложняется разориентацией молекул, агрегацией вещества в мениске жидкости и блокированием выделения пленки некоторыми ионами [3]. Поэтому мы использовали «горизонтальный» метод выделения ЛБ-пленок [3]. Рис. 1 наглядно демонстрирует его преимущества перед вертикальным.

Обычно морфология изначально гомогенных пленок подвергается существенным изменениям в процессе хранения [4,5]. На рис. 2 приведены АСМ-изображения таких реорганизованных структур. Неконтролируемая реорганизация ЛБ-пленок, выделенных на твердую поверхность, остается одним из главных препятствий для их применения.

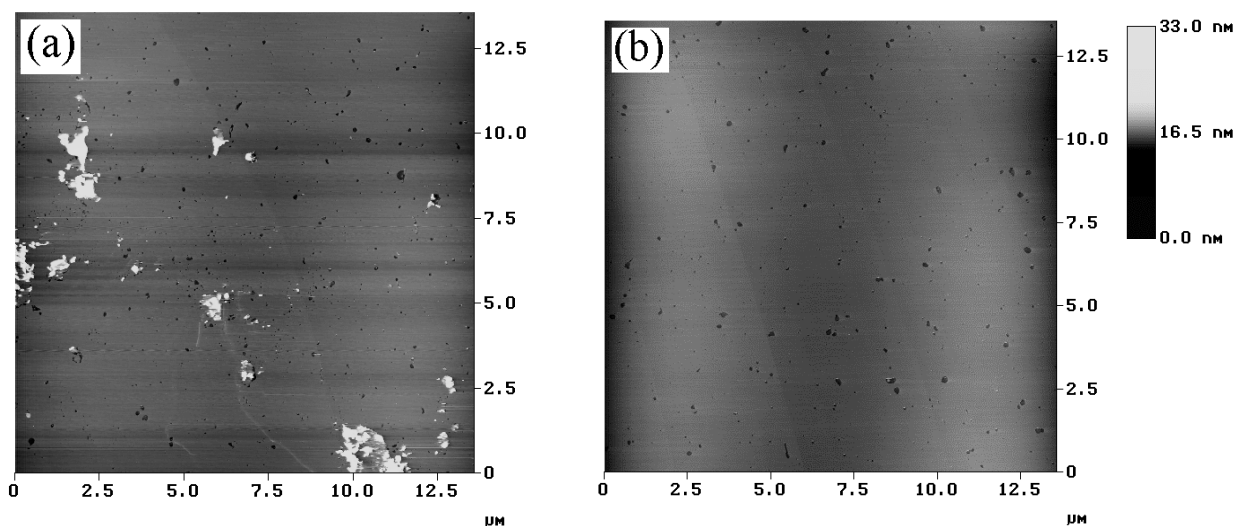


Рис.1 АСМ-изображение монослоя бегеновой кислоты, перенесенного на слюду с поверхности 0,5 мМ раствора CdCl_2 : (а) вертикальным методом, (б) методом горизонтального осаждения

Начальные стадии реорганизации включают образование микрокристаллитов из близлежащих молекул (рис. 3). Перераспределение молекул приводит к появлению пустот вокруг каждого кристаллита. Анализ профиля поверхности через такой участок показывает, что высота кристаллита примерно в три раза превышает толщину монослоя. Это свидетельствует о том, что кристаллы состоят из трех мономолекулярных слоев.

АСМ-изображения монослоев были получены на Nanoscope IIIa (Digital Instruments, USA), оборудованном D-сканером в контактном режиме на воздухе. Установлено, что для получения воспроизводимого молекулярного разрешения желательно использовать 100-мкм кантилевер с константой упругости 0,3 Н/м (Nanoprobe, Digital Instruments, USA) и задавать частоту строчной развертки ~ 60 Hz. Это позволяет минимизировать разрушающее влияние зонда на образец.

