МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

На правах рукописи

Миронюк Владислав Николаевич

Физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул производного порфирина в составе слоев Ленгмюра и пленок на твердых подложках

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Глуховской Евгений Геннадьевич

Саратов 2025

Работа выполнена на кафедре материаловедения, технологии и управления качеством Института физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 6
ВВЕДЕНИЕ 7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 14
1.1 Общие сведения о технологии Ленгмюра-Блоджетт 14
1.2 Методы переноса монослоев Ленгмюра на твердую подложку 15
1.3 Общие сведения о порфиринах 16
1.4 Оптические свойства порфиринов 18
1.5 Особенности протонирования и формирования агрегатов порфиринов... 21
1.6 Тонкие пленки производных порфирина 25
1.7 Взаимодействие порфирина с ПАВ 28
1.8 Фотоактивные пленки производных порфирина 32
1.9 Квантово-химическое моделирование свойств порфирина 34
1.10 Выводы по главе 37
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНОК Р-ОН НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ 39
2.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов. 39
2.2 Выбор оптимального объема наносимого рабочего раствора и степени сжатия ленгмюровского слоя Р-ОН 45
2.3 Влияние температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев Р-ОН..... 49
2.4 Влияние температуры водной субфазы на оптические характеристики ленгмюровских слоев Р-ОН 53
2.5 Влияние температуры водной субфазы на оптические характеристики пленок Р-ОН на твердых подложках 56
2.6 Влияние температуры субфазы на морфологию пленок Р-ОН на твердых подложках 57
2.7 Фотоэлектрические свойства структур с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы дистиллированной воды 59
2.8 Выводы по главе 62

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ pH ВОДНОЙ СУБФАЗЫ НА ПРОТОНИРОВАНИЕ И АГРЕГАЦИЮ МОЛЕКУЛ Р-ОН В СЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ 64
3.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов. 65
3.2 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на формирование ленгмюровских слоев Р-ОН 66
3.3 Изменение поверхностного потенциала ленгмюровских слоев Р-ОН на субфазе H_3PO_4 68
3.4 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на оптические характеристики ленгмюровских слоев Р-ОН 70
3.5 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на оптические характеристики пленок Р-ОН на твердых подложах 75
3.6 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на рельеф пленок Р-ОН на твердых подложах 76
3.7 Фотоэлектрические свойства пленок Р-ОН, перенесенных с субфазы H_3PO_4 78
3.8 Выводы по главе 81
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА АГРЕГАЦИЮ И ПРОТОНИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ Р-ОН В СЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ 83
4.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов. 83
4.2 Влияние концентрации ДСН в субфазе на формирование ленгмюровских слоев Р-ОН 84
4.3 Изменение поверхностного потенциала ленгмюровских слоев Р-ОН на субфазе ДСН 86
4.4 Влияние концентрации ДСН в субфазе на оптические характеристики слоев Ленгмюра Р-ОН 87
4.5 Влияние концентрации ДСН в субфазе на оптические характеристики пленок Р-ОН на твердых подложках 91

4.6 Влияние концентрации ДСН в субфазе на рельеф пленок P-OH на твердых подложках 92
4.7 Фотоэлектрические свойства пленок P-OH, перенесенных с субфазы ДСН…….. 95
4.8 Квантово-химическое моделирование свойств молекул P-OH 97
4.8.1 Моделирование единичных молекул P-OH 98
4.8.2 Моделирование димеров P-OH..... 103
4.9 Выводы по главе..... 104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 109

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ПАВ – поверхностно-активное вещество

P-OH – 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирин

ДСН – додецилсульфат натрия

ЛБ – Ленгмюр-Блоджетт

МС – монослой

H_2TPP – 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин

ВЗМО или HOMO – верхняя занятая молекулярная орбиталь

НВМО или LUMO – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

TMPyP – тетра(п-метилпиридил)порфирин

C8A – каликс[8]аренакарбоновая кислота

ITO – оксид индия-олова

CTAB – цетилтриметиламмоний бромид

CuTPP – тетракис(пентафторфенил)порфирин

DFT – теория функционала плотности

TD-DFT – теория функционала плотности, зависящая от времени

КФ – конденсированная фаза

ΔFWHM – ширина полосы Соре на полувысоте (Full Width at Half Maximum)

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВАХ – вольтамперная характеристика

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время производные порфирина широко используются при разработке тонкопленочных функциональных материалов. Структурой и свойствами молекул порфирина можно управлять модификацией периферии молекул или их центральной части – макроцикла. Именно эти особенности молекул порфиринов, наряду с коммерческой доступностью и легкостью синтеза, являются привлекательными для разработки функциональных материалов и устройств на их основе (сенсоров, фотоэлектрических преобразователей, логических элементов, запоминающих устройств и др.)

Создание таких устройств предполагает управление самоорганизацией и ориентацией молекул порфиринов в пленках. Так, наиболее эффективное фотопреобразование получается в пленках, где молекулы порфирина находятся в состоянии агрегатов J-типа, обладающих когерентным возбуждением. Управление формированием таких агрегатов, непосредственно связанное с депротонированием, протонированием или дипротонированием центрального макроцикла, может осуществляться вариацией pH среды. Протонированные порфирины могут выступать в качестве акцепторов электронов, тогда как непротонированные – в качестве доноров. Чередующиеся слои молекул с донорными и акцепторными свойствами – это еще один путь к созданию комплексов с переносом заряда.

Для молекул порфирина характерно формирование агрегатов двух типов – J и H. Они принципиально отличаются по оптическим свойствам. В их спектрах поглощения могут наблюдаться гипсохромный (для H-агрегатов) и батохромный (для J-агрегатов) сдвиги полосы Соре относительно мономерной формы. J-агрегаты порфиринов отличаются от мономеров узкими, интенсивными полосами поглощения и оптической анизотропией. Получение упорядоченных отдельных слоев, так и многослойных структур на основе таких агрегатов является актуальной задачей. Однако процессы протонирования и образование агрегатов в основном изучались в водных растворах производных порфиринов,

при добавлении сильных неорганических кислот или поверхностно-активных веществ (ПАВ). Влияние кислот средней силы и анионных ПАВ на процессы протонирования и образования агрегатов в слоях Ленгмюра на поверхности воды, а также в однослойных и многослойных пленках на твердых подложках мало изучено и представляет большой интерес.

При формировании ленгмюровских слоев на границе раздела фаз газ-жидкость упаковкой и упорядоченностью амфифильных молекул, легко управлять меняя площадь, занимаемую ленгмюровским слоем. При этом необходимо учитывать много факторов, как условно «внутренних» (химическую структуру молекул и их взаимодействие), так и «внешних» (температуру, состав и pH жидкой субфазы, условия сжатия слоя – скорость и давление сжатия и др.). При переносе ленгмюровских слоев на твердые подложки кроме перечисленных факторов необходимо учитывать свойства поверхности подложки, условия переноса (ориентация подложки относительно слоя, скорость ее движения и др.). Таким образом, процессы формирования ленгмюровских слоев молекул производных порфирина и получение на их основе однородных пленок с заданными физико-химическими свойствами, определяемыми состоянием молекул, являются сложными, многофакторными и изучение таких процессов на настоящий момент является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы: выявление закономерностей влияния ортофосфорной кислоты, додецилсульфата натрия в составе субфазы и температуры субфазы на протонирование и агрегацию 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина (P-OH) в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках.

Для достижения поставленной цели требовалось решить **следующие задачи**:

1. Изучить влияние температуры субфазы в ряду 1, 10, 20, 30, 40 °C на параметры и оптические характеристики ленгмюровских слоев и пленок P-OH, перенесенных на твердые подложки.

2. Установить физико-химические закономерности влияния ортофосфорной кислоты в субфазе на протонирование и агрегацию молекул P-OH в составе ленгмюровских слоев и в пленках P-OH, перенесенных на твердые подложки.

3. Исследовать влияние додецилсульфата натрия (ДСН) в субфазе на параметры, оптические свойства ленгмюровских слоев и на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок P-OH.

4. Методами квантовой химии изучить влияние протонирования P-OH на энергетический спектр и геометрическую структуру единичных молекул и димеров P-OH J-типа.

Методы и средства исследования:

Ленгмюровские слои P-OH формировали на границе раздела воздух/вода методом Ленгмюра на установке KSV Nima LB Trough KN2002. Измерения скачка поверхностного потенциала ленгмюровского слоя проводилось методом Кельвина с помощью датчика Surface Potential Sensor KSV Nima. В качестве субфазы использовалась дистиллированная вода, подготовленная на установке ДЭ-10М. Термостатирование субфазы осуществляли системой термостабилизации на основе термостата LOIP-105A. Рельеф поверхности пленок на твердых подложках исследовали методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NANO (AFM NT-MDT). Для исследования спектров поглощения ленгмюровских слоев и пленок на твердых подложках использовалась установка на основе широкополосного спектрометра Ocean Optics QE Pro-FL. Вольтамперные характеристики получали с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A. Для исследования морфологии поверхности использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Mira II LMU, оснащённый интегрированной системой определения элементного состава AztecLive Advanced Ultim Max 40 и Inca Wave 500. Квантово-химическое моделирование выполнялось на вычислительном кластере НИУ СГУ имени Н.Г. Чернышевского.

Научная новизна состоит в следующем:

1. Показана возможность оценки надмолекулярной организации и протонирования молекул порфирина P-OH с помощью измерения спектров поглощения и изотерм сжатия ленгмюровских слоев в процессе их формирования.

2. Установлено, что наличие в водной субфазе H_3PO_4 (C_{H3PO4} = 10^{-1}, 1 М при T = 20 °С) или водного раствора ДСН ($C_{ДСН}$ = 5×10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} М при T = 20 °С) в качестве субфазы приводит к формированию протонированных и непротонированных порфиринов P-OH с преобладанием агрегатов J-типа в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера на твердых подложках.

3. Показано, что протонирование молекул P-OH в ленгмюровских слоях, сформированных на поверхности водных растворов H_3PO_4 (C_{H3PO4} =10^{-1}, 1 М при T = 20 °С) или ДСН ($C_{ДСН}$ = 5×10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} М при T = 20 °С) зависит от величины давления сжатия ленгмюровского слоя. На начальной стадии сжатия происходит отрыв плоскости макроцикла порфирина от поверхности субфазы (переориентация молекул из *face-on* в *edge-on* ориентацию), что проявляется в ослаблении признаков протонирования на спектрах поглощения (уменьшение интенсивности пиков поглощения в диапазоне длин волн 683-710 нм).

Практическая значимость работы.

1. Предложен способ контроля молекулярной организации производного порфирина на поверхности водной субфазы, основанный на регистрации и анализе спектральных характеристик ленгмюровских слоев из молекул производных порфирина.

2. Введение в состав водной субфазы H_3PO_4 (C_{H3PO4} = 1 М) или ДСН ($C_{ДСН}$ = 10^{-4} М) позволяет повысить фоточувствительность пленочных структур более чем в 2 раза.

3. Показана возможность управления оптическими, фотоэлектрическими свойствами перенесенных пленок P-OH на твердых подложках, посредством протонирования молекул порфирина в ленгмюровских слоях на поверхности водных растворов H_3PO_4 или ДСН.

4. Результаты работы могут быть использованы для дальнейших исследований процессов протонирования и агрегации других производных порфирина на границе раздела фаз газ-жидкость, а также для применения в сенсорных и фотоэлектрических устройствах.

На защиту автор выносит следующие положения:

1. Повышение температуры субфазы в диапазоне от 20 до 40 °С приводит к увеличению взаимодействия между молекулами Р-ОН в перенесенных пленках на твердых подложках, что подтверждается увеличением полуширины полосы Соре в спектре поглощения от 8,5 до 14 нм в этом диапазоне.

2. Присутствие H_3PO_4 в водной субфазе в концентрации $C_{H3PO4} = 10^{-1}$, 1 М (при T = 20 °С) приводит к протонированию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и пленках, перенесенных на твердые подложки, о чем свидетельствует появление в спектрах поглощения дополнительных полос при 683-710 нм и 465 нм.

3. Повышение концентрации ДСН в субфазе до величины $C_{ДСН} = 10^{-3}$ М (при T = 20 °С) приводит к ослаблению протонирования молекул Р-ОН в составе ленгмюровского слоя и в перенесенных пленках на твердых подложках, что проявляется в уменьшении интенсивности пиков на спектрах поглощения в диапазоне длин волн 688-705 нм и 447-460 нм. При концентрации ДСН в субфазе, равной 10^{-4} М (при T = 20 °С) молекулы Р-ОН в составе ленгмюровского слоя и перенесенных пленках на твердых подложках протонированы в максимальной степени, что выражается в присутствии в спектрах поглощения пиков высокой интенсивности при 705 нм и 455 нм.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задачи и формулирования целей исследований, анализировал литературные данные по теме диссертации, планировал и проводил лабораторные исследования, создавал и теоретически исследовал молекулярные модели, лично обрабатывал полученные результаты, а также принимал непосредственное участие в

обсуждении, интерпретации полученных результатов и построении феноменологических моделей.

Публикации: по теме диссертации было опубликовано 18 научных работ, в их числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science или рекомендованных ВАК.

Степень достоверности результатов исследований подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, использованием современного оборудования, высокой степенью согласованности с результатами других исследователей. Для исследования свойств молекулярных систем применялись известные базисы и функционалы, которые обеспечивают достоверность результатов.

Апробация работы. Основные материалы работы были представлены на «XXXIII Симпозиуме: Современная Химическая Физика» 24 сентября – 4 октября, 2021 г., Туапсе, «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» 7-9 сентября, 2021 г., Саратов, «8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures» 25-28 мая, 2021 г., Санкт-Петербург, «Современная Химическая Физика: XXXIV Симпозиум» 16-25 сентября, 2022 г., Туапсе, «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» 24-25 мая 2022., Саратов, «9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures» 24-27 мая, 2022 г., Санкт-Петербург, «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» 12-14 сентября, 2022 г., Саратов, «Presenting Academic Achievements to the World» 26-27 апреля, 2021 г., Саратов, «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: традиции и инновации» 19-29 апреля, 2022 г., Иваново, «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» 24-26 октября, 2023 г., Ульяновск, «Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (IX Чистяковские чтения) 10-28 апреля, 2023 г., Иваново, «XXXV Симпозиум Современная химическая физика" 18-28 сентября, 2023 г., Туапсе, «IX Всероссийская школа-конференции

молодых ученых и Вторая молодёжная школа для студентов, аспирантов и молодых ученых» 20-23 июня, 2023 г., Иваново, «10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures» 23-26 мая, 2023 г., Санкт-Петербург, Всероссийская конференция с международным участием «Жидкие кристаллы и "умные" наноматериалы» совместно с XIX Всероссийской научной конференцией молодых ученых, 15-16 мая, 2024 г., Иваново.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, включая введение, 4 главы, выводы, список цитируемой литературы (161 источников), приложение и список сокращений. В работе содержится 14 таблиц и 65 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о технологии Ленгмюра-Блоджетт

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является одной из перспективных технологий получения монослоев (МС) и пленок на твердых подложках. В этой технологии раствор амфифильного соединения в легколетучем растворителе распределяют по водной субфазе. После испарения растворителя амфифильные молекулы образуют монослой, в котором их гидрофильные группы взаимодействуют с водной субфазой, а гидрофобные группы находятся в газовой фазе. Сжатие монослоя на водной субфазе приводит к уменьшению площади, приходящейся на молекулу, что приводит к увеличению поверхностного давления [1,2].

Ванна Ленгмюра (Рисунок 1) изготавливается из фторопласта. В рабочей зоне ванны перемещение барьеров осуществляется с помощью шагового двигателя. Чувствительный датчик непрерывно контролирует поверхностное давление монослоя. В процессе формирования плоутноупакованного слоя молекул на поверхности воды записывается изотерма сжатия (поверхностное давление как функция молекулярной площади при постоянной температуре).

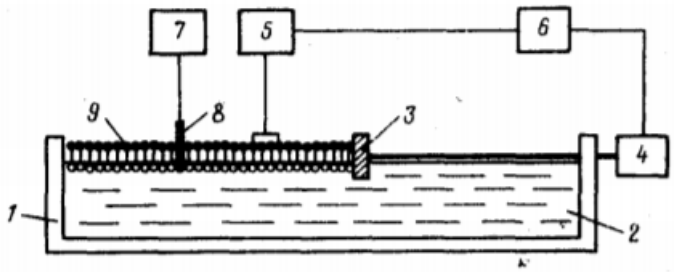


Рисунок 1. Принципиальная схема установки для нанесения пленок ЛБ: 1 – ванна, 2 – субфаза, 3 – подвижный барьер, 4 – мотор, обеспечивающий движение барьеров для сжатия мономолекулярного слоя, 5 – весы для измерения поверхностного давления, 6 – устройство обратной связи для контроля поверхностного давления, 7 – система опускания подложки, 8 – подложка, 9 – ленгмюровский слой [3].

Из анализа изотерм сжатия (Рисунок 2) можно сделать выводы о молекулярной упаковке, ориентации головных групп и взаимодействиях между

молекулами в монослое, а также их взаимодействиях с ионами или молекулами в водной субфазе.

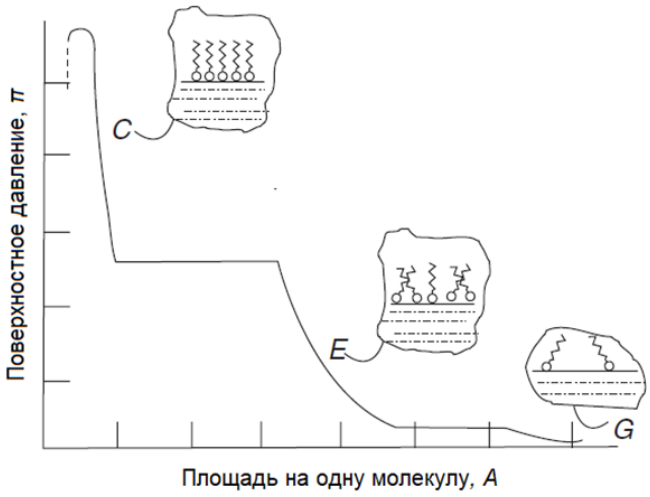


Рисунок 2. Изотерма для длинноцепочечного органического соединения (поверхностное давление π и площадь A, приходящейся на одну молекулу, в произвольных единицах) [4].

Монослой, сформированный на границе раздела воздух-вода, может быть перенесен на твердую подложку. Благодаря простоте формирования монослоев с определенным составом, структурой и толщиной, технология ЛБ позволила многим ученым разработать новые функциональные материалы [5-7].

1.2 Методы переноса монослоев Ленгмюра на твердую подложку

Перенос ленгмюровских монослоев с поверхности воды на твердую поверхность (подложку) обычно осуществляется в плотноупакованном состоянии молекул. В наиболее известном варианте, твердую подложку изначально располагают под субфазой, а затем вытягивают вверх через конденсированный МС (Рисунок 3).

В процессе переноса поверхностное давление поддерживается постоянным. При движении подложки в субфазу, монослой переносится на подложку так, что гидрофобная часть молекул поворачивается к подложке. При движении подложки из субфазы, молекулы переносятся с противоположной ориентацией, т.е. гидрофильные группы молекул направлены к подложке (Рисунок 3а). Таким образом, молекулы на подложке ориентируются «голова к голове» и «хвост к хвосту». Этот тип пленок принято назвать Y-типом.

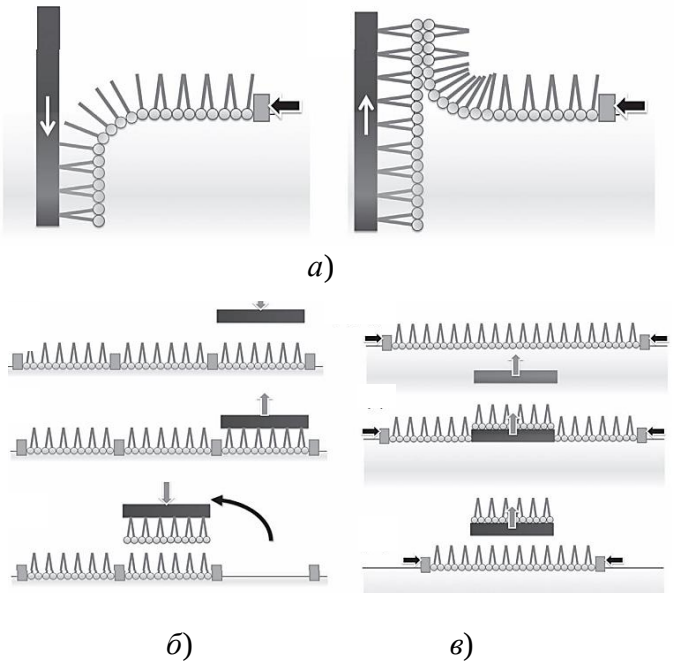


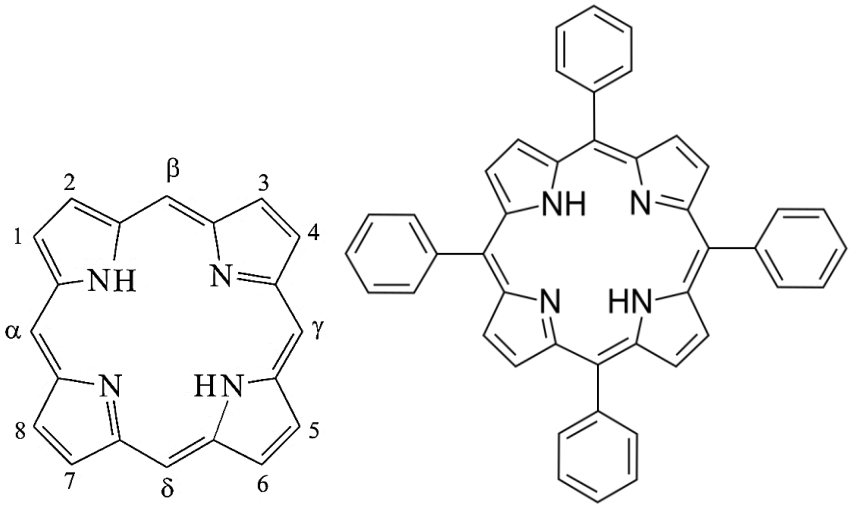
Рисунок 3. Различные методы переноса монослоев Ленгмюра: *а*) метод вертикального погружения (перенос Ленгмюра-Блоджетт), *б*) метод горизонтального подъема (перенос Ленгмюра-Шеффера), *с*) метод переноса при движении горизонатально ориентированной подложки из субфазы [2].

