

ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548.313+548.33

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ФРАГМЕНТОВ ДЕСТРУКЦИИ ТРУБЧАТЫХ
J-АГРЕГАТОВ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЛЮДЫ

© 2019 г. С. И. Позин^{1,*}, В. В. Прохоров¹, О. М. Перельгина¹, Е. И. Мальцев¹

¹ Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия

* E-mail: sergip74@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2018 г.

После доработки 04.06.2018 г.

Принята к публикации 16.08.2018 г.

Впервые проведен кристаллографический анализ изображений фрагментов деструкции трубчатых J-агрегатов монометинового красителя. Показано, что образование характерных зигзагообразных фрагментов обусловлено разверткой цилиндрической поверхности на плоскость. Рассмотрены возможные направления спайности монослоя, образующего стенки трубок, и установлена связь продуктов развертки с молекулярной упаковкой этого монослоя.

DOI: 10.1134/S0023476119040167

ВВЕДЕНИЕ

Многие полиметиновые (цианиновые) красители при увеличении концентрации раствора образуют так называемые J-агрегаты, характеризующиеся интенсивной узкой полосой поглощения в видимой области спектра (J-полосой), смещенной в длинноволновую часть по отношению к поглощению мономера [1, 2]. Благодаря особым оптическим и зарядово-транспортным свойствам J-агрегаты являются перспективными объектами для оптоэлектроники [3–7]. Вместе с тем из-за отсутствия прямой микроскопической визуализации монослоя с молекулярным разрешением структурные модели J-агрегатов по-прежнему являются предметом обсуждения.

На молекулярном уровне необходимым условием появления длинноволнового смещения полосы поглощения является латеральный сдвиг в стэкинге соседних молекул, образующих J-агрегат. Отметим, что J-агрегаты цианиновых красителей, как правило, полиморфны. В частности, в [8] с использованием флуоресцентной оптической микроскопии наблюдали J-агрегаты 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-5,5'-дихлор-тиамонометинцианина (МЦК) двух морфологических типов (в виде гибких лент и жестких прутков), различающиеся поведением в растворе.

Ранее [9–13] были проведены прецизионные микроскопические измерения полиморфных J-агрегатов МЦК и установлена их структура. В [10, 13] был впервые проведен кристаллографический анализ флуоресцентных оптических (ФОМ) и атомно-силовых (АСМ) микроскопических изображений двумерных монослойных структур J-аг-

регат МЦК. Информативность данного подхода заключается в том, что он позволяет макроскопические измерения кристаллографического габитуса (углов в вершинах двумерных полигональных структур) связать с геометрическими параметрами элементарной ячейки и типом упаковки молекул в монослое. В частности, было показано, что единственный наблюдающийся на ФОМ- и АСМ-изображениях угол среза, близкий к 45° в J-агрегатах с морфологией гибких кососимметричных лент, интерпретируется как угол между направлениями [100] и $\bar{1}10$ элементарной ячейки [10]. Данный факт однозначно свидетельствует в пользу молекулярной упаковки типа “косяк лестница”, являющегося одним из базовых типов молекулярных упаковок в J-агрегатах [2]. В дополнение к кристаллографическому анализу были проведены прецизионные измерения ориентации диполей перехода методом мультиугловой флуоресцентной поляризационной оптической микроскопии (МФПОМ). В результате удалось точно установить угол наклона диполей перехода молекул в лентах, а также ориентацию элементарной ячейки и структур в ленточных J-агрегатах МЦК [13].

В [11, 12] получены флуоресцентные изображения прутков с торца в динамике в капле раствора, однозначно указывающие на их трубчатую структуру. Предложена общая модель формирования трубчатых J-агрегатов в результате спиральной цилиндрической намотки монослойных лент, объясняющая полиморфизм J-агрегатов МЦК [12]. На рис. 1 представлена структурная модель трубчатого J-агрегата МЦК, образованно-