Для исключения искажающего влияния температурного дрейфа параметры молекулярной упаковки определяли на основе усреднения значительного числа изображений, полученных при разных, произвольно выбираемых, направлениях сканирования. Усреднение параметров элементарной ячейки по результатам измерения нескольких АСМ-изображений позволило свести ошибку, вносимую температурным

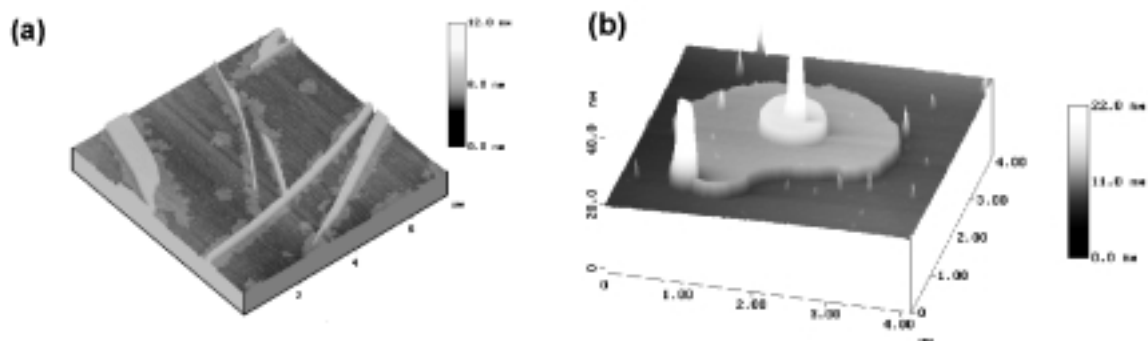


Рис. 2. АСМ-изображения реорганизованных монослоев (а) п-нитроаминостеарата при хранении в течение 3-х месяцев, (б) холестерина при хранении в течение 1-го месяца

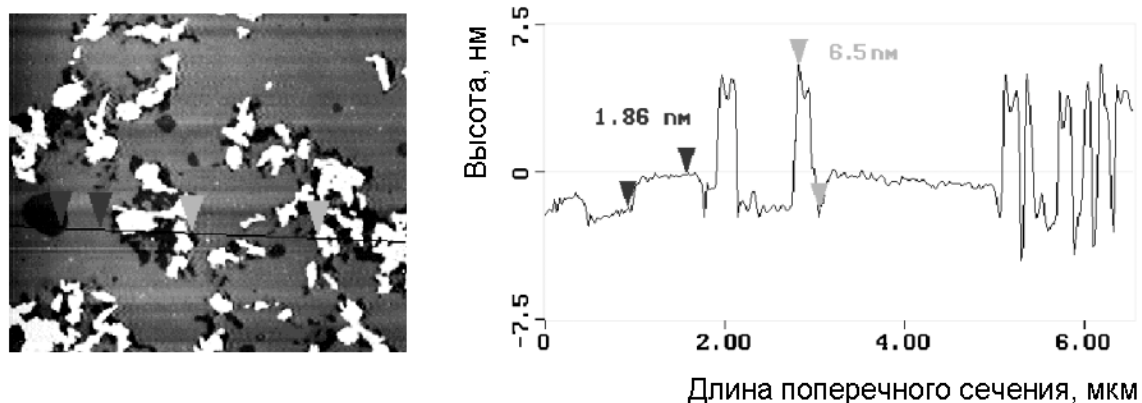


Рис. 3. АСМ-изображение начальной стадии кристаллизации мономолекулярной пленки из N,N' -диоктадецилпропандиамида, сформированной методом горизонтального осаждения на слюде при поверхностном давлении 30 мН/м.

дрейфом, к ошибке среднего арифметического. Следование этой процедуре дало возможность достигнуть погрешности в определении искомых параметров на уровне 3-5%.

Молекулярное разрешение для N,N' -диоктадецилпропандиамида было получено на поверхности его реорганизованной трехслойной структуры (рис. 4). Анализ Фурье этого изображения показал, что:

- на поверхности реорганизованных кристаллических структур молекулы упакованы в высокосимметричную гексагональную решетку;
- вычисленная площадь, приходящаяся на структурный элемент гексагональной решетки ($\sim 0,195 \text{ nm}^2$), очень близка площади поперечного сечения углеводородного хвоста молекулы.