В случаях, когда монослой переносится только при движении твердой подложки вниз, формируются пленки X-типа. При движении подложки из субфазы формируется пленка Z-типа. Пленки X и Z часто приводят к образованию пленок с асимметричной ориентацией молекул.

Типы переноса пленок не ограничиваются методом Ленгмюра-Блоджетт. Существуют и другие, модифицированные версии этого метода. На рисунке 3*б* показан метод горизонтального лифта или метод Ленгмюра-Шеффера. В этом методе конденсированный монослой переносится путем опускания горизонтально ориентированной подложки в монослой. В этом случае формируются пленки X-типа. В другой вариации этого метода твердая подложка вытягивается через монослой из водной фазы (Рисунок 3*в*).

1.3 Общие сведения о порфиринах

Порфирины – это природные или синтетические макрогетероциклические соединения, являющиеся производными простейшего макроцикла, известного как порфин (Рисунок 4).



а) *б*)

Рисунок 4. Структурная формула молекулы порфирина по номенклатуре IUPAC *(а)*, структурная формула молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина по номенклатуре IUPAC (*б*) [8].

Молекула порфина содержит четыре пиррольных кольца, связанные между собой метиновыми (-CH=) или аза- (-N=) мостиками [9]. Пиррольные кольца образуют сопряженную систему, основу которой составляет шестнадцатичленный макроцикл. Молекулярная структура порфирина характеризуется важной особенностью – наличием координационного центра, образуемого одновременно кислотными (-NH-) и основными (-N=) атомами азота. С помощью рентгеноструктурного анализа [10] и спектров ЯМР [11] доказано, что порфирин ароматическое соединение и обладает плоской структурой. Макроцикл порфирина имеет расширенную π-электронную структуру, которая содержит 18 электронов. Из-за большого домена π-сопряжения порфирины проявляют отличные фотофизические и электрохимические свойства.

Отличительной особенностью порфиринов является их структурное многообразие. Этому способствует большая инвариантность их химического строения, которое связано с возможностью усложнения молекулы порфирина путем модификации периферии макроцикла и встраивания металла в макроцикл [12-15]. Модификация макроцикла (Рисунок 4*а*) происходит за счёт замещения атомов водорода в 1-8 положениях пиррольных колец (α-пиррольное замещение)

или α-, β-, γ-, δ-положениях метиновых мостиков (мезо-замещение) макроцикла (в соответствии с номенклатурой порфиринов по Фишеру).

Порфирины, металлопорфирины и их производные являются основными кандидатами для их использования в молекулярной электронике. Из-за своих уникальных оптических и электрохимических свойств порфирины также широко применялись для имитации биологических функций [16,17] или в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров [18,19]. За счет обратимого окисления и восстановления они могут использоваться в качестве материалов для создания нанопроводов, переключателей, транзисторов и фотодиодов [20-22]. Контроль над структурной организацией на молекулярном уровне является важным требованием для приложений молекулярной электроники или для сборки новых материалов, имитирующих процессы фотосинтеза [23-25]. Следовательно, молекулярная ориентация порфиринов в пленках играет важную роль в эффективности готовых структур.

Таким образом, синтетические производные порфирина являются мощными инструментами для различных применений: молекулярной электроники, сенсорики, биомедицины и молекулярного распознавания. Они также служат строительными блоками для супрамолекулярной сборки [26-33].

1.4 Оптические свойства порфиринов

Спектр поглощения 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в УФ-видимой области имеет характерные полосы (Рисунок 5): B-полоса или так называемая полоса Соре, располагается между 380-420 нм и четыре Q-полосы располагаются на длинах волн 500-660 нм. Полосы $Q_{1,3}$ и Соре принадлежат электронным переходам π-π*-природы, а полосы $Q_{2,4}$ принадлежат электронно-колебательным переходам.

Спектр поглощения порфиринов может быть объяснен с помощью модели Гутермана [34]. В этой модели полосы рассматриваются как электронные переходы с двух HOMO-орбиталей (самая высокая занятая молекулярная орбиталь a_{1u} и a_{2u}), на две LUMO-орбитали (самая низкая незанятая молекулярная орбиталь), которые являются вырожденными π*-орбиталями (e_{gx} и e_{gy}). Эти

орбитали могут по-разному ориентироваться в пространстве вокруг ядра атома, но имеют одинаковую энергию.

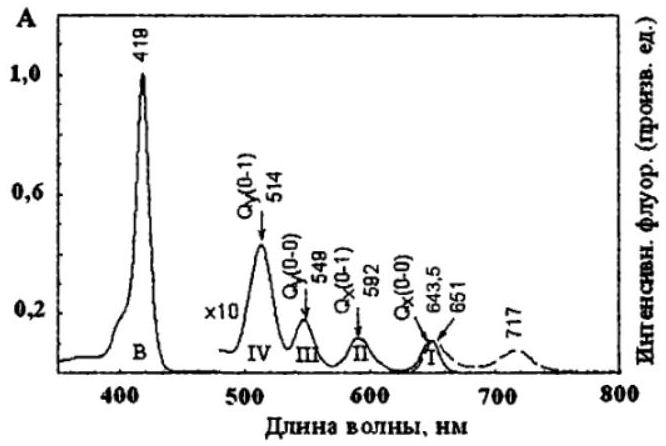


Рисунок 5. Спектры поглощения (сплошные линии) и флуоресценции (штриховые линии) 5, 10, 15, 20-тетрафенил порфирина (H_2TPP) в тулуоле [9].

Слабый переход из основного состояния S_0 в первое возбужденное состояние S_1 приводит к появлению четырех полос $Q_{1,2,3,4}$ со слабой интенсивностью (Рисунок 6). Сильный переход из основного состояния или S_0 во второе возбужденное состояние S_2 приводит к появлению B-полосы (полосы Соре) с высокой интенсивностью.

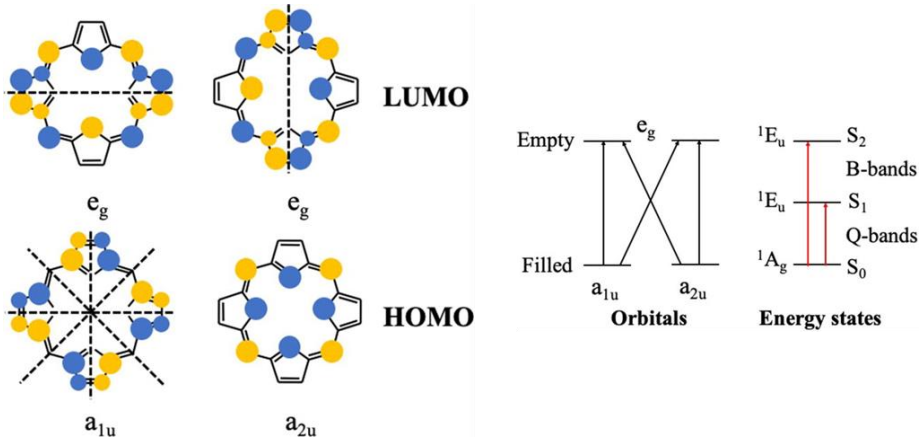


Рисунок 6. Молекулярные орбитали порфирина, соответствующие четырехорбитальной модели Гутермана и диаграммы орбиталей (узлы симметрии обозначены штриховыми линиями) [34].

Дальнейшие исследования порфиринов показали, что существует еще один переход при длине волны около 630 нм, который рассматривается как n-переход [35].

В зависимости от состава и pH среды можно получить как депротонированные, так и протонированные порфирины с различной структурной организацией в пленках. Протонирование порфирина и его аналогов, представляет собой процесс добавления протона к атомам азота, участвующим в π-сопряженной системе (Рисунок 7).

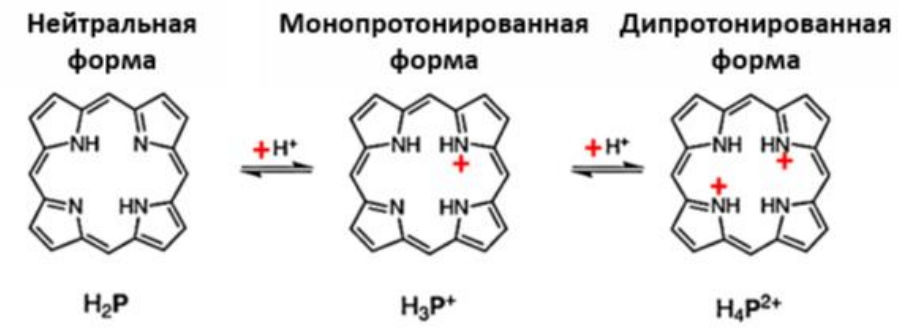


Рисунок 7. Схема ступенчатого протонирования макроцикла порфирина.

Эти процессы в значительной степени влияют на их оптические свойства, столь же значительно, как и синтетическая модификация [36]. Основная цель при протонировании порфиринов была сосредоточена на изменении фотофизических и структурных свойств [37]. Однако влияние протонирования на окислительно-восстановительные свойства исследовалось в меньшей степени [39,40]. Это связано с низкой основностью порфиринов с плоским строением макроцикла, которые требуют сильных кислот для протонирования. С другой стороны, седлообразно неплоские макроциклы порфирина образуются в результате введения объемных заместителей на периферии молекулы. Они проявляют более высокую основность, потому что одиночные пары атомов пиррольных азотов выходят из средней плоскости макроцикла.

При протонировании нейтральной молекулы порфирина происходит двукратное вырождение энергетических уровней и изменение симметрии молекулы (с симметрии D_{2h} на D_{4h}), что приводит к практически полному исчезновению всех Q-полос. На спектре поглощения остается только полоса Соре и одна Q-полоса высокой интенсивности, смещенная батохромно. Также известно, что протонирование приводит к искажению макроцикла порфирина.

Таким образом, протонирование порфирина является эффективным способом изменения оптических и структурных свойств этих соединений.

1.5 Особенности протонирования и формирования агрегатов порфиринов

В отличие от классических амфифилов, наличие порфиринового макроцикла вызывает появление π-π-«стэкинг» взаимодействий, что приводит к неконтролируемой агрегации как в растворах, так и в ленгмюровских слоях и в пленках, перенесенных на твердые подложки [40]. Довольно много работ посвящено изучению агрегатов H- и J-типа, в которых молекулы порфирина образуют «стопчатую» структуру, либо расположены «голова к хвосту», соответственно. Такие структуры принципиально отличаются по оптическим и проводящим свойствам. В спектрах поглощения агрегатов порфирина наблюдаются, батохромные (для агрегатов J-типа) и гипсохромные сдвиги (для агрегатов H-типа) максимумов поглощения относительно положения пиков поглощения мономерной формы. J-агрегаты порфиринов отличаются от мономеров узкими и интенсивными полосами Соре и анизотропным оптическим поведением (Рисунок 8) [41,42].

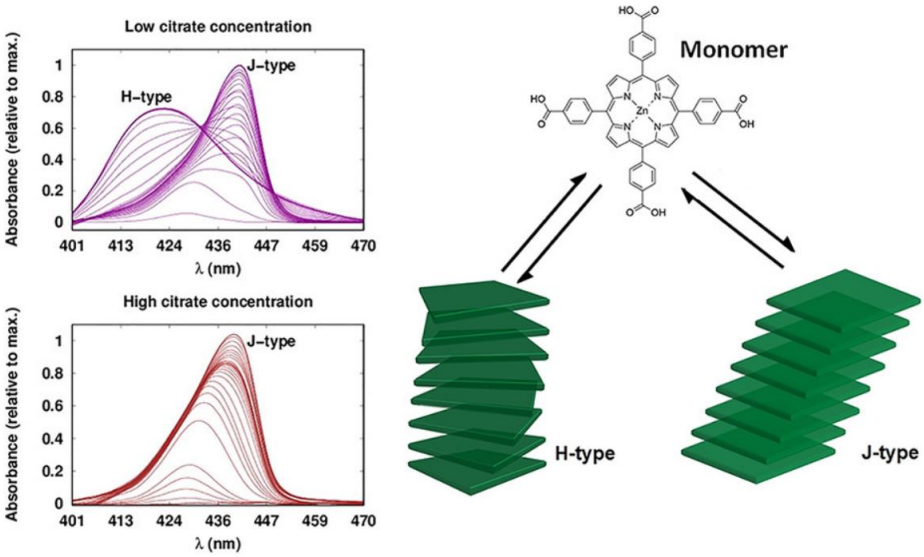


Рисунок 8. Спектры поглощения и возможное расположение молекулы порфирина в J и H агрегатах [43].

Производные порфирина рассматривают как важнейшую структурную единицу для управления самоорганизующихся агрегатов J-типа. Именно J-

агрегаты играют важнейшую роль в природе, они эффективно преобразуют энергию оптического излучения в энергию химических связей в комплексах хлорофилла [44]. В работе [45], созданы твердотельные солнечные элементы (Рисунок 9), в которых в качестве собирающего свет материала использовались J-агрегаты (сенсибилизаторы хлорофилла DSC) и переносчики протонов – четыре цинк-гидроксилированных производных хлорофилла (HTC). Слои хлорофилла последовательно наносили на мезопористый TiO_2. Максимальный достигнутый КПД составил 0,86%.

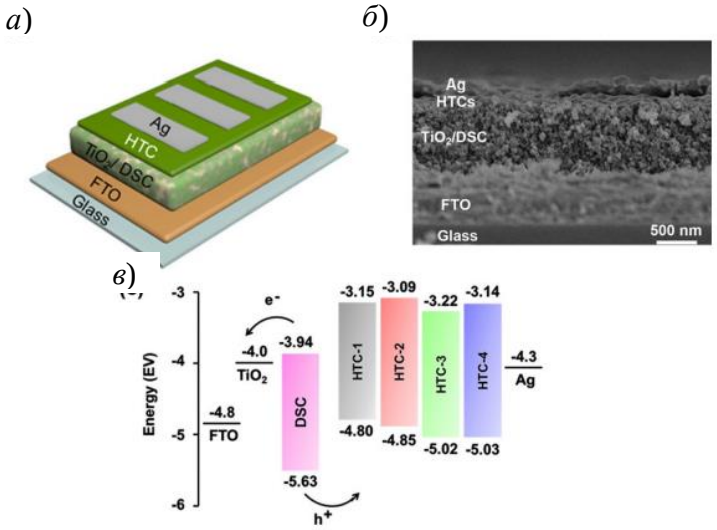


Рисунок 9. *а*) Вид солнечного элемента, *б*) СЭМ-изображение поперечного сечения солнечных элементов, *в*) энергетическая диаграмма солнечного элемента [45].

К структурным перестройкам агрегатов приводит много факторов: полярность растворителя, величина pH среды и ионная сила раствора (для водной среды), концентрация вещества в растворе [44, 46, 47] и др. Все это проявляется на спектрах поглощения и как смещение полосы Соре, и как ее значительное уширение [48].

Как говорилось ранее, вариация pH среды изменяет электронную плотность макроцикла порфирина, что приводит к его протонированию и изменению кислотно-основных свойств молекулы. При этом протонированные порфирины обладают акцепторными свойствами, в отличие от непротонированной формы, обладающей донорными свойствами [49]. Отдельные слои или смесь (объемный гетеропереход) из протонированного и

непротоннированного порфирина фактически являются готовыми фотоактивными структурами [36,50].

До сих пор влияние pH среды на электронную плотность макроцикла и агрегацию порфиринов изучалось главным образом в растворах (как водных, так и в неводных в зависимости от растворимости порфиринов). При исследовании растворов трех порфиринов тетракис(4-гидроксифенил)порфирина, тетракис(3,5-дигидроксифенил)порфирина и тетракис(4-метоксифенил)порфирина в дихлорметане с подкислением различными кислотами (HCl, HBr, HI, CF_3COOH, CF_3SO_3H) авторами [40] было показано, что эти порфирины образовывали протяженные агрегаты. Агрегация сопровождалась усилением экстинкции, связанной с резонансным рассеянием света. При добавлении галогеновых кислот в раствор, порфирины образовывали J-агрегаты, демонстрирующие большие батохромные сдвиги как полосы Соре, так Q-полос. Было показано, что оптические характеристики агрегированных и мономолекулярных протонированных порфиринов сильно зависят от природы противоанионов.

Состояние агрегации может меняться при сочетании различных факторов, например, при освещении. Авторы [51] исследовали формирование агрегатов 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в подкисленных растворах. При фотовозбуждении J-агрегатов на длине 503 нм наблюдалось их разрушение до состояния мономерных дважды протонированных молекул. Процесс фотомономеризации был обратимым и при хранении раствора в темноте молекулы порфирина вновь образуют J-агрегаты.

В работе авторов [48], при добавлении соляной кислоты в водный раствор 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил) порфирина наблюдалось протонирование и образование J-агрегатов (цвиттерионной дипротонированной формы). Результаты показали, что J-агрегаты порфирина образовывались при pH=1 и оставались стабильными при концентрации соляной кислоты вплоть до 4 М. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводило к протонированию сульфонатных периферийных заместителей и нарушению

электростатических взаимодействий между молекулами. В результате анализа спектров поглощения авторы пришли к выводу о том, что в растворе с концентрацией HCl равной 8 М порфирин присутствовал в мономолекулярной форме с полностью протонированными четырьмя сульфонатными группами.

Известно, что введение объемных заместителей может приводить к искривлению (прогибу) макроциклической плоскости и облегчению процесса протонирования [52]. Введение множества заместителей в β-положения молекулы тетрафенилпорфирина, вплоть до полного замещения периферии макроцикла, существенно искажает плоскость молекулы [53]. Особенно интересно, как конформационные искажения порфиринового макроцикла влияют на скорость восстановления межмолекулярного переноса электронов дипротонированных порфиринов. В статье авторов [54] показано, что дипротонированные порфирины, имеющие седловую структуру макроцикла могут выступать в качестве акцепторов электронов благодаря повышенным потенциалам восстановления, сравнимым с потенциалами восстановления фуллеренов и хинонов. Фотовозбуждение этих протонированных порфиринов приводит к возникновению триплетного возбужденного состояния. Стоит отметить, что в данном состоянии наблюдается фотоиндуцированный перенос электрона с образованием одноэлектронно-восстановленных π-катионов-радикалов дипротонированных порфиринов и катион-радикалов доноров электронов.

Температура раствора также может влиять на агрегацию порфириноподобных соединений. Так в статье авторов [55], методами оптической спектроскопии и резонансного светорассеяния исследовались агрегационные свойства мезо-тетратолилпорфиринов с различными катионными заместителями липофильной природы: аммоний, пиридиний, фосфоний, сульфоний и изотиуроний. Показано, что формирование различных типов агрегатов зависит от замещения порфиринового макроцикла, ионной силы и температуры водного раствора. В результате температурно-индуцированной агрегации, на спектрах поглощения раствора порфирина наблюдалась узкая,

смещенная в красную область полоса Соре, что указывало на образование J-агрегатов.

Температура среды являлась причиной трансформации H-агрегатов в J-агрегаты [56], как это было показано на примере 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфирина в водном растворе цетилтриметиламмония бромида с N, N-диметилформамидом при увеличении температуры раствора от 16 до 30 °C. Эти изменения отчетливо отслеживались с помощью оптической спектроскопии в видимом диапазоне. После выдержки системы в течение 10 мин при температурах 16, 20, 25, 30 °C полоса Соре сдвигалась в синюю область спектра, что указывало на образование H-агрегатов порфирина. Увеличение времени выдержки до 180 минут и повышение температуры раствора до 25 °C и 30 °C позволяло получать агрегаты J-типа, о чем свидетельствовало смещение полосы Соре в красную область. Кроме того, были зарегистрированы и более серьезные структурные перестройки. При разных температурах смеси и времени выдержки они получали разные по строению структуры: полые наносферы, плотные наносферы и наносферы с отверстиями.