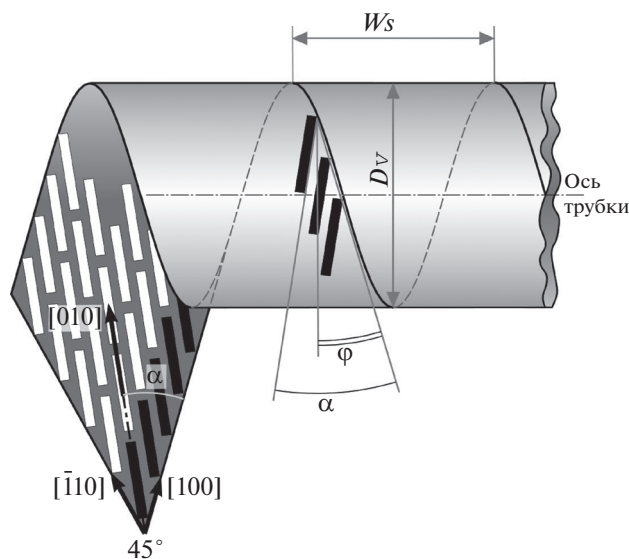


Рис. 1. Модель трубки, образованной в результате цилиндрической намотки под углом ϕ монослойной ленты шириной W_s с лестничной упаковкой (элементарная лестница выделена темным цветом). Молекулы красителя ориентированы плоскостями перпендикулярно плоскости ленты, $\alpha = 25^\circ$ – угол сдвига. Молекулы ориентированы под углом $\gamma = \alpha - \phi$ к нормали к образующей цилиндра.

го в ходе цилиндрической намотки гибкой монослойной ленты [13].

Также обнаружено [12], что при адсорбции на поверхности слюды происходит сложная морфологическая трансформация цилиндрической структуры трубок. За счет сил адгезии трубки либо просто сплющиваются в бислойные полоски прямоугольной формы [8], либо наблюдаются их более глубокая деструкция и боковое отслаива-

ние части верхнего монослоя (рис. 6с в [12]), или образуются характерные “зигзаги” (рис. 6а в [12]).

В настоящей работе детально проанализирована геометрия зигзагов и установлена ее связь с молекулярной упаковкой монослоя, образующего стенки трубок.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектом исследования были *J*-агрегаты монометинового красителя (МЦК) со структурной формулой, представленной на рис. 2а. Метиновая цепь N–N задает направление дипольного момента перехода в молекуле.

Этот краситель отличается тем, что способен образовывать крупные, ярко флуоресцирующие *J*-агрегаты с хорошо выраженной геометрией как в объеме раствора, так и на поверхности подложки. АСМ- и ФОМ-методики идеально подходят для изучения полиморфных структур *J*-агрегатов МЦК, так как охватывают широкий диапазон их латеральных размеров [9, 12, 13]. Дополнительно использование ультраострых зондов с радиусом кривизны несколько нанометров в методе АСМ позволяет проводить прецизионные измерения толщин монослоев и визуализацию надмолекулярной структуры монослоя в нанометровом диапазоне [12].

Для формирования *J*-агрегатов использовали водные растворы с концентрацией красителя 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Навеска красителя растворялась в деионизированной воде с удельным сопротивлением 15 МОм·см. В качестве электролитов брали NaHCO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с концентрацией 10^{-3} – 10^{-2} моль/л. После прогрева раствора при 90°C отслеживали рост и трансформацию *J*-агрегатов. Начало процесса *J*-агрегации в объеме раствора