Измеренные кристаллографические параметры элементарной шестиугольной ячейки практически идентичны параметрам трансляции единичной ячейки упаковки углеводородных цепей в «газокристаллическом состоянии» модели Китайгородского [6]. Это позволило соотнести полученные изображения именно с упаковкой углеводородных хвостов молекул. Следовательно, полярные фрагменты, по-видимому,

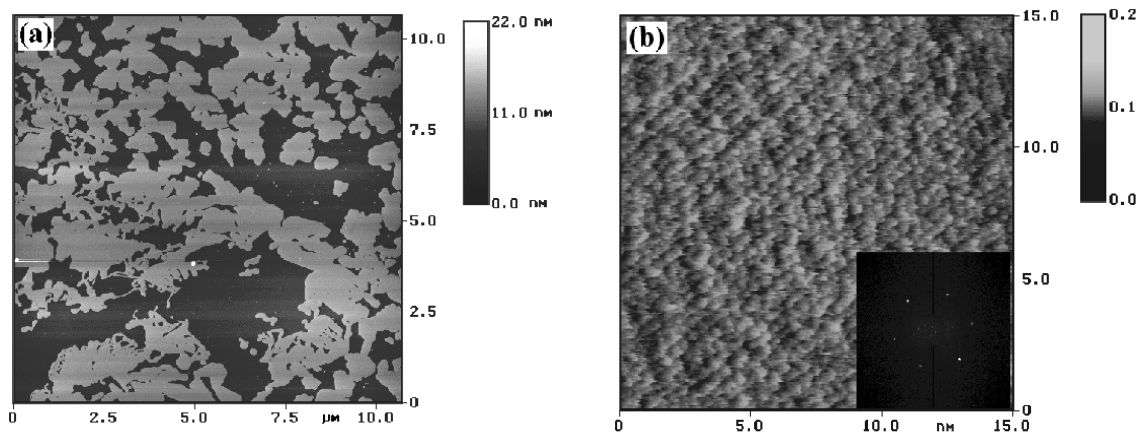


Рис. 4. АСМ-изображение заключительной стадии реорганизации пленки из N,N' -диоктадецилпропандиамида в трехслойные агрегаты (а) большого масштаба, (б) молекулярного масштаба

не располагаются на поверхности реорганизованных структур.

Чтобы объяснить гексагональную упаковку молекул в монослое следует предположить, что полярные фрагменты молекул не препятствуют упаковке углеводородных хвостов. Это возможно в случае образования плоских шестиугольных енольных циклов [7] в полярных фрагментах производных амидов. «Жесткая» фиксация таких циклов в рядах действительно не должна препятствовать гексагональной упаковке углеводородных хвостов, оставляя им некоторую степень свободы «вращательно-поступательного движения». Основываясь на этих предположениях, возможно, например, объяснить АСМ-изображение сверхструктуры, приведенной на рис.4б. Молекулы в смежных рядах смещены друг относительно друга так, чтобы формировать гексагональную упаковку углеводородных хвостов. Енольные циклы должны располагаться параллельно друг другу и перпендикулярно подложке. Каждый пик в ряду соответствует одному хвосту молекулы, в то время, как второй хвост той же молекулы находится ниже.

Таким образом, несомненно, что реорганизация пленок на поверхности представляет собой сложный процесс, для понимания которого следует учитывать влияние подложки, адсорбированной влаги, электростатических, стерических и других эффектов. Однако основная движущая сила процесса реорганизации пленки на поверхности, обуславливающая изменение характера упаковки молекул, связана с градиентом поверхностного натяжения.

Литература

1. Блинов Л.М. // Успехи физических наук. Т. 155. №3. 1988. С. 443-478.
2. Гевод В.С., Ксенжек О.С., Решетняк И.Л. // Биологические мембраны. Т.5. №12. 1988. С.1237-1269.
3. Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S., Bar G., Cantow H.-J. // Acta Physica Polonica A. 1998. V.93. P.383.
4. Zhavnerko G.K., Zhavnerko K.A., Agabekov V.E., Gallyamov M.O., Yaminskii I.V., Rogach A.L. // Colloids and Surfaces A № 198-200. 2002. P.231-238.
5. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Gallyamov M.O., Yaminskii I.V., Rogach A.L. // Colloids and Surfaces A № 202. 2002. P.233-241.
6. Китайгородский А.И. // Органическая кристаллохимия, М.: Издательство АН СССР. 1955. 558 с.
7. Rana F.R., Widayati S., Gregory B.W., Dluny R.A. // Applied Spectroscopy. V.48. 1994. P.1196.