1.6 Тонкие пленки производных порфирина

Тонкие пленки производных порфирина представляют собой значительный интерес из-за уникальных оптических, электронных и физико-химических свойств. В зависимости от метода изготовления пленок порфиринов появляются различные особенности, которые оказывают влияние на их структуру и характеристики. Для формирования пленок порфирина может быть использовано несколько методов такие как: самосборка с помощью поверхностно-активных веществ и темплатов, метод послойного синтеза, самосборка индуцированная pH, а также методы напыления в вакууме и технология Ленгмюра-Блоджетт [57-65].

В работе [66] были сформированы пленки из поли(аллиламина) и 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенила) порфирина методом послойного синтеза (Рисунок 10). В таких пленках была обнаружена возможность переключения между J- и H-агрегатами. При погружении пленки в раствор с pH

= 1,5 в спектре поглощения наблюдались полосы при 484 и 691 нм, соответствующие J-агрегатам порфирина. Повышение pH до 3,0 приводило к образованию H-агрегатов, что подтверждалось появлением полосы поглощения при 405 нм.

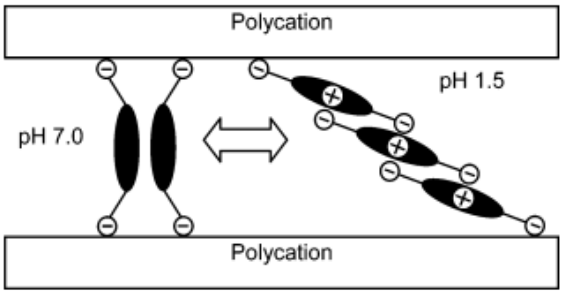


Рисунок 10. Схематическое расположение 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенила) порфирина в пленке. Структура H-агрегатов в растворе с pH 7,0 и J-агрегатов в растворе с pH = 1,5 [66].

В работе [67] исследована агрегация и ориентация различных производных порфирина в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Было обнаружено, что производные арилпорфирина с четырьмя длинными алифатическими цепями образуют многослойные агрегаты на границе раздела газ-жидкость, тогда как из производного порфирина с восемью алифатическими цепями формируются везикулы. Для замещенного производного порфирина с N-алкилпиридиновым фрагментом с более длинной алифатической цепью (C14) на изотерме сжатия наблюдалось более двух фазовых состояний, а для аналогичного производного порфирина с более короткой длиной цепи (C8) можно выделить всего два фазовых состояния. По спектрам поглощения и исследованиям рельефа пленок сделаны выводы о различной форме нанобъектов и образовании агрегатов J-типа.

С целью управления агрегацией порфиринов в ленгмюровских слоях обычно используют следующие подходы: 1) повышение амфифильности молекул за счет химической модификации макроцикла металлом, функционализации периферии гидрофильными группами [68-70]; 2) использование амфифильных разбавителей (например, с молекулами

арахиновой кислоты [71] или жидкого кристалла [72]) для получения смешанных ленгмюровских слоев с молекулами порфирина.

Особенности J-агрегации водорастворимого тетра(п-метилпиридил)порфирина (TMPyP) в матрице производного каликс[8]аренакарбоновой кислоты (C8A) были исследованы в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт [73]. Агрегация TMPyP не была обнаружена в ленгмюровских слоях, однако J-агрегаты производного порфирина были обнаружены в ЛБ пленках Y-типа. На границе раздела воздух-вода порфирин TMPyP удерживался матрицей C8A электростатическими взаимодействиями, и располагался в *edge-on* ориентации вместе с молекулами C8A. Авторы показали, что образование различных типов агрегатов (H или J) зависят от плотности анионных групп. Плотностью групп можно было управлять, изменяя концентрацию молекул матрицы в растворе порфирина и варьируя значения pH водной субфазы.

Известно, что при модификации металлом центра макроцикла порфирина, наблюдается более упорядоченная молекулярная структура при формировании пленок методом ЛБ. Порфирины металла могут образовывать сильные координационные связи с соседними молекулами или подложкой, способствуя формированию регулярных супрамолекулярных структур. В работе авторов [74], показано, что поверхностно-активный тетрафенилпорфирин цинка образует плотно упакованные пленки на границе раздела фаз газ-жидкость. Было показано, что молекулы на поверхности воды располагались в *edge-on* ориентации. На спектрах поглощения пленок наблюдались сдвиги основных полос в длинноволновую область. Показано, что пленки обладали сильной флуоресценцией, которая свидетельствовала об образовании хорошо упорядоченных J-агрегатов.

Сочетание в пленках как мономеров, так и агрегатов порфирина может способствовать улучшению сенсорных свойств. В работе [75] была получена ЛБ пленка тетрафенилпорфирина хлорида (III) железа (FeP) на поверхности электрода и оксида индия-олова. С помощью циклической вольтамперометрии

контролировались окислительно-восстановительные процессы Fe(III)/Fe(II). Полученные пленки содержали как мономеры, так и агрегаты порфирина и обладали высокой чувствительностью к обнаружению кислорода.

Отдельный интерес вызывают вопросы, связанные с формированием и особенностями агрегации мономолекулярных слоев производных порфирина на границе раздела фаз газ-жидкость [76]. Как показали исследования последних лет [77,78], одним из эффективных внешних факторов в технологиях Ленгмюра, влияющих на структуру, стабильность и фазовое состояние ленгмюровских слоев является температура субфазы. Изменение температуры субфазы способно вызывать переупаковку молекул в ленгмюровском слое, что проявляется в изменении поверхностного потенциала. Это выражено наиболее ярко, когда молекулы, формирующие ленгмюровский слой, обладают большим дипольным моментом. Однако в литературных источниках отсутствует информация по исследованию влияния температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев производных порфирина. В случае мезогенных молекул 4-n-октил-4'-цианобифенила повышение температуры субфазы с 23 до 43 °C приводит к существенному уменьшению их эффективного дипольного момента от 0,623 D до 0,099 D [79]. Вероятно, рост температуры субфазы способствует более сильному диполь-дипольному взаимодействию и связыванию молекул в димеры, которые обладают меньшим суммарным дипольным моментом. Формирование димеров, расположенных своими длинными осями параллельно поверхности раздела фаз, приводит к увеличению площади, занимаемой ленгмюровским слоем. Следствием такого увеличения является уменьшение прочности ленгмюровского слоя, что может способствовать его более раннему коллапсу. В этой связи целесообразно провести исследование по влиянию температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев и пленок производных порфирина на твердых подложках.

1.7 Взаимодействие порфирина с ПАВ

В основном, механизмы межмолекулярных взаимодействий порфирин-ПАВ рассматривались в растворах, с целью предотвращения агрегации

порфиринов и обеспечения их фотодинамической активности [80, 81]. Однако особенности этого взаимодействия могут быть полезны при формировании ленгмюровских слоев и тонких пленок на твердых подложках. Поверхностно-активные вещества классифицируются на неионные, катионные, анионные и амфотерные типы в зависимости от заряда их гидрофильных головных групп. Неионные ПАВ имеют незаряженные головные группы, катионные - положительно заряженные, анионные - отрицательно заряженные, а амфотерные (цвиттерионные) могут менять заряд в зависимости от pH среды [82]. Разнообразие порфиринов и ПАВ, а также взаимодействие между этими двумя компонентами, имеет решающее значение для поведения молекулярных систем при формировании пленок и пленочных структур на их основе. Более того, ряд других факторов, таких как концентрация порфиринов и ПАВ являются определяющими [83,84].

Известно, что межмолекулярное взаимодействие порфирина с ПАВ в водных растворах могут приводить к самосборке различных супрамолекулярных структур, включая комплексы пигмент-поверхностно-активное вещество, J- и H-агрегаты и солюбилизированные красители [81,85-88]. Путем выбора подходящих пар порфирин-ПАВ, а также влияния внешних и внутренних факторов, открываются возможности для контроля формирования агрегатов желаемой молекулярной упаковки (таких как агрегаты J- или H-типа).

Помимо этого, присутствие ПАВ в среде позволяет контролировать поверхностную кислотность [89], что в свою очередь может позволить контролировать процессы протонированния молекул порфирина на границе раздела фаз газ-жидкость. Известно, что вблизи мицелл катионных ПАВ значение pH повышается (количество ионов OH^-увеличивается), а вблизи мицелл анионных ПАВ понижается (количество ионов H^+ увеличивается). Так в работе [85] показан процесс образования дипротонированных J-агрегатов H_2TPP, индуцированных ПАВ. Формирование агрегатов происходило в субмицеллярных водных растворах анионного поверхностно-активного

вещества ДСН. Вышеуказанные агрегаты характеризовались палочковидной морфологией и обладали супрамолекулярной хиральностью.

Ранее было установлено [90], что цинк 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфин может образовывать полые гексагональные нанопризмы (Рисунок 11) при добавлении в раствор N,N-диметилформамида (хороший растворитель для этого порфирина) водного раствора (плохой растворитель для порфирина) поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида (CTAB).

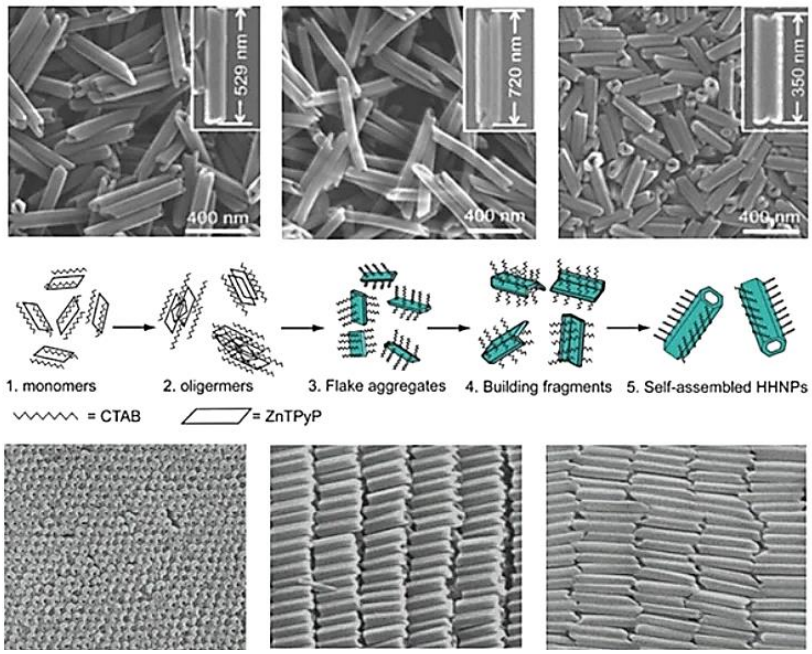


Рисунок 11. СЭМ-изображения гексагональных нанопризм 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфина с контролируемой длиной и соотношением размеров (верхняя панель), предполагаемый механизм самосборки (средняя панель) и СЭМ-изображения трехмерных смектических упаковок (нижняя панель) [90].

Кроме того, агрегаты порфирина, наблюдаемые в растворах ионных и неионных поверхностно-активных веществ, следует классифицировать как премицеллярные комплексы порфирин-поверхностно-активное вещество [91]. Так в работе [88], в неионном мицеллярном растворе TX-100 в присутствии малых концентраций ионного поверхностно-активного вещества ДСН и лаурилсаркозината натрия образовывались дипротоннированные J-агрегаты тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)порфирина. J-агрегаты имели две интенсивные полосы поглощения, соответствующие B- и Q-полосам протонированных

мономеров, при этом наблюдалось уменьшение интенсивности флуоресценции порфирина. Общая интенсивность комбинационного рассеяния света в этих агрегатах оказалась выше, чем в мономерах. Авторы также предположили модель образования J-агрегатов порфирина при добавлении ДСН или лаурилсаркозината натрия в раствор порфирина с ТХ-100 (Рисунок 12).

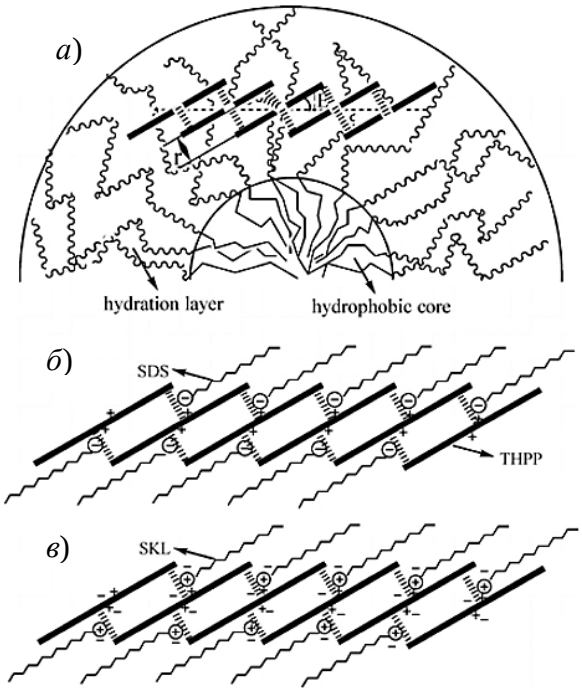


Рисунок 12. Схематическое представление J-агрегатов в гидратационном слое мицелл ТХ-100 (*а*) и эскиз вида сбоку для предлагаемой модели образования J-агрегатов с ионными парами и водородными связями для тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)порфирина в присутствии головных групп *б*) ДСН и *в*) лаурилсаркозинат натрия (Cl^- и H^+ представлены символами – и + соответственно) [88].

В работе авторов [92] были изучено формирование слоев Ленгмюра и пленок липофильного мезотетра(4-додециламиносульфофенил)порфирина в смеси с анионным поверхностно-активным веществом гексадецилсульфатом натрия. Было показано, что при низком поверхностном давлении молекулы порфирина упаковывались под наклоном относительно поверхности субфазы, тогда как при высоком поверхностном давлении макроцикл порфирина ориентировался перпендикулярно к субфазе. На изотерме сжатия наблюдалась новая конденсированная фаза, связанная с добавлением ПАВ. Анализ изображений плёнок на твёрдых подложках подтвердил, что эта фаза

формируется в результате сегрегации ПАВ. Методом флуоресцентно-визуализирующей микроскопии показано постепенное превращение агрегатов порфирина в крупные «острова» в пленках ЛБ.

Известно, что присутствие ПАВ в плёнках ЛБ снижает π-π взаимодействие между молекулами порфирина, что, в свою очередь, приводит к уменьшению их агрегации. Было показано, что истинные ленгмюровские монослои протопорфирина IX цинка(II) были сформированы при смешивании с поверхностно-активными веществами [93]. Для формирования слоев Ленгмюра и пленок ЛБ использовали смеси порфирина с N-гексадецилэтилендиамином, гексадецилтриметиламмония бромидом и дидодецилдиметиламмония бромидом в мольном соотношении 1:2. Спектры поглощения указывали на образование H-агрегатов порфирина, а введение ПАВ в пленку порфирина уменьшало π-π взаимодействие между макроциклами порфирина и агрегаты распадались до мономеров. Результаты работы показали, что гибриды протопорфирина IX цинка(II)/ПАВ обладают хорошей смешиваемостью, а в гибридных пленках ЛБ не существует изолированной фазы или домена, образованного ПАВ.

Таким образом, ПАВ могут влиять на межмолекулярные взаимодействия порфиринов, что, в свою очередь, позволяет управлять их агрегационным поведением. Кроме того, добавление ПАВ может влиять на протонирование порфиринов, что является важным для создания новых функциональных материалов на основе этих соединений.

1.8 Фотоактивные пленки производных порфирина

Исследования фотоэлектрических свойств структур на основе пленок производных порфирина вызывают все больший интерес из-за их широкого спектра применений. Впервые органические красители и в том числе производные порфирина, использовали в качестве базового материала для органических солнечных элементов и были первоначально введены Гретцелем (сенсибилизированный красителем солнечный элемент) [94]. С тех пор исследователи сосредоточили свое внимание на механизме преобразования

энергии фотонов в электрическую энергию в органических молекулах. Этот механизм сравнивают с переносом зарядов в полупроводниковом p-n переходе. Известно, что молекулярные взаимодействия в органических материалах слабы по сравнению с полупроводниками. В молекулах есть два энергетических уровня известные как высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) и низшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) [95], а разница энергий между этими уровнями называется шириной энергетической щели. Понимание энергетической структуры молекул, а также организации молекул в пленках может способствовать более широкому применению производных порфирина для фотоактивных структур [96].

Ранее были получены тонкопленочные слоистые структуры из природного порфирина - хлорофилла, которые были нанесены методом центрифугирования на подложку с электродами из меди [97]. Авторы оценили зависимость количества слоев от величины энергетической щели. Фотопроводимость увеличивалась с количеством слоев, для трех слоев фототок составил 2,6 нА, а для семи слоев ток увеличивался до 7,9 нА. Величина энергетической щели линейно уменьшалась с увеличением количества слоев.

Важным являются вопросы влияния формы нанообъектов на эффективность светопреобразования. Так, в работе [98] исследовано влияние морфологии на фотопроводящие свойства бинарных ионных порфириновых комплексов. Сложные разветвленные структуры и блоки, были выращены контролируемым образом путем сочетания стехиометрических количеств мезотетра(4-аминофенил)порфирина и мезотетра(4-сульфонатофенила) порфирина. Молекулы в порфириновых комплексах находились в состоянии J-агрегатов. Фотопроводимость блоков оказалась почти в два раза выше, чем у стержней, но их фотоотклик оказался намного медленее.

Проводимость исследовалась также для пленок, полученных с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. В работе [99] показано, что H_2TPP и тетракис(пентафторфенил)порфирины (CuTPP) могут образовывать стабильные монослои на границе раздела вода-воздух. Обнаружено, что перенесенные

пленки (методом Ленгмюра-Блоджетт) обладали анизотропией электропроводности. Основные значения электропроводности, полученные в зависимости от направления сжатия, составляли $2{,}6\times10^{-5}$ и $8{,}9\times10^{-5}$ См×см$^{-1}$, соответственно для CuTPP и H_2TPP.

В другой работе [100], с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт были получены пленочные структуры металл-изолятор-металл. В качестве диэлектрика использовался гематопорфирин(IX)бис()Ru(III)(P(OCH_3)$_3$)$_2$ с комплексом Br(RuHP(Ph)$_2$) и 7,8-диметил-3,10-динонил-изоаллоксазин. Высокая фотопроводимость наблюдалась в структуре с пленками Y-типа. При этом, структура с пленками Z-типа демонстрировала низкий фотоотклик и не большую плотность фототока короткого замыкания.

1.9 Квантово-химическое моделирование свойств порфирина

Квантово-химическое моделирование позволяет предсказывать свойства молекул производных порфирина и их димеров, определять наиболее энергетически выгодные геометрические конфигурации с целью интерпретации результатов эксперимента. Теоретические расчеты не только объясняют экспериментальные результаты, но и позволяют целенаправленно проектировать новые соединения порфирина с заданными свойствами. Моделирование позволяет выявить физико-химические закономерности влияния протонирования и агрегации на свойства производных порфиринов, что является важным для их практического применения.

Ранее теоретически изучалась возможность получения трикислот и тетракислот порфирина [101]. На основе анализа оптимизированной геометрии и электронной структуры моделей протонированных молекул порфирина авторами было теоретически подтверждено, что дальнейшее протонированние дипротоннированного порфирина приводит к образованию трикислот и тетракислот порфирина. Дополнительные атомы водорода присоединялись к внутренним атомам азота протонированных порфиринов и приводили к перестройке ароматической системы с участием α-, β- и мезоуглеродов. Атомы водорода, присоединенные к пиррольным атомам азота, приводили к искажению

структуры порфиринового макроцикла, а наличие длинных заместителей приводило к образованию три- или тетракислот порфирина.

Задача по моделированию стабильной структуры агрегатов порфирина требует комплексного подхода, учитывающего как молекулярную структуру отдельных молекул порфирина, так и их межмолекулярные взаимодействия в агрегатах. Ранее было проведено теоретическое исследование агрегации [5-{4-(3-триметиламмоний) пропилоксифенил}- 10,15,20-трифенилпорфирина] хлорида, поведение которого при агрегации было ранее экспериментально исследовано [102]. Результаты показали, что агрегат H-типа, в котором молекулы порфирина расположены друг на друге, а положительно заряженные заместители расположены на противоположных сторонах молекул, является наиболее стабильной структурой.

Информация об электронной структуре производных порфирина важна для понимания фотохимических и фотофизических реакций в готовых устройствах. С целью разработки эффективного сенсибилизатора для солнечных элементов сенсибилизированных красителем, в работе [103] методами теории функционала плотности (DFT) был исследован мезо-тетрафенилпорфирин цинка, имеющий различные β-заместители. Было показано, что для воспроизведения экспериментальных данных необходимо использовать гибридный функционал B3LYP и базис 6-31G*. Установлено, что большинство электронных переходов описываются четырехорбитальной моделью Гутермана [34] и представляют собой $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Сделаны выводы о том, что эффективность элемента может быть повышена за счет увеличения π-сопряжения и электроноакцепторной способности β-заместителя.