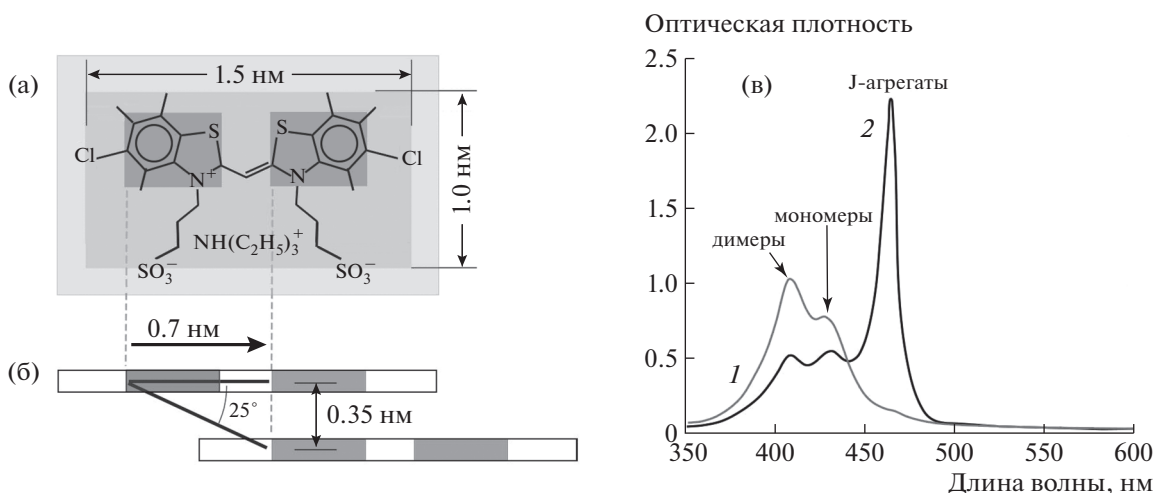


Рис. 2. Монометиновый краситель: а – схематичное изображение молекулы МЦК, б – схема π -стэкинга с углом сдвига 25° , в – спектр поглощения водного раствора МЦК при температуре 70°C (1) и 20°C (2). Концентрация красителя 1.4×10^{-4} моль/л, концентрация соли (ацетата аммония) 5×10^{-3} моль/л. Длина оптического пути 1 мм.

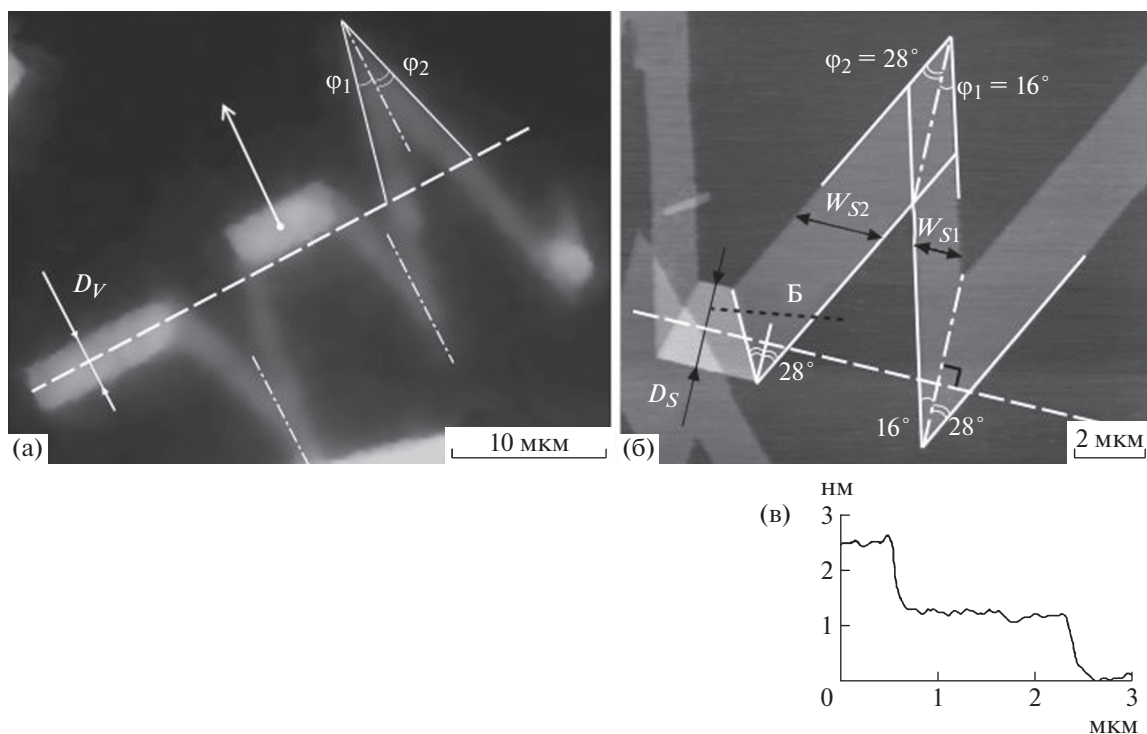


Рис. 3. Деструкция трубчатых J -агрегатов с образованием монослойных зигзагов: а – кадр из видео, полученного методом ФОМ, б – АСМ-изображение зигзага на слюде, в – сечение через моно- и бислойный участки зигзага вдоль линии B . D_V – диаметр трубки в растворе, D_S – ширина сплюсненной до бислоя трубки, φ_i – углы наклона звеньев зигзага к оси трубки, W_{si} – ширины звеньев зигзага.

определяли с помощью спектрофотометра PC 2000 Ocean Optics по спектрам поглощения, в которых присутствовал характерный длинноволновый максимум (рис. 2в).