В работе [104], было проведено исследование (Рисунок 13) методом TD-DFT (с использованием полностью электронных базисных наборов STO-TZ2P и модели сольватации COSMO [105]) влияния дипротонирования на УФ- и ИК-спектры тетрафенилпорфирина со свободным основанием и тетракис(п-аминофенил)порфирина. Сильное длинноволновое смещение Q-полос

дипротоннированного тетракис(п-аминофенил)порфирина было объяснено повышением энергии уровня HOMO и понижением энергии уровня LUMO.

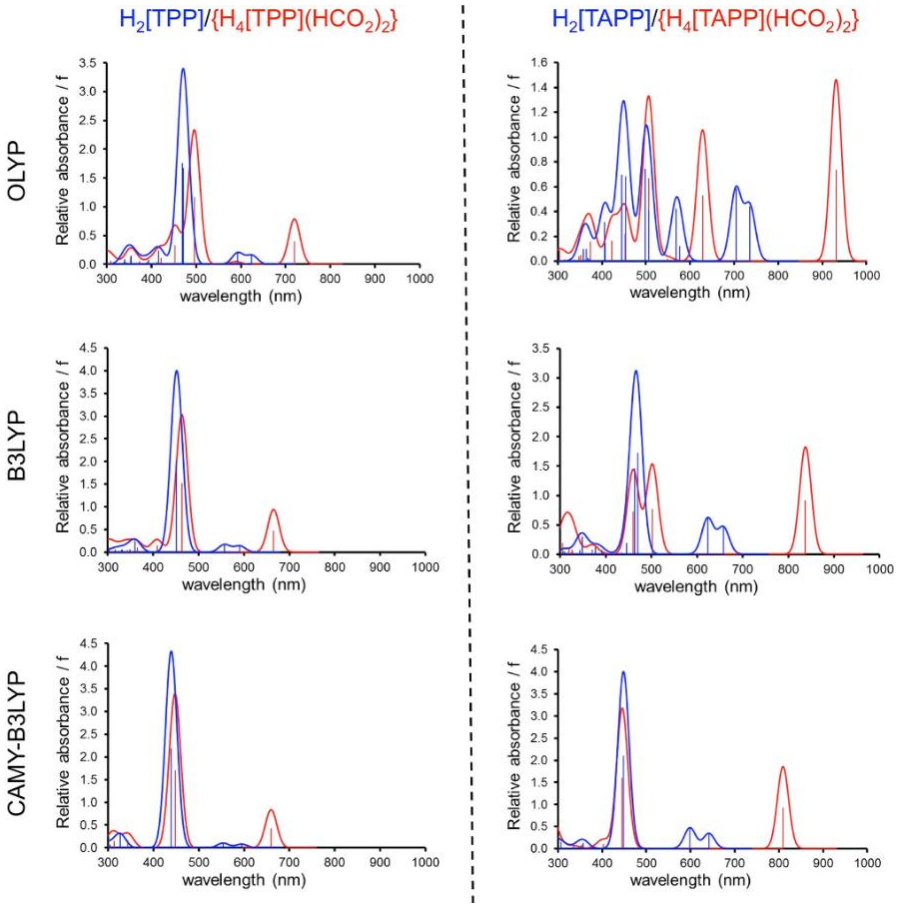


Рисунок 13. Рассчитанные спектры TD-DFT в УФ- и ИК диапазонах в дихлорметане (COSMO) в зависимости от обменно-корреляционного функционала [104].

Выбор параметров моделирования играет ключевую роль в получении корректных и достоверных результатов, поскольку от них зависит точность воспроизведения электронных, геометрических и оптических характеристик исследуемых производных порфиринов. Было установлено, что гибридный функционал B3LYP обеспечивает значительно лучшее описание оптических характеристик дипротоннированного тетрафенилпорфирина и мезо-тетракис(4-аминофенил)порфирина, чем обычный функционал OLYP [106,107]. При этом применение функционала обменной корреляции CAM-B3LYP не приводило к улучшению результата.

Ключевым фактором является влияние химической модификации периферии макроцикла молекул порфирина на их электронные свойства.

Изменения в структуре периферийных групп могут существенно повлиять на распределение электронной плотности, оптические характеристики и реакционную способность молекул. Для точного понимания этих изменений и их воздействия в работе авторов [108] методами DFT и TD-DFT на уровне теории PBE0/6-31G(d)/6-31+G(d) проведено исследование электронной структуры для симметрично мезо-замещенных порфиринов. Результаты показали, что на плоское строение макроцикла порфирина влияет введение заместителей в мезопозиции. Анализ оптимизированной структуры показал, что введение электроноакцепторных групп вызывает плоскостную деформацию в макроцикле, тогда как объемные заместители вызывают внеплоскостную деформацию. При этом электроноакцепторные группы изменяют вырожденность орбиталей HOMO и HOMO-1, а интенсивность и гипсохромный сдвиг полосы Соре увеличивается при введении электроноакцепторных групп.

1.10 Выводы по главе

Были рассмотрены условия протонирования и образования агрегатов порфиринов в растворах, так и в составе тонких пленок. Можно отметить, что в настоящее время наиболее важными становятся вопросы, касающиеся поиска условий и закономерностей формирования бездефектных и однородных пленок порфирина с заданными свойствами.

Несмотря на большой интерес к порфиринам для использования в различных прикладных целях, теоретических исследований в этой сфере по-прежнему мало. Поэтому были рассмотрены вопросы, связанные с моделированием молекул порфирина квантово-химическими методами.

Подводя итог, стоит отметить, что в литературе отсутствует достаточная информации о физико-химических закономерностях протонирования и агрегации производных порфирина в составе ленгмюровских слоев и пленках на твердых подложках. В частности, не уделено должного внимания вопросам, связанным как с получением ленгмюровских слоев протонированных порфиринов при различных составах и температурах субфазы, так и изменением

свойств протонированных порфиринов, в составе пленок и пленочных фотоактивных структурах.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНОК P-OH НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Многие исследования [109-114] показали, что в ленгмюровских технологиях температура субфазы является одним из важнейших внешних факторов, существенно влияющих на формирование ленгмюровских слоев и пленок на твердых подложках. Переупаковка молекул в ленгмюровском слое, вызванная изменением температуры субфазы, отражается в изменении величины модуля сжатия и площади на молекулу в плотноупакованном состоянии. Таким образом, изменение температуры субфазы позволяет контролировать молекулярную организацию порфирина в ленгмюровском слое. Молекулы порфиринов не являются классическими амфифилами и поэтому влияние температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев может быть весьма сложным.

В этой связи, в данной главе проведено исследование по влиянию температуры субфазы (в диапазоне от 1 до 40 °C) на формирование ленгмюровских слоев 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина и характеристик его тонких пленок, перенесенных на твердые подложки.

2.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов

5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил) порфирин (Рисунок 14) был синтезировано в соответствии с методикой [115]. Для синтеза P-OH к 6 мл уксусной кислоты добавляли 1,165 г (3,36 ммоль) *n*-гексадецилбензальдегида и 0,137 г (1,12 ммоль) *n*-гидроксибензальдегида, растворенные в 12 мл пропионовой кислоты. Кипятили в течение 5 мин, а затем по каплям добавляли 0,3 г (4,5 ммоль) пиррола в 6 мл нитробензола и кипятили 2,5 ч. Экстрагировали в системе CH_2Cl_2/вода. Органический слой несколько раз промывали водой и концентрировали на роторном испарителе, целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент хлористый метилен:гексан 4:1)

и сушили над P_2O_5. Выход вещества составил 0,196 г (13%). Характеризация P-OH проводилась методом ^{1}H-ЯМР ($CDCl_3$).

Структура порфирина содержит три гидрофобных гексадецилоксифенильных фрагмента (A) и один полярный гидроксифенильный фрагмент (B), т.е. молекула относится к типу A3B. Межмолекулярные связи с водой у неполярных фрагментов меньше, чем у полярных, поэтому при уменьшении площади, занимаемой ленгмюровским слоем, слабо связанные с водой части молекул будут отрываться от воды в первую очередь, а сильно связанные – в последнюю. Таким образом наличие полярного и неполярного фрагментов должно способствовать вполне однозначной ориентации молекул на поверхности воды: неполярными частями вверх, а полярными – вниз.

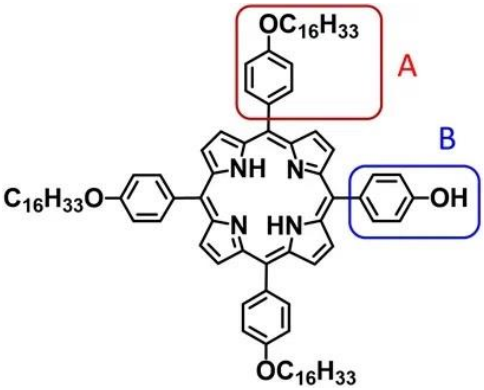


Рисунок 14. Структурная формула 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина.

На начальном этапе была получена равновесная геометрия P-OH методом молекулярной механики MM+ [116]. Установлено, что P-OH демонстрирует признаки истинного раствора с хлороформом в качестве растворителя. Далее, на основе полученных данных, методом квантово-химического моделирования с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP, базис 6-31G) были получены молекулярные модели изучаемого производного порфирина в газовой среде и предложены возможные виды их расположения на поверхности субфазы (Рисунок 15). Моделирование равновесных конфигураций молекулы P-OH проводили в программном пакете Orca-4.2.1 [117]. Для анализа

результатов моделирования и расчета площади проекции молекулы P-OH применялась программа Chemcraft 1.2.0 [118].

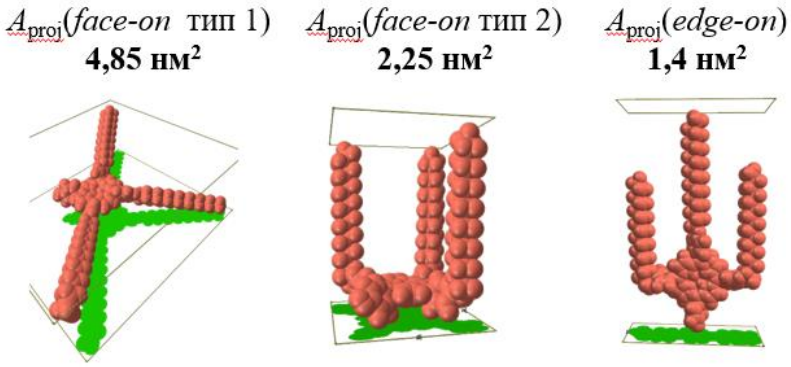


Рисунок 15. Возможное расположение молекулы P-OH на поверхности воды (площади проекции молекулы показана зеленым цветом).

A_{proj} (*face-on* тип) и A_{proj} (*edge-on* тип) – площади проекции (тени) молекулы порфирина с ориентацией лицевой стороной и ребром относительно субфазы.

Ленгмюровские слои P-OH формировали методом Ленгмюра на границе раздела воздух/вода на установке KSV Nima LB Trough KN2002 (Рисунок 16).

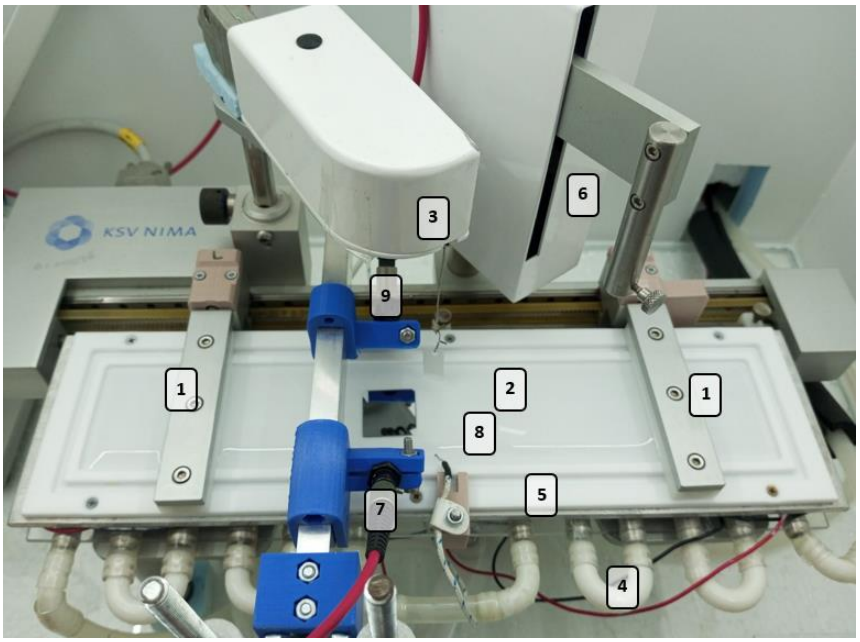


Рисунок 16. Схема установки для формирования ленгмюровских слоев и регистрации их спектров поглощения: 1 – подвижные барьеры, 2 – пластинка Вильгельми; 3 – датчик поверхностного натяжения; 4 – система термостатирования ванны; 5 – датчик температуры (термопара); 6 – диппер; 7 – световод с коллиматором осветителя; 8 – зеркало; 9 – световод с коллиматором спектрометра.

Изменение площади ленгмюровского слоя проводили путем его симметричного сжатия двумя подвижными барьерами, скорость движения которых составляла 15 мм/мин.

Поверхностное натяжение контролировали методом взвешивания пластинки Вильгельми, точность измерения поверхностного натяжения весами Вильгельми составляла 0,03 мН/м. Регистрировали зависимости поверхностного давлением (π) от средней площади на молекулу (A), которую рассчитали по формуле:

$$A = \frac{S}{N} = \frac{S}{N_A \cdot C \cdot V} \ , \qquad (1)$$

где S – общая площадь ленгмюровского слоя на поверхности воды, N – на общее количество молекул в этой области, N_A – число Авогадро, C и V – концентрация и объем рабочего раствора, распределенного по поверхности воды, соответственно.

В качестве субфазы использовали дистиллированную воду, подготовленную на установке ДЭ-10М. Термостатирование субфазы осуществляли системой термостабилизации на основе термостата LOIP-105A. Температуру субфазы измеряли термопарой и поддерживали равной 1, 10, 20, 30, 40 °С с точностью 0,2 °С. Температура воздуха при проведении экспериментов была равной 23 °С.

Для приготовления раствора с Р-ОН использовался хлороформ фирмы «Компонент-Реактив», эталонной чистоты ТУ СОМР 3-030-06. Для формирования ленгмюровских слоев готовили раствор Р-ОН в хлороформе с концентрацией $C_{\text{Р-ОН}} = 10^{-4}$ М. Готовый раствор вносили на поверхность водной субфазы в количестве 25, 50, 75 и 100 мкл. Время испарения хлороформа после внесения аликвоты раствора Р-ОН на поверхность водной субфазы до начала сжатия ленгмюровского слоя составляло 10 мин.

Для расчета модуля сжатия (C^{-1}) и сжимаемости ленгмюровского слоя (K_0) на изотермах выделяли участок, близкий к линейному и включающий точку перегиба [119-121], определяли координаты его границ – A_1, A_2, π_1, π_2 – текущие

значения площади, приходящейся на одну молекулу, и поверхностного давления. К выделенному участку достраивали касательную, по которой делали расчеты по формулам (2) и (3):

$$K_0 = -\frac{1}{A}\left(\frac{dA}{d\pi}\right)_{T=Const} \approx -\frac{1}{A_m}\left(\frac{\Delta A}{\Delta \pi}\right) = -\frac{1}{A_m}\cdot\left(\frac{A_2-A_1}{\pi_2-\pi_1}\right) \quad (2)$$

$$C^{-1} = \frac{1}{K_0} \quad (3)$$

Параметры касательной на изотермах сжатия определяли по формулам (4) и (5):

$$a = \frac{\Delta\pi}{\Delta A} = \frac{\pi_2-\pi_1}{A_2-A_1} \quad (4)$$

$$b = \pi_m - \frac{\Delta\pi}{\Delta A}\cdot A_m = \pi_m - \frac{\pi_2-\pi_1}{A_2-A_1}\cdot A_m \quad (5)$$

где A_m, π_m – средние значения площади, приходящейся на одну молекулу, и поверхностного давления на выбранном линейном участке изотермы ($A_m = \frac{A_2+A_1}{2}$, $\pi_m = \frac{\pi_2+\pi_1}{2}$).

A_0 находится для ненапряженного слоя, (т.е. в точке пересечения касательной к выбранному участку с осью абсцисс) из условия $\pi_0 \equiv 0 = a\cdot A_0 + b$:

$$A_0 = -\frac{b}{a} \quad (6)$$

Перенос слоев Ленгмюра осуществляли методом Ленгмюра-Шеффера на твердые подложки – пластины монокристаллического кремния (по 1 переносу) и на стеклянные подложки (по 8 переносов). Перед переносом твердые подложки обрабатывали хлороформом с использованием ультразвуковой ванны мощность 30 Вт в течение 3 минут.

Слои Ленгмюра формировались и готовились одинаково для всех процессов переноса: для каждой из температур использовался один и тот же рабочий раствор с одной и той же концентрацией $C_{P\text{-}OH} = 10^{-4}$ М, на поверхность наносился одинаковый объем рабочего раствора V = 75 мкл, и задавалась одинаковая степень сжатия ленгмюровского слоя (отношение исходной площади, которая максимальна при данной конструкции ванны, к площади, занимаемой слоем в конце сжатия), равная 3,7, что обеспечивает одинаковую поверхностную концентрацию молекул на единицу площади и позволяет

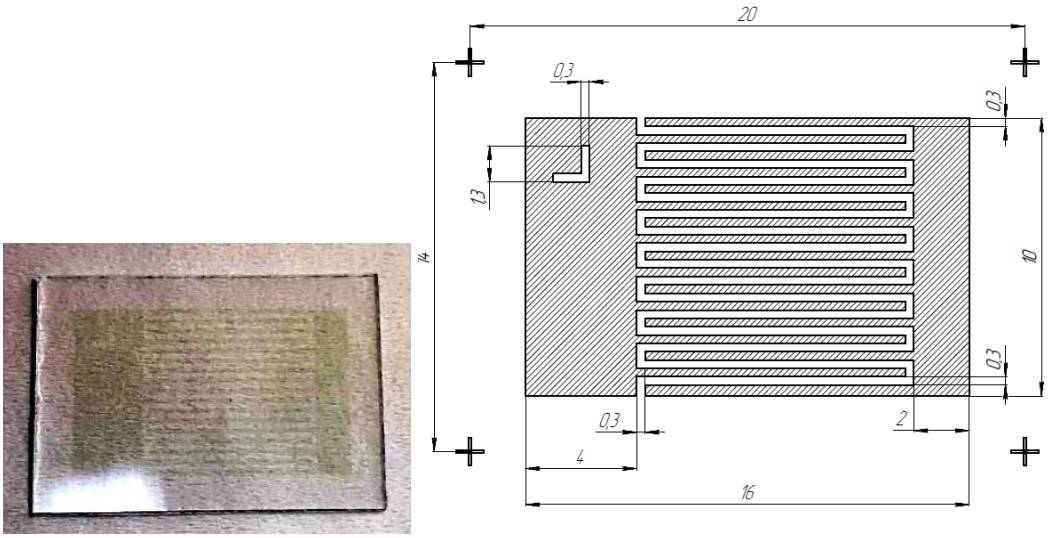
сравнивать между собой параметры ленгмюровских слоев и пленок, полученных при разных температурах.

Рельеф поверхности тонких пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NANO (AFM NT-MDT). Сканирование проводили в полуконтактном режиме с использованием зондов серии HA-HRA/W2C с резонансной частотой 230 кГц и радиусом закругления острия, не более 35 нм. Ток рабочей точки соответствовал высоте зонда над поверхностью образца 2,5 нм, скорость записи скана составляла 0,8 Гц. Для обработки сканов и анализа особенностей рельефа поверхностей тонких пленок использовали программное обеспечение Gwydion [122].

Для регистрации спектров поглощения слоев Ленгмюра на поверхности воды в диапазоне длин волн 380-1100 нм использовали установку на основе широкополосного спектрометра Ocean Optics QE Pro-FL. Луч от галогеновой лампы спектрометра подавали через оптоволокно с коллиматором 7 (Рисунок 16). Далее луч направляли на поверхность водной субфазы под углом 45 градусов, затем он отражался от металлического зеркала 8 на дне ванны и попадал в коллиматор 9 и оптоволокно, соединенное с оптическим входом спектрометра (Рисунок 16).

Для регистрации спектров поглощения пленок P-OH, перенесенных на твердые подложки, использовали тот же спектрометр Ocean Optics QE Pro-FL. В этом случае ванна не заполнялась водой, а образец (стеклянная подложка с нанесенной пленкой) укладывался на зеркало.

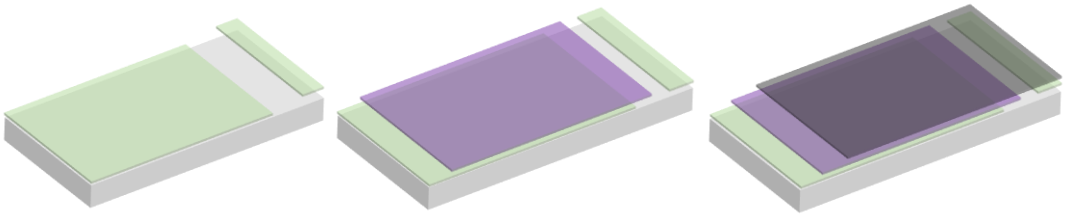
Для исследования фотоэлектрических характеристик планарных структур и сэндвич-структур использовался анализатор полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A. Формирование планарных структур с пленками P-OH, ленгмюровские слои P-OH переносили методом Ленгмюра-Шеффера на подложки из оптического стекла с покрытием из оксида индия-олова (ITO) в виде рисунка встречно-штыревых полосковых электродов. Толщина слоя ITO составляла 14 мкм, зазор между электродами равен 300 мкм (Рисунок 17).



а) *б*)

Рисунок 17. Подложка со встречно-штыревой системой ITO электродов: фото (*а*) и чертеж с указанием размеров (*б*).

Для исследования фотоэлектрических характеристик пленочных структур сэндвичевой конфигурации электродов, в качестве подложек использовались стекла с ITO покрытием и разделительной дорожкой. Поверх слоя P-OH наносился верхний контактный электрод на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Схема расположения слоев в сэндвич-структуре представлена на рисунке 18.



а) *б*) *в*)

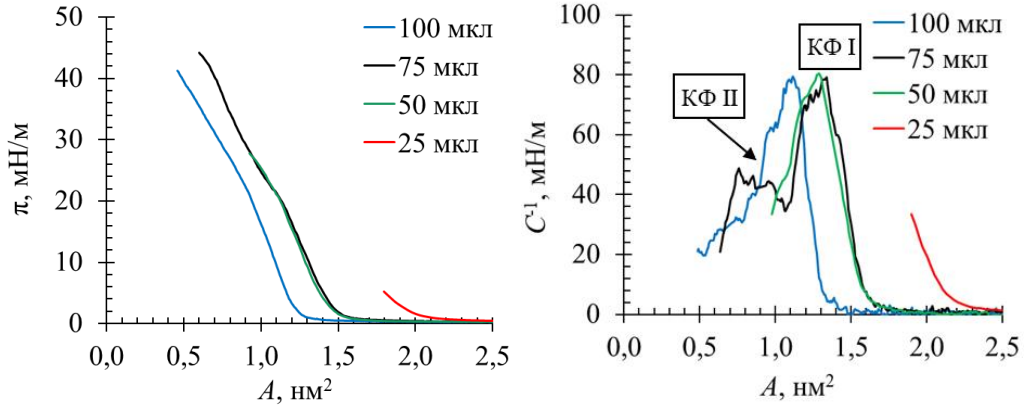
Рисунок 18. Схема расположения слоев в сэндвич-структуре (*а*-*в*).

Все измерения проводили в темноте и при освещении галогеновым осветителем MLC-150C мощностью 150 Вт и цветовой температурой 3500 K.

2.2 Выбор оптимального объема наносимого рабочего раствора и степени сжатия ленгмюровского слоя P-OH

Для формирования ленгмюровского слоя необходимо было определить оптимальный объём рабочего раствора, наносимого на поверхность водной субфазы. Для этого были получены π-A изотермы сжатия для разного объема

рабочего раствора V = 25, 50, 75 и 100 мкл (Рисунок 19*а*). Анализ зависимостей модуля сжатия от площади на молекулу в ленгмюровском слое (C^{-1}-A) показал, что при увеличении объема рабочего раствора изотермы смещаются в область меньших значений A (Рисунок 19*б*).



а) *б*)

Рисунок 19. Изотермы сжатия π-A (*а*) и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу C^{-1}-A (*б*) ленгмюровского слоя P-OH при различных объемах рабочего раствора.

Такое смещение изотерм наблюдается для многих производных порфирина и их аналогов со сложной структурой. В наших публикациях этот факт отмечался для симметрично и асимметрично замещенных порфиринов [71,116, 123,124].

Сравнивая изотермы сжатия (Рисунок 19*а*) можно отметить, что при внесении $V = 25$ мкл рабочего раствора на поверхность водной субфазы полноценно формируется лишь газовая фаза ленгмюровского слоя P-OH, в то время как конденсированная фаза даже при полном сжатии ленгмюровского слоя находиться в начальной стадии формирования. Об этом свидетельствует отсутствие точки перегиба на изотермах. Поскольку необходимый участок изотермы для расчета параметров ленгмюровского слоя отсутствует, то были рассчитаны параметры для точки изотермы при максимальном сжатии. Параметры этой точки приведены в таблицах для справки, но для сравнительного анализа не учитывались. Полученные параметры ленгмюровского слоев для разных объемов рабочего раствора представлены в таблице 1, а графики зависимости A_0 и C^{-1} от объема рабочего раствора V на рисунке 19.

На изотермах сжатия, полученных для V = 50, 75 и 100 мкл, поверхностное давление поднимается выше 25 мН/м. В этих случаях на изотермах присутствует точка перегиба, в которой касательная имеет максимально крутой наклон, а модуля сжатия достигает максимального значения. Таким образом, проявляются характерные признаки формирования устойчивой конденсированной фазы в ленгмюровском слое с наиболее плотной упаковкой молекул Р-ОН [125].

Таблица 1. Параметры ленгмюровских слоев в зависимости от объема рабочего раствора V (T = 23°С).

КФ	V, мкл	A_1, нм^2	π_1, мН×м$^{-1}$	A_2, нм^2	π_2 мН×м$^{-1}$	a мН×м	b мН×м$^{-1}$	A_0 нм^2	C^{-1} мН×м$^{-1}$	K_0 м× мН$^{-1}$
I	25	5,00	1,7	1,80	5,0	-18,6	38,5	2,07	35,0	0,0285
I	50	1,50	5,4	1,10	20,6	-86,7	111,0	1,47	75,1	0,0133
I	75	1,36	7,5	1,28	11,5	-60,0	88,5	1,48	77,3	0,0130
I	100	1,30	4,3	1,00	19,8	-66,2	82,2	1,24	70,0	0,0143
II	75	0,80	34,6	0,72	39,0	-64,2	85,5	1,33	48,4	0,0207

*V – объем рабочего раствора Р-ОН, вносимого на поверхность водной субфазы; A_1, A_2, π_1, π_2 – координаты начала и конца участка изотермы, для которого рассчитывались параметры (с индексом 1 – значения площади на молекулу в ленгмюровском слое на поверхности воды и поверхностного давления для более разреженного слоя, с индексом 2 – для более конденсированного); a, b – коэффициенты уравнения касательной к выбранному участку изотермы; A_0 – площадь на молекулу в слое Ленгмюра, рассчитанная по формуле 6; C^{-1} и K_0 – модуль сжатия и сжимаемость слоя, соответственно.

Интересной особенностью для случая V = 75 мкл является то, что на графике C^{-1}-A наблюдается два максимума: для КФ I при $A_{1,2}$ = 1,36-1,28 нм^2 со значениями C^{-1} = 77,3 мН/м и A_0 = 1,48 нм^2 и для КФ II при $A_{1,2}$ = 0,72-0,8 нм^2 со значениями C^{-1} = 48,4 мН/м и A_0 = 1,33 нм^2. При этом для второго состояния точка перегиба на изотерме сжатия также легко определяется (как и для первого состояния), т.е. перестройка молекул в слое не приводит к развитию коллапса и формированию объёмных складок (напомним, что в этом случае давление в слое, как правило, падает при увеличении сжатия). Наличие этих двух состояний, предположительно, могут быть связаны с формированием агрегатов различного типа (Рисунок 19*б*).

Можно заметить, что для V = 50 и 75 мкл величины A_0 и C^{-1} имеют практически одинаковые значения (Рисунок 20), при этом значения модуля сжатия достигают максимума, что косвенно свидетельствует о формировании оптимальной упаковки молекул P-OH в слое в ориентации *edge-on*.

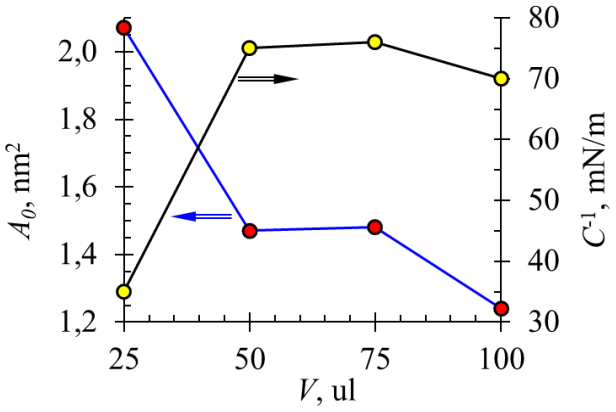


Рисунок 20. Зависимости параметров A_0 и C^{-1} от объема рабочего раствора V (T = 23°C).

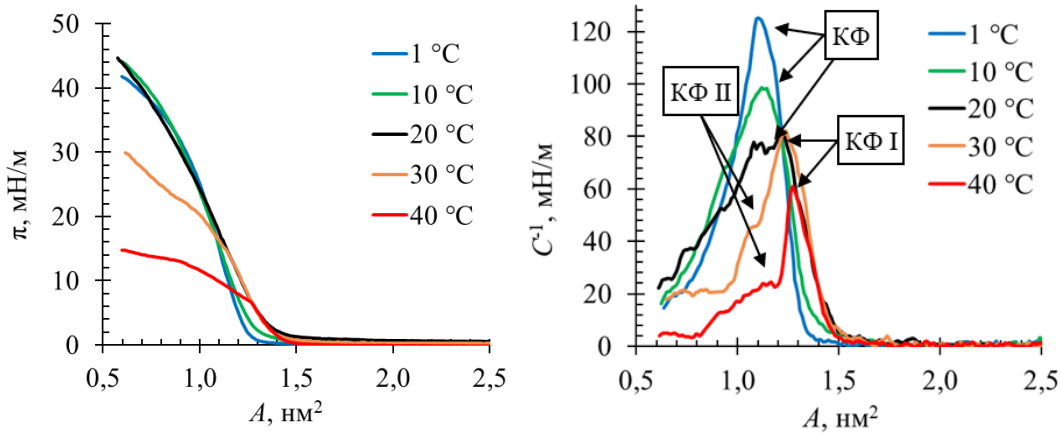
Другими словами, случай V = 75 мкл является наиболее оптимальным, исходя из следующих соображений: во-первых, на π-A изотерме имеется протяженная газовая фаза (признак равномерного распределения молекул в слое), во-вторых, при сжатии слоя формируются два конденсированных состояния, которые без разрушения постепенно переходят из одного в другое, что может дать дополнительную информацию по особенности упаковки молекул в слое. В этой связи, все дальнейшие исследования проводились с использованием объема рабочего раствора равного V = 75 мкл (Рисунок 19*а*).

Кроме того, для первого конденсированного состояния – КФ I (которому соответствует первый максимум на кривой C^{-1}-A) была рассчитана площадь рабочей зоны ванны Ленгмюра и определена степень сжатия, равная 3,7 (отношение исходной площади, на которую перед сжатием распределялась аликвота рабочего раствора, к площади, занимаемой слоем в момент формирования КФ I). Это значение площади и степени сжатия было использовано для всех дальнейших исследований и переносов слоев на твердые подложки.

2.3 Влияние температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев P-OH

Для выбранного оптимального объема рабочего раствора равного 75 мкл, было исследовано влияние температуры субфазы на формирование ленгмюровского слоя P-OH.

Как правило, в отличие от классических амфифилов, на изотермах ленгмюровских слоев сложных по строению молекул нет четко выраженных участков, соответствующих формированию отдельных фаз. В этих случаях график π-A зависимости по своему виду напоминает гиперболу. Такое состояние классифицируется как конденсированное жидкое состояние ленгмюровского слоя (L2) [126].Зависимости π-A и C^{-1}-A, полученные при различной температуре субфазы (1, 10, 20, 30 и 40 °C) показаны на рисунке 21.



а) *б*)

Рисунок 21. Изотермы сжатия ленгмюровского слоя (*а*) и C^{-1} график зависимости модуля сжатия от площади на молекулу A в слое (*б*) при различных температурах субфазы.

При низких температурах (1 и 10 °C) на графиках C^{-1}-A зависимостей (Рисунок 21*б*) можно видеть один максимум, т.е. при сжатии слоя формируется одна конденсированная фаза. У такого слоя сравнительно высокие значения модуля сжатия (C^{-1} = 130,2 и 100,3 мН×м$^{-1}$) и малые величины площади, приходящейся на молекулу (A_0 = 1,23 и 1,31 нм^2, для 1 и 10 °C, соответственно), что свидетельствуют о наиболее высокой плотности и упорядоченности молекул в слое с ориентацией *edge-on*.

При температуре 23 °С четко наблюдалось два участка: в диапазоне $A_{1,2}$ = 1,36-1,28 нм^2 – для КФ I и в диапазоне $A_{1,2}$ = 0,72-0,80 нм^2 – для КФ II (Рисунок 21). При T = 20 °С на C^{-1}-A графике также можно видеть два локальных максимума, разделенных небольшим провалом, что могло бы указывать на последовательное формирование двух конденсированных фаз. Однако при 20 °С параметры, рассчитанные для этих участков изотермы, являются очень близкими: для диапазона $A_{1,2}$ = 1,25-1,29 нм^2 величина модуля сжатия составляет C^{-1} = 80,6 мН/м при площади на молекулу равной A_0 = 1,42 нм^2, а для диапазона $A_{1,2}$ = 1,11-1,14 нм^2 величина модуля сжатия составляет C^{-1} = 75,7 мН/м при A_0 = 1,4 нм^2. Вероятно, имеет место перегруппировка молекул P-OH в слое, параметры имеют близкие и относительно высокие значения модуля сжатия, что соответствует формированию одного конденсированного состояния.

При 30 и 40 °С присутствуют два пика, что свидетельствует о формировании по мере сжатия двух типов надмолекулярных упаковок. Но при повышенной температуре высота пиков на C^{-1}-A зависимости, соответствующих КФ II, намного ниже, чем высота пиков для КФ I.

Основные параметры ленгмюровских слоев, сформированных при различных температурах субфазы для изученного соединения, представлены в таблице 2 и на рисунке 22. Здесь на диаграмме графики со сплошной линией и круглыми значками относится к КФ I, а графики со штриховой линией и ромбами относятся к КФ II.

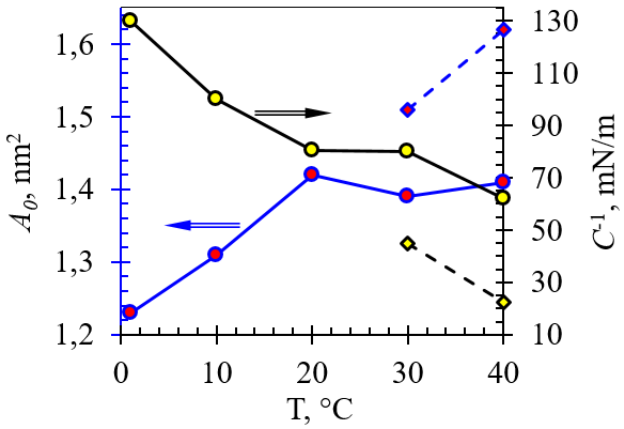


Рисунок 22. Зависимости параметров A_0 и C^{-1} от температуры субфазы (сплошные линии – КФ I, пунктирные линии – КФ II).

Таблица 2. Параметры ленгмюровского слоя в зависимости от температуры субфазы.

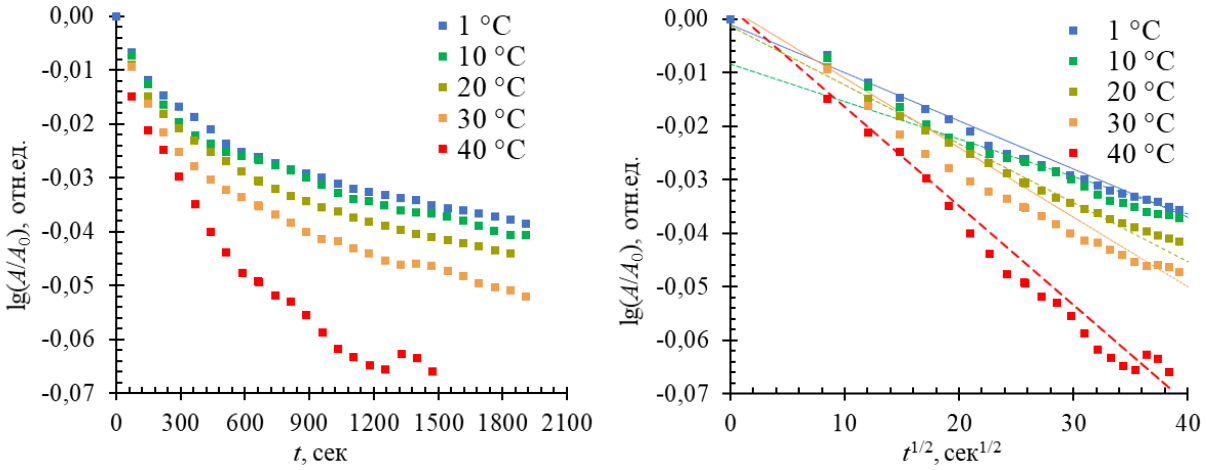
КФ	T, °C	A_1, нм^2	π_1, мН×м$^{-1}$	A_2, нм^2	π_2, мН×м$^{-1}$	a, мН×м	b, мН×м$^{-1}$	A_0, нм^2	C^{-1}, мН×м$^{-1}$	K_0, м×мН$^{-1}$
I	1	1,08	11,9	1,13	17,1	-108	134,0	1,23	130,0	0,0076
I	10	1,13	10,7	1,18	15,2	-86,5	73,8	1,31	100,0	0,0100
I	20	1,25	8,6	1,29	10,8	-63,6	113,0	1,42	80,6	0,0124
I	30	1,24	7,4	1,27	9,6	-63,9	88,8	1,39	80,2	0,0125
II	30	1,08	16,3	1,11	17,8	-41,7	62,0	1,51	45,0	0,0222
I	40	1,29	3,5	1,33	5,6	-47,4	66,7	1,41	62,2	0,0161
II	40	1,16	7,7	1,21	8,5	-18,9	30,6	1,62	22,4	0,0446

**T* – температура водной субфазы; расшифровка остальных переменных дана в подписи под таблицей 1.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что наблюдается общая закономерность – с ростом температуры субфазы ленгмюровский слой становится менее жестким и менее прочным (величина модуля сжатия постепенно уменьшается, а величина расчетной площади A_0 на молекулу – увеличивается). При этом можно выделить два температурных диапазона (область относительно низких температур – 1-10 °C, и область относительно высоких температур – 30-40 °C), в которых формирование конденсированных фаз в процессе сжатия происходит по различным сценариям.

Дополнительную информацию о динамике процессов, протекающих в ленгмюровском слое, дает исследование стабильности слоя (т.е. зависимость убыли площади, занимаемой слоем, от времени). Модель, представленная в работе [127] для классических амфифилов, предполагает, что изменение площади ленгмюровского слоя связано с двумя основными механизмами – растворением вещества ленгмюровского слоя (уходом молекул сурфактанта с поверхности в объем водной субфазы) и ростом зародышей (островков 3D фазы). В первом случае поверхностная концентрация вещества, распределенного по поверхности водной субфазы, пропорциональна времени в степени ½, во втором – в степени 2.

На рисунке 23 представлены зависимости $A/A_0 - t$ для различных температур субфазы, а также зависимости площади от времени в координатах $\lg(A/A_0) - t$, $\lg(A/A_0) - t^{1/2}$.



а) *б*)

Рисунок 23. График относительного изменения общей площади ленгмюровского слоя P-OH в зависимости от времени при различных температурах водной субфазы: *а*) $\lg(A/A_0) - t$, *б*) $\lg(A/A_0) - t^{1/2}$.

Хотя в нашем случае видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются линейной функцией в координатах $\lg(A/A_0) - t^{1/2}$, что согласно теории [127] могло бы свидетельствовать о преобладании диффузионных процессов молекул в водную субфазу. Но поскольку исследования [127] относились к классическим амфифилам, которые могут формировать мицеллы, исследуемый порфирин не растворим в воде, то такое уменьшение площади в нашем случае можно объяснить формированием складчатых структур в слое порфирина, как это отмечено в [128].

Проведенные исследования показали, что наиболее стабильные ленгмюровские слои формируются при температурах субфазы, равных 1, 10 и 20 °C. При этих температурах убыль площади слоя за время эксперимента составила не более 4 % от исходного значения. При температурах субфазы 30 и 40 °C ленгмюровский слой был менее стабильный: убыль площади за время эксперимента составила более 5 %.

2.4 Влияние температуры водной субфазы на оптические характеристики ленгмюровских слоев P-OH

Как правило, спектральные исследования проводятся либо в разбавленных растворах, либо регистрируют спектры пленок на твердых подложках.

Поскольку известно, что спектры поглощения производных порфирина в растворах чувствительны к формированию агрегатов различного типа, были проведены спектральные исследования с целью проанализировать наличие агрегационных процессов и установить тип агрегатов в ленгмюровском слое исследуемого порфирина при различных температурах субфазы. Спектры поглощения ленгмюровских слоев регистрировали с использованием разработанной нами установки (Рисунок 16).