Морфологию полученных J -агрегатов изучали методами ФОМ и АСМ. Каплю раствора (10–20 мкл) наносили на свежесколотую атомарно гладкую поверхность слюды. В зависимости от концентрации раствора время адсорбции выбирали в пределах от 1 с до 1 мин. Избыток раствора удаляли, сдувая струей сжатого воздуха или раскручивая подложку до 2000 об./мин. Образцы для ФОМ готовили аналогичным образом либо наблюдали J -агрегаты прямо в капле раствора на подложке.

АСМ-измерения проводили на приборах Ntegra Prima (NT-MDT, Зеленоград, Россия) и EnviroScope с контроллером Nanoscope-V (Veeco, США) в полуконтактном режиме в условиях окружающей среды. Использовали кремниевые кантилеверы с константами упругости 5–40 Н/м и резонансными частотами в пределах 150–350 кГц. Сканирование осуществляли при малых амплитудах колебания зонда (3–10 нм). Режим сканирования оптимизировали по методике, описанной в [9].

ФОМ-наблюдения осуществляли с помощью микроскопа модели Meiji MT6000 (Япония). При работе с поляризованным светом поляризатор помещали между источником света и оптической

системой микроскопа в положение, при котором плоскость поляризации была ориентирована вертикально (т.е. нормально к дихроичному зеркалу) или горизонтально (вектор электрического поля параллелен плоскости зеркала). При фиксированном положении поляризатора вращали столик с образцом. В зависимости от угла поворота через каждые 30° измеряли яркость флуоресценции $B(\varphi)$, полученную зависимость далее анализировали. Это позволяло определить ориентацию плоских молекул МЦК, а значит, и ориентацию элементарных “лестниц”, из которых строится J -агрегат. Особенности методики поляризационных измерений описаны в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ видеофильма о процессе адсорбции и многочисленных ФОМ- и АСМ-изображений показал, что образование зигзагов является следствием точечной фиксации на поверхности подложки латерально перемещающихся в приповерхностном слое раствора трубок и их последующей развертки на поверхность, при которой происходит отслаивание сторон зигзага, а точки фиксации становятся вершинами зигзагов.

На рис. 3а представлено ФОМ-изображение промежуточной стадии образования зигзагов, полученное из раскадровки видеофильма о процес-

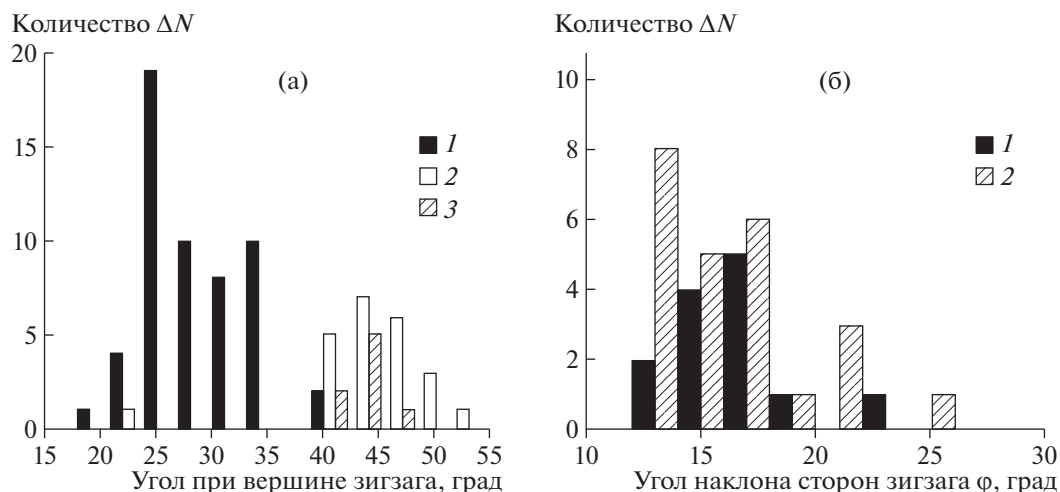


Рис. 4. Гистограммы распределения углов при вершинах зигзагов (одно значение на один зигзаг) (а) для трех различных образцов, политых водным раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ концентрацией 5×10^{-3} моль/л с концентрацией красителя 1.4×10^{-4} моль/л: последующее высыхание, наблюдение ФОМ (1); последующая раскрутка подложки до 2000 об./мин, наблюдение ФОМ (2) и АСМ (3). Гистограммы распределения угла наклона сторон зигзага к оси трубки (б), если угол при вершине зигзага: менее 31° (1) (больший угол из пары); более 38° (2) (меньший угол из пары). Углы измерены для указанных выше образцов.