Известно, что спектр поглощения порфиринов в растворах имеет характерные полосы в УФ-диапазоне. У мономера тетрафенилпорфирина полоса Соре (B полоса) находится на длине волны 418-420 нм и соответствует сильному переходу из основного состояния во второе возбужденное состояние $S_0 > S_2$, а также имеются Q-полосы между 500 и 700 нм, которые относятся к слабому переходу из основного состояния в первое возбужденное состояние $S_0 > S_1$. Эти полосы возникают в результате π-π* переходов и могут быть объяснены с учетом четырех граничных орбиталей порфирина, часто называемыми гутермановскими орбиталями [34].

Регистрация спектров поглощения ленгмюровских слоев P-OH предварительно проводилась при разных степенях их сжатия при каждой температуре (1, 10, 20, 30, 40 °C). Исследование спектров поглощения показало отсутствие зависимости формы и положения максимумов полос от степени сжатия слоя. Поэтому спектральные данные на рисунке 24 приведены для фиксированной степени сжатия 3,7 в ленгмюровском слое P-OH.

Максимум полосы Соре P-OH в растворе $CHCl_3$ находится на длине волны 419 нм, что соответствует мономерной форме тетрафенилпорфирина [129]. Для ленгмюровских слоев P-OH, сформированных при различных температурах, максимумы полосы Соре смещены батохромно и находятся в диапазоне длин

волн 436-441 нм (Рисунок 24). При этом чем выше температура субфазы, тем сильнее батохромный сдвиг.

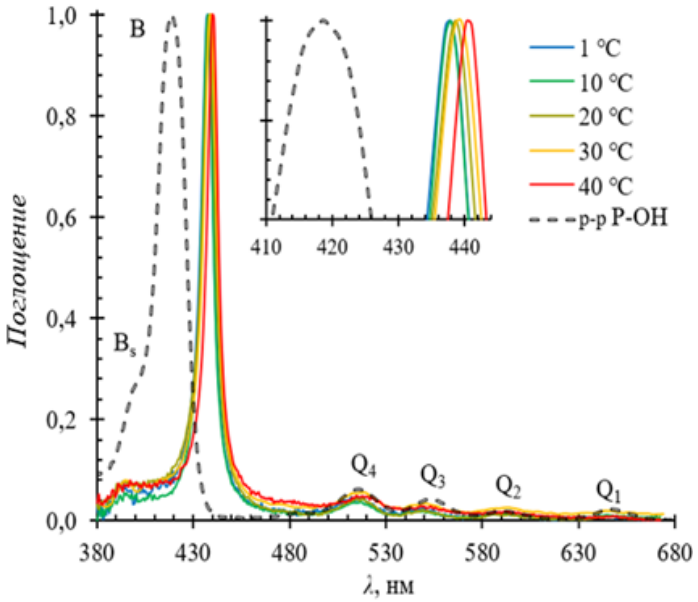


Рисунок 24. Спектры поглощения ленгмюровских слоев P-OH, полученные при различных температурах водной субфазы: 1, 10, 20, 30 и 40°C и раствора $CHCl_3$ с P-OH 20°C.

Таким образом, в ленгмюровских слоях наблюдается значительное смещение полосы Соре в длинноволновую область по сравнению со спектром раствора (на 19 нм при температуре 20 °C), что свидетельствует об образовании агрегатов J-типа [130-133]. Также обнаружено незначительное батохромное смещение Q-полос. Положение Q-полос соответствует порфирину филло-типа, что связано с особенностью и асимметричным расположением периферических заместителей в макроцикле [134].

Для понимания процессов, протекающих на поверхности воды, использовались модельные представления авторов [132,133], которые описали взаимосвязь между расстоянием смещения макроциклов двух соседних молекул порфирина относительно друг друга и спектром поглощения при наличии J-агрегатов. При небольшом смещении плоскостей молекул порфирина относительно друг друга полоса Соре имеет наибольшую интенсивность и наибольший батохромный сдвиг. Величина смещения определяется расстоянием между взаимодействующими диполями, их взаимной ориентацией, вероятностью электронных переходов между разрешенными уровнями молекул

и количеством молекул в агрегатах [132,135,136] (Рисунок 25). Для параллельно выровненных димеров оптическое возбуждение допускается только из основного состояния в одно из двух экситонных состояний в зависимости от угла θ. Для $\theta < 54{,}78$ допустимо состояние с более низкой энергией (приводящее к батохромно смещенной полосе Соре и образованию J-агрегата порфирина), в то время как для $\theta > 54{,}78$ допустимо состояние с более высокой энергией (приводящее к гипсохромно смещенной полосе Соре и образованию H-агрегата порфирина). ΔE_{vdW} - разница в энергиях взаимодействия Ван-дер-Ваальса между основным и возбужденным состояниями [133].

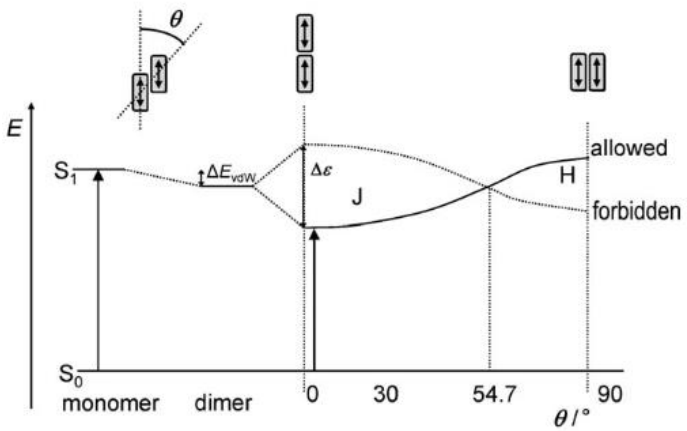


Рисунок 25. Схематическая энергетическая диаграмма для агрегированных димеров с копланарными наклонными переходными диполями [133].

Плечо полосы Соре в спектрах ленгмюровских слоев P-OH отличается от спектра поглощения раствора P-OH в $CHCl_3$ как по характерной форме полосы поглощения, так и по положению ее максимума. В работе [137] методами квантово-химического моделирования было показано, что для аналогичных порфиринов коротковолновое плечо полосы Соре (B_S) отвечает π-π^* переходу с переносом заряда от *мезо*-заместителя на порфириновый остов.

Другой примечательной особенностью является форма полосы Соре. Ширина полосы Соре на полувысоте (ΔFWHM) для ленгмюровских слоев P-OH значительно меньше (на 11 нм), чем на спектре P-OH раствора (Рисунок 24). С одной стороны, положение полос в растворе P-OH в $CHCl_3$ соответствует положению основных полос для H_2TPP, с другой, – уширение пика в спектре

раствора может свидетельствовать о нековалентных взаимодействиях P-OH, которые приводят к образованию от простейших (димеров) до более крупных агломератов [138,139].

Полученные экспериментальные данные находятся в соответствии с приведенным выше литературным анализом агрегационного процесса для порфиринов, что может служить подтверждением формирования J-агрегатов в ленгмюровских слоях исследуемого порфирина.

2.5 Влияние температуры водной субфазы на оптические характеристики пленок P-OH на твердых подложках

Ленгмюровские слои переносили на твердые подложки при различной температуре водной субфазы (8 переносов). Спектры поглощения полученных пленок (Рисунок 26) регистрировали при комнатной температуре (далее по тексту и на рисунках указывается температура субфазы при переносе).

Показано, что практически не видно различия в положениях полос поглощения в спектрах ленгмюровских слоев на водной субфазе и пленок на твердых подложках. Следовательно, перенесенные пленки сохраняют структуру предшествующего слоя Ленгмюра.

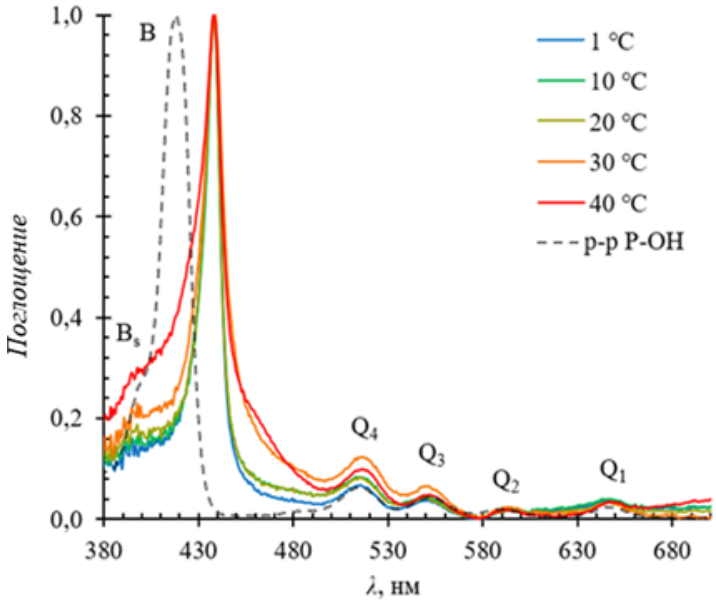


Рисунок 26. Спектры поглощения P-OH пленок, полученных при различных температурах субфазы.

На спектрах образцов, полученных при низкой температуре субфазы 1, 10, 20 °C, ширина полосы Cope на полувысоте (ΔFWHM) практически не изменяется и составляет 8,5 нм. При более высоких температурах субфазы – 30 и 40 °C величина ΔFWHM становится шире и равна 11,5 и 14 нм, соответственно. Такое уширение полосы Cope может быть обусловлено π-π* стэкинговым взаимодействием молекул и образованием наиболее крупных агломератов P-OH различной структуры [140-143].

Таким образом, при увеличении температуры субфазы в диапазоне от 20 до 40 °C, на спектрах поглощения наблюдается закономерное увеличение ширины полосы Cope на полувысоте от 8,5 до 14 нм, что связано с усилением взаимодействия между молекулами P-OH.

2.6 Влияние температуры субфазы на морфологию пленок P-OH на твердых подложках

Исследования пленок, полученных однократным переносом на твердые подложки, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что температура субфазы, при которой ленгмюровский слой формируется и затем переносится на твердую подложку, значительно влияет на рельеф поверхности получаемых пленок, а также на форму, высоту и латеральные размеры нанообъектов на поверхности пленки (Рисунок 27, 28).

На изображениях АСМ (Рисунок 27, T = 1 и 10 °C) можно видеть объекты двух типов: 1) мелкие объекты с небольшой высотой (они представлены в большом количестве), имеющие некоторую упорядоченность и ориентированность, которые формируют рельеф поверхности пленки; 2) неструктурированные объекты с высотой в полтора-два раза выше, чем у типа 1, которые в виде отдельных скоплений не равномерно распределены по поверхности образца.

Нанообъекты имеют вытянутую форму с характерными размерами в длину L_1 = 300-630 нм в ширину L_2 = 130-160 нм, и средней высотой 5,2-6,8 нм.

С повышением температуры субфазы наблюдается укрупнение объектов, сопровождающееся изменением их формы и размеров (Рисунок 27).

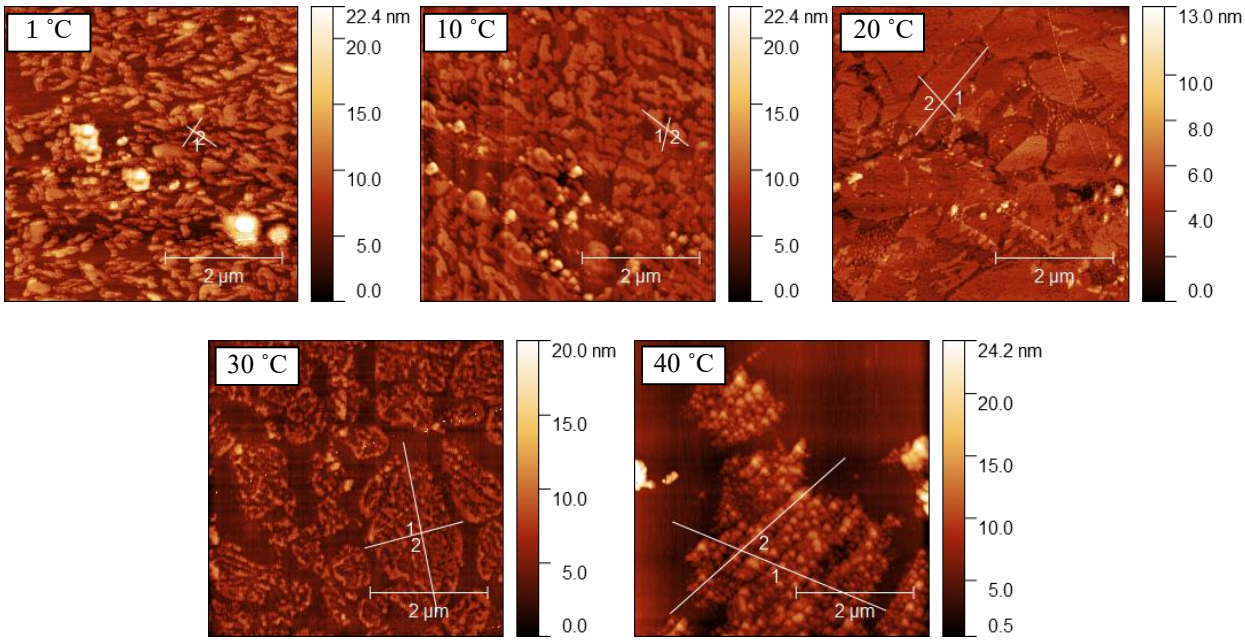


Рисунок 27. АСМ изображения тонких пленок P-OH, перенесенных на твердые подложки при различных температурах субфазы.

При 20 °C пленка на АСМ изображениях выглядит наиболее однородной по высоте и рельефу. С повышением температуры субфазы до 30-40 °C нанообъекты укрупняются. При 40 °C в пленке наблюдаются большие «острова» с размерами 2500 нм и более, в составе которых четко видны наноагрегаты округлой формы с латеральными размерами 100-400 нм и высотой около 5 нм.

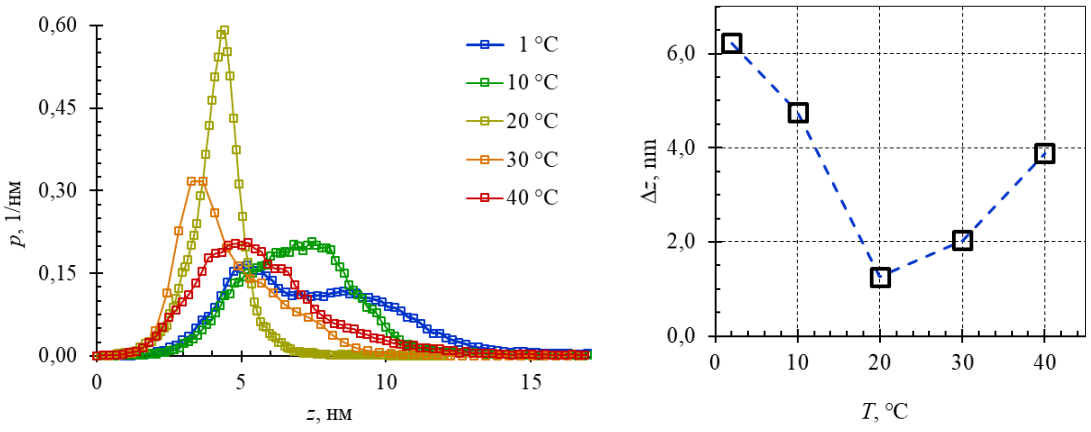
Распределение высот нанообъектов в пленках в основном имеет бимодальный характер (особенно ярко выраженный при 1 °C, Рисунок 28 и Таблица 3).

Таблица 3. Параметры для пленок P-OH, перенесенных при различных температурах субфазы.

T, °C	R_a, нм	$z_{макс}$, нм	$\Delta z=(z_{мин}–z_{макс})$, нм	L_1, нм	L_2, нм
1	2,8	5,2 (8,5)	6,2	300	130
10	2,0	7,5	4,8	630	160
20	0,2	4,4	1,2	1900	700
30	1,7	3,5	2,0	2500	1400
40	1,8	5,0	6,0	2800	2500

*R_a – среднеквадратичная шероховатость; $z_{макс}$ – высота нанообъектов или толщина пленки с максимальной вероятностью (для двухмодального распределения в скобках приведено значение z для второго максимума); $z_{мин}–z_{макс}$ и Δz – ширина пика распределения на полувысоте кривой распределения z-p; L_1, L_2 – латеральные размеры нанообъектов (длина и ширина, соответственно) для пленок.

Распределение нанообъектов по размерам для пленки, сформированной при температуре 20 °С является наиболее узким (Рисунок 28). Ширина его пика на полувысоте (Δz) составляет 1,2 нм, при этом максимум распределения высоты $z_{макс}$ равен 4,4 нм.



а) *б*)

Рисунок 28. Распределение нанобъектов по размерам *z-p* (*а*) и зависимость ширины пика распределения Δz на полувысоте кривой распределения *z-p* от температуры субфазы для пленок P-OH на твердых подложках (*б*).

Таким образом, при низких температурах субфазы (1 и 10°С) перенесенные пленки P-OH содержат многочисленные удлиненные нанообъекты, которые являются результатом образования агрегатов J-типа. При температуре 20°С в пленке наблюдаются агрегаты чешуйчатого вида, которые формируются в результате поперечных взаимодействий между молекулами P-OH. При повышении температуры до 30 и 40°С можно наблюдать интенсивный рост агломератов округлой формы.

2.7 Фотоэлектрические свойства структур с пленками P-OH, перенесенными с субфазы дистиллированной воды

Чистые подложки показали уровень утечек, характерных для поверхности стеклянного диэлектрика на уровне меньшем, чем 0,03 нА, разницы между световым и темновым током (фототок) не наблюдалось. Значения максимального тока на прямой и обратной ветви вольтамперной характеристики (ВАХ) не превышали величины в 250 пА (Рисунок 29). На ВАХ подложек

наблюдается симметричный гистерезис, связанный поляризационными явлениями (процессы заряда и разряда емкости воздушного конденсатора).

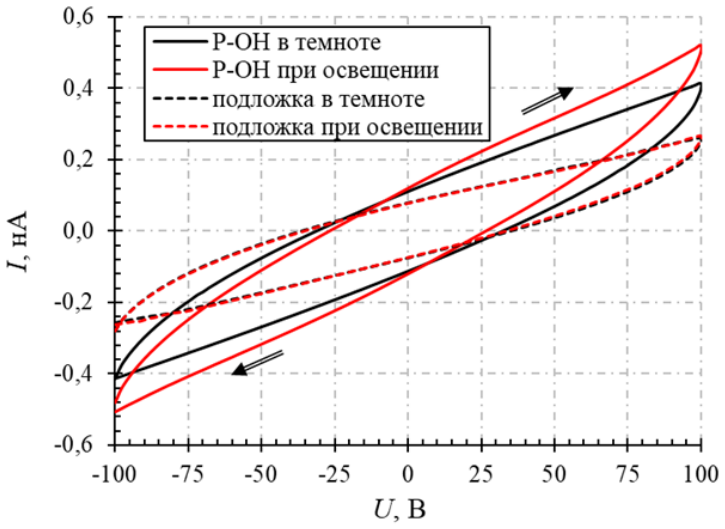


Рисунок 29. ВАХ планарной структуры с пленкой P-OH (дистиллированная вода).

Для структуры с пленками P-OH, перенесенными с субфазы дистиллированной воды, на ВАХ наблюдается возрастание фототока и усиление гистерезисных явлений, относительно чистой подложки. Это свидетельствует о значительном изменении электрических свойств структуры.

Наличие гистерезиса на вольтамперной характеристике пленочных органических структур, содержащих молекулы порфирина, может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, наличие гистерезиса связано с процессами накопления и релаксации зарядов на границах или на дефектных областях пленки. Такие процессы приводят к задержке изменения тока при изменении приложенного напряжения [144].

Во-вторых, гистерезис на ВАХ свидетельствует о поляризационных эффектах, вызванных переориентацией полярных частей молекул порфирина под действием электрического поля [145, 146].

В-третьих, гистерезис может быть связан с медленными процессами переноса заряда (прыжковая проводимость), которые характерны для органических материалов [147]. При прыжковой проводимости заряды перемещаются между локализованными энергетическими уровнями, которые находятся на разном расстоянии друг от друга. Заряды могут захватываться

ловушками, что также вызывает запаздывание отклика системы и вызывает гистерезисные явления.

Термическая нестабильность или структурные изменения в пленке под воздействием электрического поля могут оказывать влияние на электрические свойства системы, что также приводит к появлению гистерезиса на ВАХ [148].

Измеренные значения фототока при приложении напряжения U = 100 В составляют $I_Ф$ = 0,1 нА, а при напряжении U = -100 В фототок составляет $I_Ф$ = 0,1 нА. Данные указывают на выраженную симметрию ВАХ, что может быть связано с особенностями распределения зарядов в структуре. При этом отношение темнового сопротивления к световому R_T/R_C составило 1,25, что указывает на влияние света на проводящие свойства структур.

Для сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ с пленками P-OH, перенесёнными с субфазы дистиллированной воды (pH = 5,3), ВАХ имела нелинейный характер (Рисунок 30).

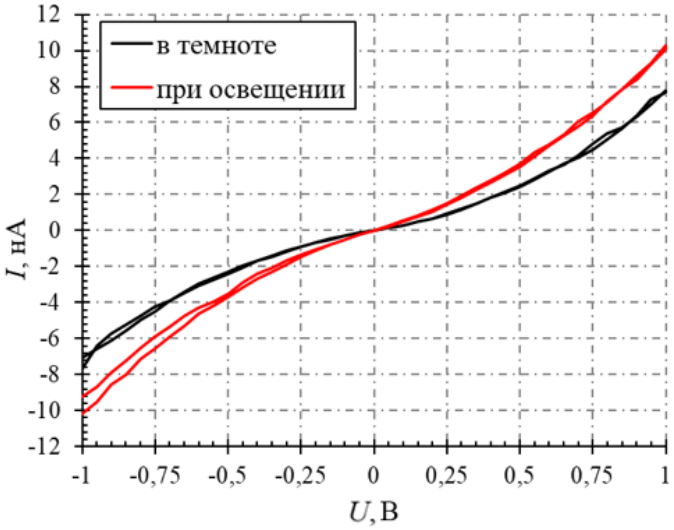


Рисунок 30. ВАХ сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ (субфаза дистиллированная вода).

Полученные значения фототока при напряжении U = 1 В составили $I_Ф$ = 2,6 нА, тогда как при U = -1 В фототок равен $I_Ф$ = 1,7 нА (Таблица 4). Кратность сопротивления составила R_T/R_C = 1,20, что свидетельствует о незначительном влиянии освещения на фоточувствительность структуры.

Таблица 4. Электрические параметры структур с пленками P-OH, перенесенными с субфазы дистиллированной воды.

Тип структуры	U, В	$I_Ф$, нА	$R_Т$, ГОм	$R_С$, ГОм	$R_Т/R_С$
Планарная	100	0,10	241,05	191,45	1,25
	-100	0,10	242,03	195,45	1,20
Сэндвич	1	2,65	128,71	99,51	0,77
	-1	1,65	130,15	108,51	1,20

Нелинейность характеристик (Рисунок 30) может быть связана с проявлением проводникового характера проводимости органических материалов, которые более подробно рассмотрены в [149], но не является основным вопросом данной работы.

2.8 Выводы по главе

Исследовано влияние температуры водной субфазы на формирование и оптические характеристики ленгмюровского слоя, а также на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок P-OH.

Ленгмюровский слой P-OH при сжатии может образовывать одно или два конденсированных состояния, в зависимости от температуры субфазы. Единичные максимумы (КФ) на зависимостях C^{-1}-A при низких температурах субфазах (1, 10, 20 °C) и первые максимумы (КФ I) при более высоких температурах (30, 40°C) связаны с образованием конденсированной фазы, содержащей агрегаты J-типа. Начиная с температуры 20°C в ленгмюровском слое, происходит образование более крупных агломератов из J-агрегатов. Была определена оптимальная температура водной субфазы (20°C), при которой слой Ленгмюра при переносе на твердые подложки методом Ленгмюра-Шеффера образует тонкие пленки с минимальной шероховатостью и максимальной сплошностью.

Для формирования пленочных структур требуется знание оптимальных условий переноса. Было показано, что перенесенные пленки сохраняют основные спектральные свойства ленгмюровского слоя, включая агрегаты J-типа и их крупные агломераты. Полученные результаты позволяют предположить, что можно получать как тонкие пленки с низким содержанием дефектов (для

опто- и наноэлектроники), так и пленки с развитой поверхностью (для сенсорики), контролируя такой внешний фактор, как температура субфаза при формировании ленгмюровских слоев. Таким образом, в дополнение к изменению поверхностного давления, изменение температуры субфазы перспективно для получения тонкопленочных материалов с требуемой структурой и свойствами.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ pH ВОДНОЙ СУБФАЗЫ НА ПРОТОНИРОВАНИЕ И АГРЕГАЦИЮ МОЛЕКУЛ P-OH В СЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Состав субфазы, на которой формируются слои Ленгмюра, является одним из важнейших внешних факторов, влияющих на характеристики ленгмюровских слоев и тонких пленок, при их перенесении на твердые подложки. Для исследуемого порфирина актуальным является изучение влияния pH субфазы на формирование слоев, поскольку известно, что порфирины могут протонироваться. Вследствие этого их структура, оптические и фотопроводящие свойства могут существенно изменяться.

Протонирование порфирина осуществляли добавлением в водную субфазу ортофосфорной кислоты. Использование ортофосфорной кислоты для изменения pH субфазы имеет несколько преимуществ по сравнению с более сильными кислотами при исследовании протонирования порфирина на границе раздела фаз газ-жидкость. Ортофосфорная кислота имеет три степени диссоциации, каждая из которых протекает при различных значениях pH. Благодаря этому можно поэтапно контролировать процесс протонирования порфирина путем изменения pH субфазы в широком диапазоне. Известно, что при больших концентрациях ортофосфорной кислоты 1 и 10^{-1} М (pH = 1,1 и 1,6) в водном растворе в основном преобладают недиссоциированные молекулы H_3PO_4, их доля составляет 89,91% от общего объема раствора. При концентрации 10^{-2} М (pH = 2,3) константа диссоциации составляет p*K*a = 2,14, что дает эквимолярную смесь H_3PO_4 и H_2PO^{4-} в соотношении 41,32% и 58,68%, соответственно. Ниже концентрации 10^{-3} М (pH = 3,1) раствор в основном состоит из H_2PO^{4-} (89,48 %), в то время как HPO_4^{-2} незначительно начинает увеличиваться. Ортофосфат ион PO_4^{-3} имеет наименьший вклад [150].

Исходя из этих данных, в данной главе было изучено влияние pH субфазы при следующих концентрациях C_{H3PO4}: 0, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 М (pH = 5,3; 3,1; 2,3; 1,6; 1,1; соответственно) на параметры ленгмюровских слоев P-OH.

3.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов

Для формирования ленгмюровских слоев Р-ОН использовалась установка KSV Nima LB Trough KN2002 (Рисунок 16). Скорость движения барьеров составляла 15 мм/мин (симметричное сжатие). Формирование ленгмюровского слоя Р-ОН проводили при различных молярных концентрациях водного раствора ортофосфорной кислоты в субфазе: C_{H3PO4}: 0, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 М (pH = 5,3; 3,1; 2,3; 1,6; 1,1; соответственно) Для приготовления водного раствора ортофосфорной кислоты использовалась кислота фирмы «РЕАХИМ» ГОСТ 6552-80, степень чистоты ЧДА концентрации 85%. Измерение pH растворов проводилось с помощью pH метра-410 производства «Аквилон».

На поверхность субфазы вносили оптимальный объем рабочего раствора 75 мкл (при концентрации раствора $C_{P\text{-}OH} = 10^{-4}$ М). Этот объем был определен эмпирическим путем таким образом, чтобы при сжатии ленгмюровского слоя происходило формирование всех фазовых состояний, начиная с газообразного при T = 20 °С.

Параметры ленгмюровских слоев рассчитывали по формулам (7-8).

Слои переносили на пластины монокристаллического кремния (по 1 переносу) и на стеклянные подложки (по 8 переносов) методом Ленгмюра-Шеффера. Очистка подложек проводилась по методике, ранее представленной в п. 2.1. Для концентраций кислоты в субфазе C_{H3PO4} = 0, 10^{-3}, 10^{-2} М перенос ленгмюровских слоев на твердые подложки осуществлялся при давлении 10 мН/м (область конденсированной фазы КФ), а для концентраций $C_{H3PO4} = 10^{-1}$, 1 М при давлении 15 мН/м (область конденсированной фазы КФI).

Исследование рельефа поверхности пленок Р-ОН и регистрация ВАХ пленочных структур проводилась по ранее представленной методике п. 2.1. Регистрация спектров поглощения ленгмюровских слоев и пленок Р-ОН проводились по ранее представленной методике п. 2.1. Спектры поглощения снимались при различных поверхностных давлениях ленгмюровского слоя Р-

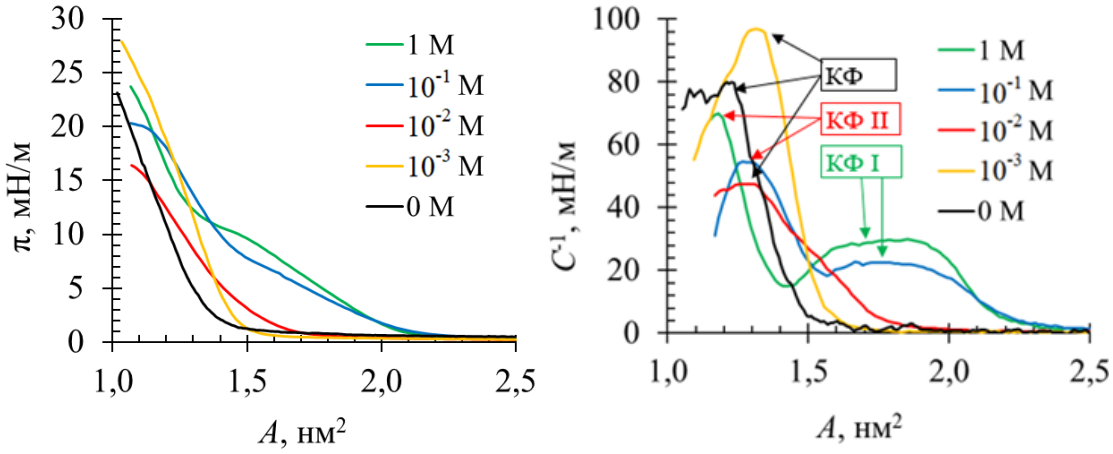
ОН. Для анализа приводятся значения давления сжатия слоя, при которых наблюдаются заметные перестройки в спектрах поглощения: 0, 1, 5, 10, 15 мН/м.

Фотоэлектрические свойства исследовались в тех же условиях, что и в разделе 2.1.

Элементный состав пленок проводился на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU в комплектации с интегрированной системой AztecLive Advanced Ultim Max 40 Inca Wave 500, TESCAN, Чехия.

3.2 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на формирование ленгмюровских слоев Р-ОН

Изотермы сжатия *π-A* и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу C^{-1}-*A* ленгмюровских слоев Р-ОН (Рисунок 31), показали существенную зависимость от концентрации H_3PO_4 в субфазе. Как видно из рисунка 31*а*, повышение кислотности субфазы приводит к сдвигу *π-A* изотерм вправо, в сторону больших значений *A*, по сравнению с чистой водной субфазой (pH = 5,3).



а) *б*)

Рисунок 31. Изотермы сжатия *π-A* (*а*) и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу C^{-1}-*A* (*б*) ленгмюровских слоев Р-ОН, сформированных при различных концентрациях водного раствора ортофосфорной кислоты в субфазе.

В случае концентрации H_3PO_4 в субфазе $C_{H3PO4} = 10^{-3}$ М изотермы сжатия имеют одну точку перегиба (Рисунок 31*а*) и на зависимостях C^{-1}-*A* имеется один максимум (Рисунок 31*б*) при значениях *A* = 1,35. Т.е. формируется одна конденсированная фаза КФ.

Полученные параметры ленгмюровских слоев, сформированных при разных концентрациях водного раствора H_3PO_4 в субфазе представлены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры ленгмюровских слоев в зависимости от разной концентрации водного раствора ортофосфорной кислоты в субфазе (T = 20°C).

КФ	C_{H3PO4}, *M*	A_1, нм^2	π_1, мН×м$^{-1}$	A_2, нм^2	π_2, мН×м$^{-1}$	*a*, нм^2·м/мН	*b*, мН/м	A_0, нм^2	C^{-1}, мН/м	K_0, м/мН
I	0	1,25	8,6	1,29	10,8	-63,6	113,2	1,42	80,6	0,012
	10^{-3}	1,27	7,0	1,36	13,6	-74,4	108,2	1,45	98,0	0,010
	10^{-2}	1,21	7,1	1,34	11,8	-36,8	56,5	1,53	47,1	0,021
	10^{-1}	1,65	5,8	1,90	2,8	-12,3	26,2	2,12	21,9	0,045
	1	1,65	7,0	1,90	3,0	-16,6	34,5	2,08	29,5	0,034
II	10^{-1}	1,24	12,1	1,34	16,3	-42,2	68,6	1,62	54,5	0,018
	1	1,15	15,7	1,20	19,2	-61,0	89,5	1,46	72,1	0,014

Увеличение концентрации кислоты в субфазе приводит к существенным изменениям вида изотерм сжатия. Наиболее ярко это наблюдается при концентрациях 10^{-1} и 1 М, что проявляется в появлении дополнительной точки перегиба при значениях $A_{1,2}$ = 1,90-1,65 нм^2 (Таблица 5). На зависимостях C^{-1}-A эти изменения проявляются в наличии двух максимумов (Рисунок 31б). Совокупность этих изменений свидетельствует о существовании двух конденсированных состояний ленгмюровского слоя КФ I и КФ II в зависимости от степени сжатия (Рисунок 32).

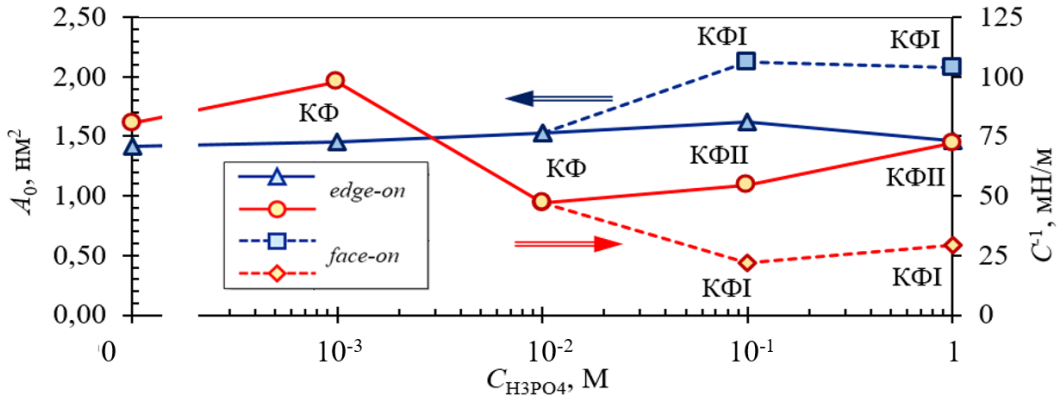


Рисунок 32. Зависимости параметров ленгмюровских слоев от концентрации H_3PO_4 в субфазе (область конденсированной фазы), где A_0 – площадь на молекулу (синяя кривая), рассчитанная по формуле (6); C^{-1} – модуль сжатия ленгмюровского слоя (красная кривая).

Случай концентрации 10^{-2} М может рассматриваться как переходное состояние, поскольку имеется один максимум на зависимости C^{-1}-A при A = 1,3 нм^2, но значения модуля сжатия (C^{-1} = 47 мН/м) близко к значениям для более кислых субфаз.

Анализ зависимостей площади на молекулу порфирина A_0 от концентрации кислоты в субфазе показал, что для состояний КФ (когда наблюдается только одно конденсированное состояние) и КФ II (когда формируются два конденсированных состояния) значения A_0 находятся в диапазоне 1,4-1,5 нм^2 вне зависимости от концентрации кислоты в субфазе (Рисунок 30, синяя кривая).

Модуль сжатия C^{-1}, который является параметром более чувствительным к фазовым перестройкам и межмолекулярным взаимодействиям, ведет себя динамично в зависимости от концентрации H_3PO_4 в субфазе (Рисунок 32, красная кривая). Тем не менее, при максимальной концентрации кислоты (C_{H3PO4} = 1 М) для состояния КФ II значение C^{-1} = 72,1 мН/м приближается к значению C^{-1} = 80,6 мН/м для КФ в случае чистой субфазы (C_{H3PO4} = 0 М), что указывает на схожесть данных параметров. Кроме того, для КФ и КФ II площади на молекулу A_0 близки к *edge-on* упаковке, а для КФI к *face-on* упаковке молекул типа 2 (Рисунок 15).

3.3 Изменение поверхностного потенциала ленгмюровских слоев P-OH на субфазе H_3PO_4

Наряду с модулем сжатия C^{-1}, еще одним параметром, чувствительным к внешним воздействиям на ленгмюровский слой, является поверхностный потенциал (*SPot*). Изменение *SPot* ленгмюровского слоя P-OH было проанализировано для субфазы дистилированной воды и при C_{H3PO4} = 1 М (Рисунок 33).

В случае субфазы дистиллированной воды, поверхностный потенциал начинает повышаться при A = 3,5 нм^2, при этом изменение *SPot* в конце сжатия составляет ΔV_1 = 0,08 мВ. При концентрации C_{H3PO4} = 1 М изменение начинается при больших значениях A = 5,2 нм^2, при этом изменение поверхностного

потенциала в конце сжатия составляет ΔV_2 = 0,51 мВ, что в 6 раз больше, чем в случае нейтральной субфазы.

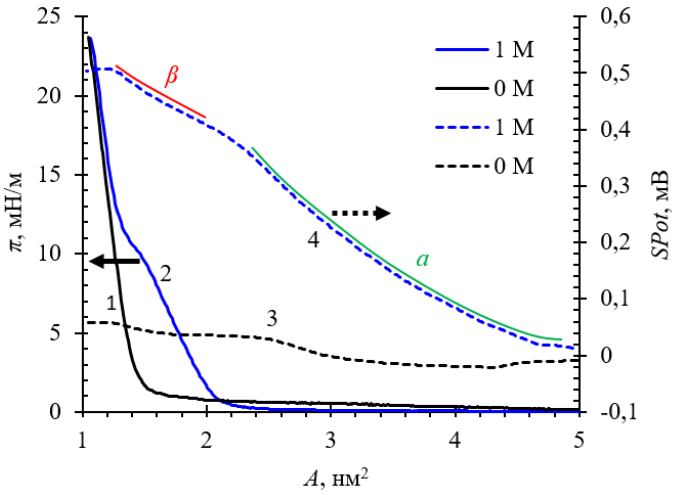


Рисунок 33. *π-A* изотермы сжатия и *SPot-A* зависимости скачка поверхностного потенциала при различной конентрации H_3PO_4 в субфазе.

Для случая C_{H3PO4} = 1 М субфазы на кривой зависимости *SPot–A* можно видеть два участка: *α* – для ΔA = 5,2-2,2 нм^2 и *β* – для ΔA = 2,2-1,1 нм^2. Участок *α* соответствует горизонтальной ветви π–*A* изотермы (газообразная фаза). Участок *β* соответствует формированию конденсированных фаз. Для участка *α* – площади на молекулу соответствуют переходу из *face-on* упаковки типа 1 в *face-on* упаковку типа 2. Для участка *β* – площади на молекулу соответствуют переходу из *face-on* упаковки типа 2 в *edge-on* упаковку (Рисунок 34).

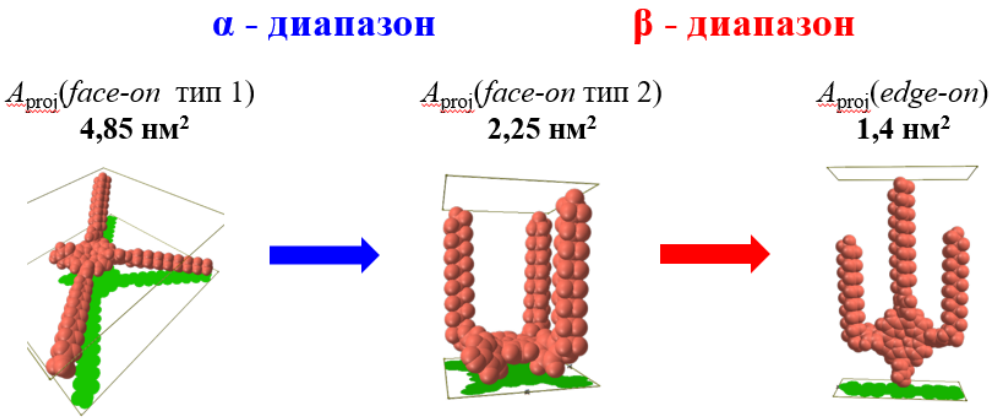


Рисунок 34. Изменение расположения молекулы P-OH при сжатии на поверхности водного раствора ортофосфорной кислоты (C_{H3PO4} = 1 М).

Таким образом, проведенный анализ показал, что максимальное содержание кислоты в субфазе приводит к существенному росту поверхностного

потенциала ленгмюровского слоя. Показано, что при увеличении давления молекулы порфирина перестают контактировать с субфазой из-за изменения положения макроцикла из положения *face-on* в положение *edge-on*, в связи с чем процесс протонирования может затруднятся. Для подтверждения этого факта, были проведены исследования спектральных характеристик ленгмюровских слоев.

3.4 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на оптические характеристики ленгмюровских слоев P-OH

Ленгмюровские слои, сформированные на субфазах с разной концентрацией H_3PO_4, были исследованы методом абсорбционной спектроскопии при различных давлениях сжатия (0, 1, 5, 10, 15 мН/м).

В спектрах поглощения ленгмюровских слоев P-OH полосы Соре при всех концентрациях H_3PO_4 в субфазе сдвинуты батохромно, относительно полосы Соре на спектре раствора P-OH в хлороформе, что связано с образованием агрегатов J-типа [151].