се размотки. В ходе раскручивания два цилиндрических фрагмента трубки перемещаются вдоль подложки в направлении, обозначенном стрелкой, сокращаясь с торцов и оставляя за собой на подложке монослойные полоски, образующие звенья зигзага. Рисунок 3б представляет АСМ-изображение зигзага с сечением, выделяющим его моно- и бислойные части.

Отметим, что стороны звеньев зигзага всегда параллельны друг другу, а диагонали параллелограммов при вершинах зигзагов (отмечены штрихпунктиром) перпендикулярны направлению оси трубки и имеют фиксированную длину, вдвое большую, чем ширина расплющенной части трубки D_s (рис. 3б). Это указывает на то, что

зигзаги всегда можно свернуть в трубку диаметром D , без пробелов и наложений, если в качестве направления свертки выбрать направление диагоналей. Углы наклона звеньев зигзага (φ_i) задают соотношение ширины лент: $W_{s1}/W_{s2} = \text{tg}(\varphi_1)/\text{tg}(\varphi_2)$ (рис. 3, 1).

Измерение углов в вершинах зигзага и углов наклона звеньев (φ_i) представляет интерес в контексте получения дополнительной информации о молекулярной упаковке и ее ориентации в исходной трубчатой структуре (рис. 4). Из гистограммы (рис. 4а) следует, что наиболее вероятные значения углов при вершине зигзага находятся в области 25° и 45° . Появление этих углов не случайно: 25° – угол между направлениями $[100]$ и $[010]$ (угол сдвига молекул в “лестнице”), 45° – угол между направлениями $[100]$ и $[\bar{1}10]$ [10, 13]. На то, какие углы “приобретают” образующиеся зигзаги (25° или 45°), существенным образом влияет методика приготовления образца на стадии адсорбции: сушка или спиннинг. Методика определяет масштаб приложенных к трубкам сил, обусловленных градиентом скорости потока вблизи поверхности. Также из рис. 4б видно, что для зигзагов обоих типов один из пары углов наклона близок к значению ранее определенного угла намотки лент при образовании трубок $15^\circ \pm 5^\circ$ [13]. Исходя из этих наблюдений могут быть предложены следующие структурные модели зигзагов (рис. 5).

В моделях угол φ_1 совпадает с углом намотки исходных лент при образовании трубок, а φ_2 и φ_3 – это дополнительные углы для кристаллографических направлений $[010]$ и $[\bar{1}10]$ соответствен-

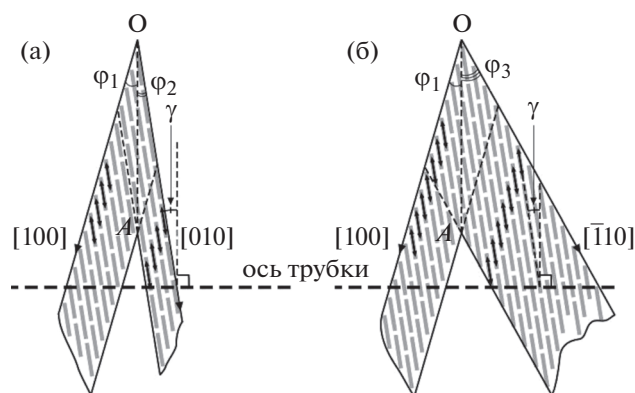


Рис. 5. Модели зигзагов с углом при вершине 25° (а) и 45° (б). Двойными стрелками обозначены диполи перехода молекул, образующие угол γ с нормалью к оси трубки.

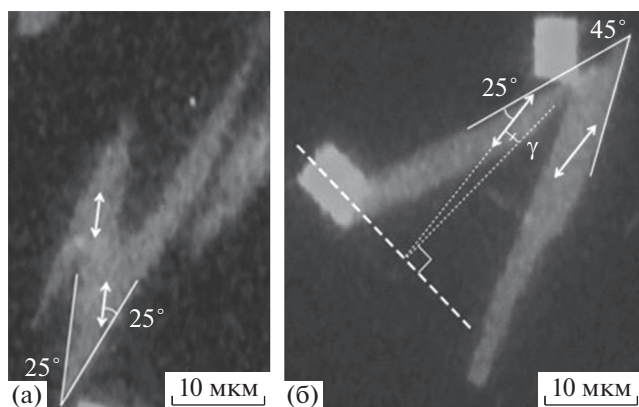


Рис. 6. ФОМ-изображения зигзагов МЦК на слюде. Трубки сформированы в водном растворе NaHCO_3 концентрацией 5×10^{-3} моль/л, концентрация красителя 1.4×10^{-4} моль/л. Определенные с помощью МФПОМ направления диполей перехода (двойные стрелки) наложены на изображения зигзагов.

но. Диагональ OA задает направление обратной свертки зигзагов в трубку.

Совпадение в моделях (рис. 5) угла ϕ_1 , образуемого одной из сторон зигзага, и определенного ранее угла намотки трубок [13] можно интерпретировать как следствие “структурной памяти” – сохранения в теле трубки структурных дефектов, присутствовавших при винтовой цилиндрической намотке монослойных лент, образующих стенку трубки. Таким образом, при разрывном образовании зигзагов одна из сторон следует направлению намотки исходной ленты (или совпадает с ним), а другая совпадает с осями $[010]$ или $[\bar{1}10]$, которые являются возможными направлениями спайности монослоя.

Структурные модели (рис. 5) были дополнительно подтверждены измерением методом МФПОМ направлений молекулярных диполей перехода в звеньях зигзагов по методике [13] (рис. 6). Ранее было установлено, что диполи перехода молекул ориентированы под углом 25° к длинным сторонам ленточных агрегатов МЦК [13]. Как видно из рис. 6, диполи перехода для зигзагов обоих типов образуют угол 25° с одной из сторон зигзагов в соответствии с моделями. Кроме того, в случае более острых зигзагов (рис. 6а) диполь перехода направлен параллельно одной из сторон зигзага в соответствии с моделью рис. 5а. Дополнительно измерения зигзагов дают информацию об ориентации диполей перехода относительно оси трубки (угол γ на рис. 6б), которая соответствует результатам [12, 13].

Таким образом, предложенные структурные модели зигзагов позволяют объяснить все их свойства: однослойность, наличие острых углов, различную ширину звеньев зигзага, одинаковое

направление дипольных моментов перехода молекул во всех звеньях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере МЦК впервые проведен геометрический и кристаллографический анализ АСМ- и ФОМ-изображений характерных зигзагообразных структур, образующихся при адсорбции на поверхности слюды трубчатых J -агрегатов красителя. Показано, что образование зигзагов обусловлено разверткой цилиндрической поверхности трубок на подложке в результате комбинации процессов отслаивания и разматывания трубок. Выявлены два типа зигзагов, различающиеся углом при вершине, и предложены их структурные модели. В обоих моделях одна из сторон зигзага имеет угловую ориентацию по отношению к оси трубки, совпадающую с углом винтовой цилиндрической намотки монослойных лент в предложенной ранее модели образования трубчатых J -агрегатов [12]. Другая сторона зигзага совпадает с направлением $[010]$ или $[\bar{1}10]$, если угол при вершине зигзага соответственно 25° или 45° .

Аналитические работы (АСМ-измерения) выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН: атомно-силовом микроскопе EnviroScope с контроллером Nanoscope-V (Veeco, США).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn H., Kuhn C. // J-Aggregates / Ed. Kobayashi T. Singapore: World Scientific, 1996. P. 1.
2. Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möllner C.R. // Angew. Chem. 2011. V. 50. P. 3376.
3. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Bobinkin V.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 3088.
4. Tameev A.R. // Nonlinear Opt. Quantum Opt. 2007. V. 37. P. 185.
5. Heilemann M., Margeat E., Kasper R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 3801.
6. Walker B.J., Dorn A., Bulović V., Bawendi M.G. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2655.
7. Saikin S.K., Eisfeld A., Valleau S., Aspuru-Guzik A. // Nanophotonics. 2013. V. 2. P. 21.
8. Yao H. // Annu. Rep. C. 2004. V. 100. P. 99.
9. Прохоров В.В., Мальцев Е.И., Перельгина О.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. С. 52.
10. Прохоров В.В., Перельгина О.М., Мальцев Е.И., Ванников А.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 985.
11. Прохоров В.В., Перельгина О.М., Позин С.И. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 460. С. 43.
12. Prokhorov V.V., Perelygina O.M., Pozin S.I. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 15046.
13. Prokhorov V.V., Pozin S.I., Perelygina O.M., Mal'tsev E.I. // Langmuir. 2018. V. 34. № 16. P. 4803. 10.1021/acs.langmuir.8b01008