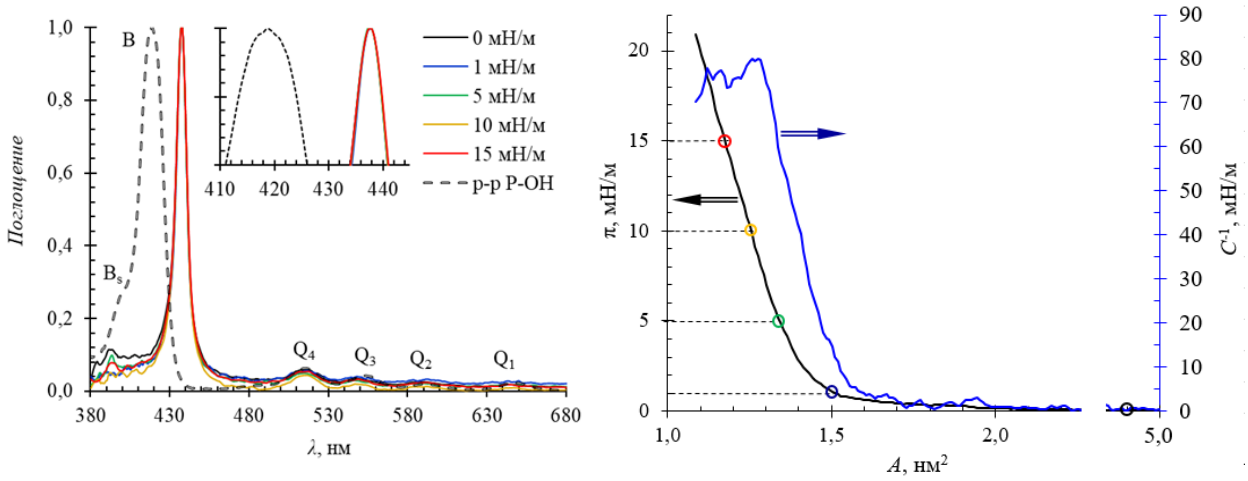


Рисунок 35. Спектры поглощения ленгмюровского слоя P-OH на дистиллированной воде (C_{H3PO4} = 0 М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Для ленгмюровских слоев, сформированных на субфазе дистиллированной воды (C_{H3PO4} = 0 М) и на поверхности водного раствора H_3PO_4 с концентрацией $C_{H3PO4} = 10^{-3}$ М (Рисунок 35 и 36), на спектрах поглощения наблюдаются типичные для тетрафенилпорфиринов полосы, состоящие из интенсивной

полосы Соре при 438 нм и ее плеча B_S при 394 нм, а также малоинтенсивных Q-полос. Установлено, что при концентрациях C_{H3PO4} = 0 и 10^{-3} М увеличение давления сжатия не приводит к сильным перестройкам в спектре ленгмюровских слоев P-OH (появлению дополнительных полос и их смещению). Показано, что J-агрегаты существуют еще до сжатия слоя P-OH и сжатие не влияет на положение полос.

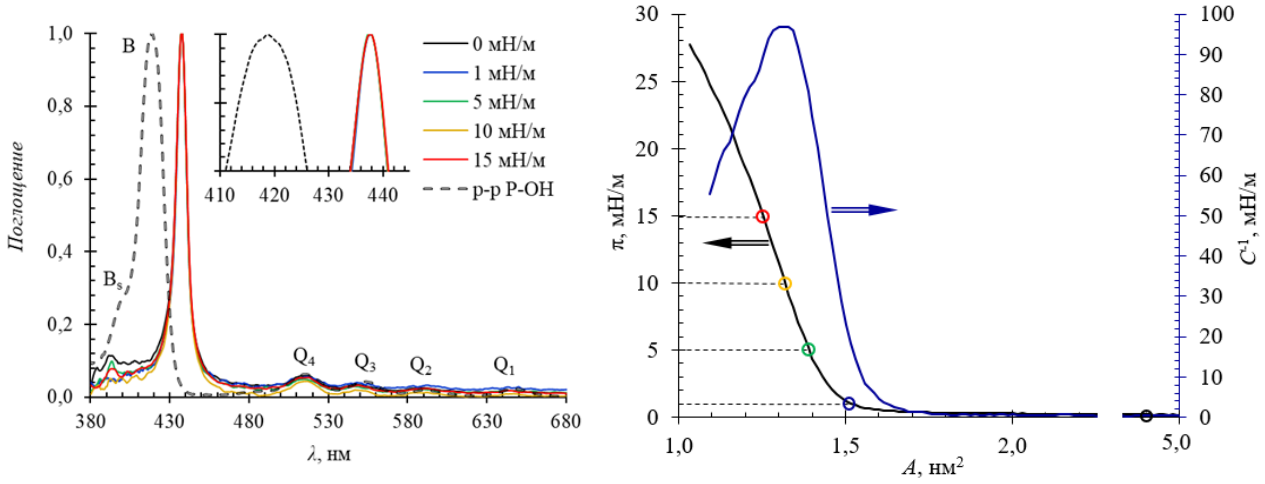


Рисунок 36. Спектры поглощения ленгмюровского слоя P-OH на водном растворе ортофосфорной кислоты (C_{H3PO4} = 10^{-3} М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

При увеличении концентрации кислоты в субфазе до C_{H3PO4} = 10^{-2} М (Рисунок 37) на полосе Соре появляется полоса B* при 465 нм.

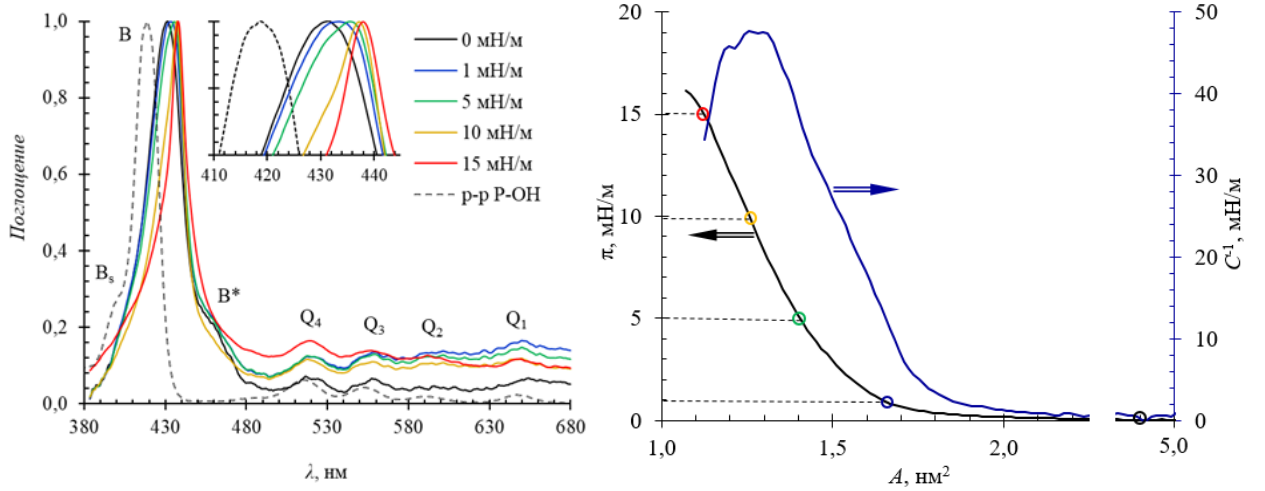


Рисунок 37. Спектры поглощения ленгмюровского слоя P-OH на водном растворе ортофосфорной кислоты (C_{H3PO4} = 10^{-2} М) Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Полоса B* наблюдается при низких давлениях 0, 1 и 5 мН/м, что связано с процессами протонирования [152,153]. При более высоких поверхностных давлениях 10 и 15 мН/м полоса B* пропадает, поскольку в целом полоса Соре уширяется и сдвигается в длинноволновую область на 8 нм. В данном диапазоне давлений, площадь на молекулу соответствуют *edge-on* ориентации молекул P-OH.

При концентрации C_{H3PO4} = 10^{-1} М в спектрах поглощения наблюдается батохромное смещение полосы Соре на 3 нм при увеличении поверхностного давления от 0 до 15 мН/м (Рисунок 38). При давлениях сжатия от 0 до 5 мН/м B*-полоса при 465 нм проявляется более интенсивно, а полосы $Q_{1,2,3,4}$ становятся неразличимыми и появляется более интенсивная дополнительная полоса Q_1^* на длине волны 683 нм. Совокупность этих факторов свидетельствует об образовании протонированных агрегатов порфирина J-типа [132,154,154]. При давлениях сжатия 10, 15 мН/м начинают появляться Q-полосы, а B*-полоса становиться неразличимой и сливается с полосой Соре. Полоса Q_1^* сдвигается гипсохромно и её интенсивность уменьшается.

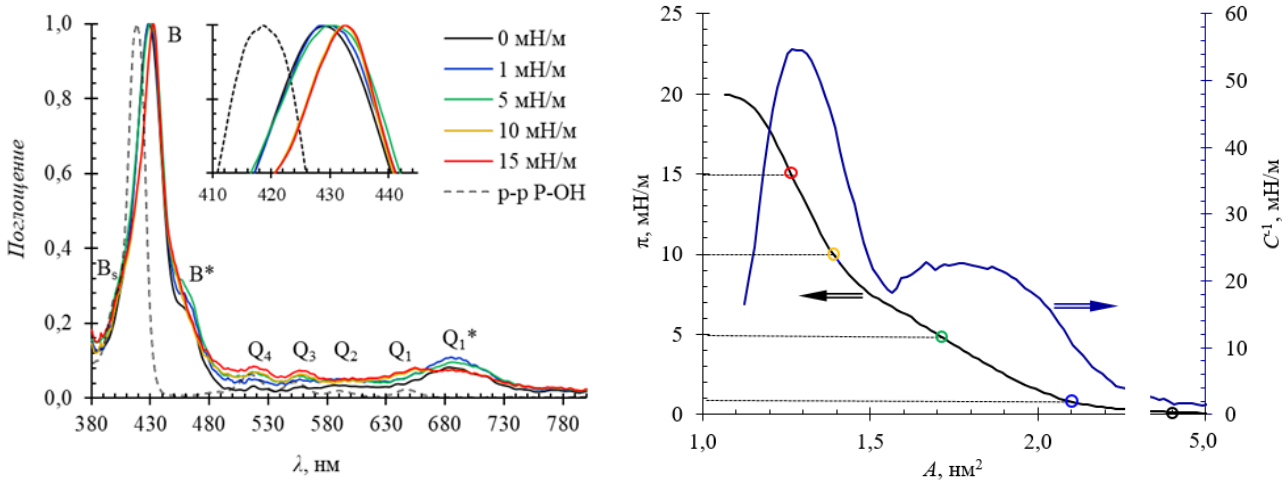


Рисунок 38. Спектры поглощения ленгмюровского слоя P-OH на водном растворе ортофосфорной кислоты (C_{H3PO4} = 10^{-1} М) Справа от спектров показаны *π-A* и C^{-1}-*A* зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

На спектре поглощения ленгмюровских слоев при концентрации H_3PO_4 C_{H3PO4} = 1 М (Рисунок 39), можно видеть аналогичные изменения. В спектрах поглощения ленгмюровских слоев появляются четкие признаки протонирования

молекул порфирина. При низких поверхностных давлениях в диапазоне от 0 до 5 мН/м эти признаки выражены наиболее сильно (интенсивность Q-полос близка к 0, при этом появляются более интенсивные полосы B* на длине волны 465 нм и Q_1* на длине волны 691 нм). Как было показано выше, в этом случае площади на молекулу в ленгмюровском слое соответствуют *face-on* ориентации молекул P-OH. При поверхностных давлениях 10-15 мН/м признаки протонирования ослабевают: интенсивность Q-полос увеличивается, интенсивность Q_1*-полосы уменьшается на 75%, а пик полосы Q_1* смещается в коротковолновую область спектра на 8 нм (Рисунок 40*а*,*в*). В этом случае площади на молекулу в ленгмюровском слое соответствуют *edge-on* ориентации молекул (Рисунок 33). Таким образом, при увеличении поверхностного давления, молекулы P-OH перестают контактировать с субфазой из-за изменения ориентации макроцикла с положения *face-on* в положение *edge-on*, что также подтверждается данными поверхностного потенциала. В этой связи атомы азота P-OH перестают контактировать с кислой субфазой и протоннирование ослабевает.

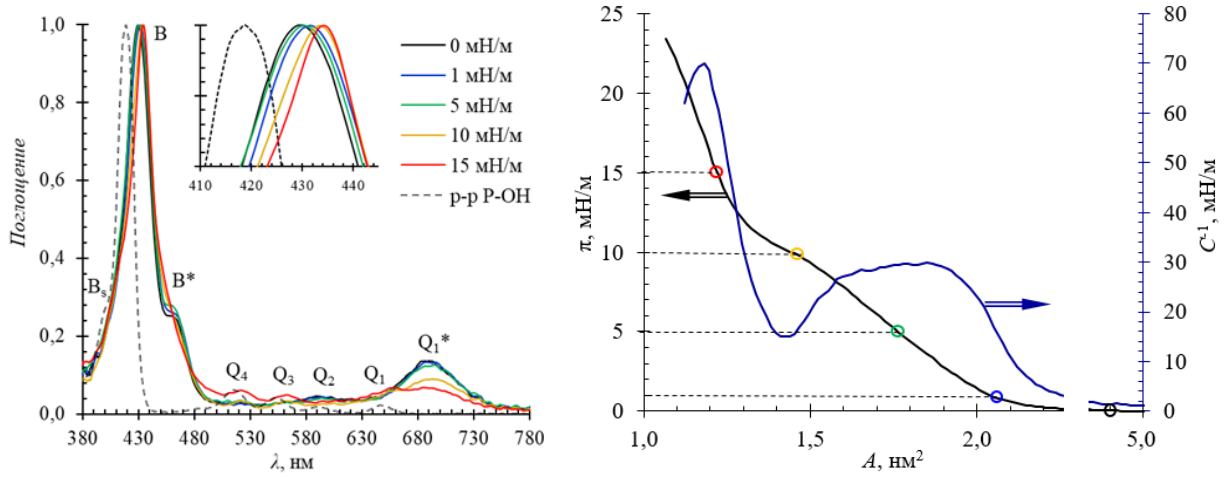
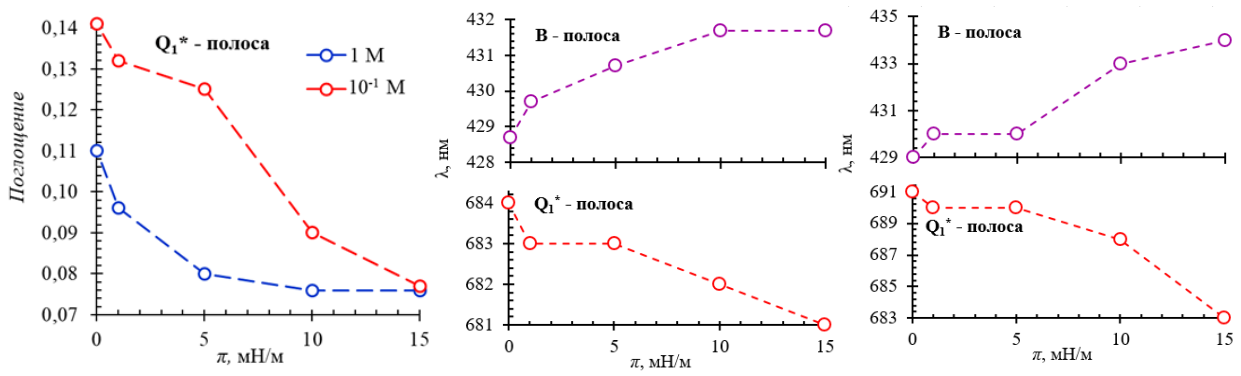


Рисунок 39. Спектры поглощения ленгмюровского слоя P-OH на водном растворе ортофосфорной кислоты (C_{H3PO4} = 1 М). Справа от спектров показаны *π-A* и C^{-1}-*A* зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Полученные результаты указывают на то, что для образования протонированной формы и образования J-агрегата требуется более концентрированный раствор ортофосфорной кислоты ($C_{H3PO4} = 10^{-1}$, 1 М) с значением pH ниже 1,6 (Рисунок 40).



а) *б*) *в*)

Рисунок 40. Зависимости интенсивности поглощения от давления сжатия π (*а*) и зависимости длины волны λ от давления сжатия π (*б*, *в*) для ленгмюровских слоев P-OH, сформированных при различных концентрациях H_3PO_4 в субфазе: *б*) - 10^{-1} М, *в*) - 1 М.

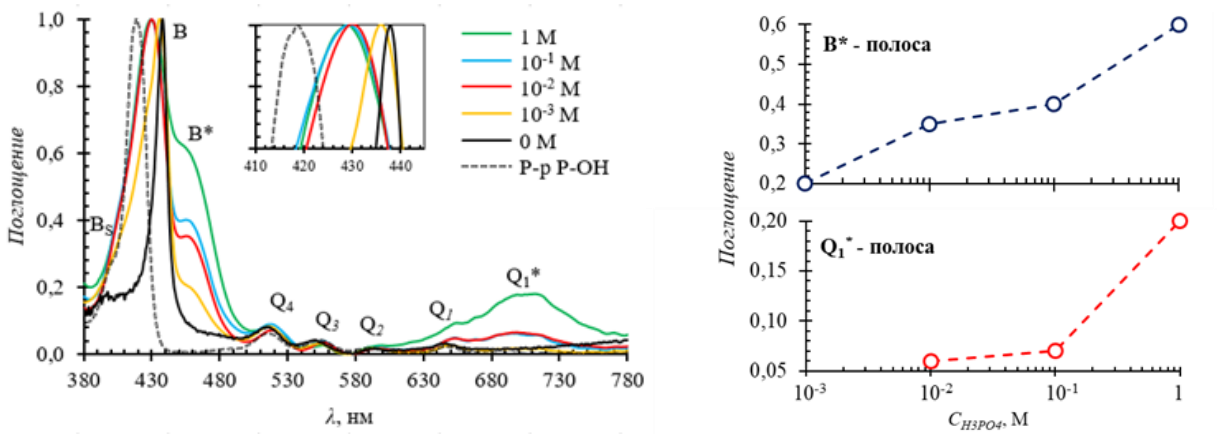
Установлена взаимосвязь между формирующимися состояниями ленгмюровского слоя, отраженными на изотермах сжатия, и сдвигами полос на спектрах поглощения. Это свидетельствует о том, что при формировании агрегатов в ленгмюровским слое конкурируют два фактора: протонирование порфирина (внутренний фактор) и внешнее давление на слой (внешний фактор). Протонирование порфирина усиливает межмолекулярные взаимодействия порфирин-вода. Внешнее давление приводит к отрыву плоскости макроцикла от поверхности субфазы, вызывая переориентацию молекул из *face-on* в *edge-on*. При этом нельзя исключить, что в ленгмюровском слое порфирина могут одновременно находится протонированные и непротонированные молекулы, что дает возможность переноса протона между дипротонированными и непротонированными молекулами порфирина в процессе увеличения давления сжатия. Поддержкой такого предположения могут служить изменения спектров поглощения (появление Q-полос и уменьшение полос B_1* и Q_1*).

Анализируя полученные данные установлено, что протонирование и типы агрегатов P-OH на поверхности водного раствора ортофосфорной кислоты зависят от концентрации раствора H_3PO_4 и величины сжатия ленгмюровского слоя.

3.5 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на оптические характеристики пленок P-OH на твердых подложах

Спектры поглощения пленок P-OH, перенесенных с субфазы с различной концентрацией водного раствора ортофосфорной кислоты показаны на рисунке 41.

Спектры поглощения пленок P-OH, в целом наследуют основные характеристики, которые наблюдались в соответствующих спектрах ленгмюровских слоев. Однако, следует отметить, что пик B* выражен сильнее, чем в случае ленгмюровских слоев (Рисунок 41). Более того, пик становится хорошо заметен уже при концентрации кислоты в субфазе 10^{-3} М, в то время как для ленгмюровского слоя при такой концентрации он отсутствует. При дальнейшем увеличении концентрации до 1 М он увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с концентрацией 10^{-3} М.



а) *б*)

Рисунок 41. Спектры поглощения (*а*) и зависимости интенсивности поглощения полос Q_1^* и B* от концентрации C_{H3PO4} в субфазе (*б*) для пленок P-OH на твердых подложках.

В длинноволновой области спектра пик Q_1^* (при 710 нм) также претерпевает интенсивный рост (с 0,02 до 0,20 отн. ед.) при увеличении концентрации кислоты от 0 М до 1 М, соответственно.

Поскольку на всех спектрах также присутствуют Q-полосы, а также полосы B* и Q_1*, можно считать, что в пленках присутствуют как непротонированные, так и протонированные молекулы порфирина с преобладанием агрегатов J-типа.

3.6 Влияние концентрации H_3PO_4 в субфазе на рельеф пленок P-OH на твердых подложах

Пленки, полученные однократным переносом на монокристаллический кремний *n*-типа в конденсированной фазе, были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (Рисунок 42).

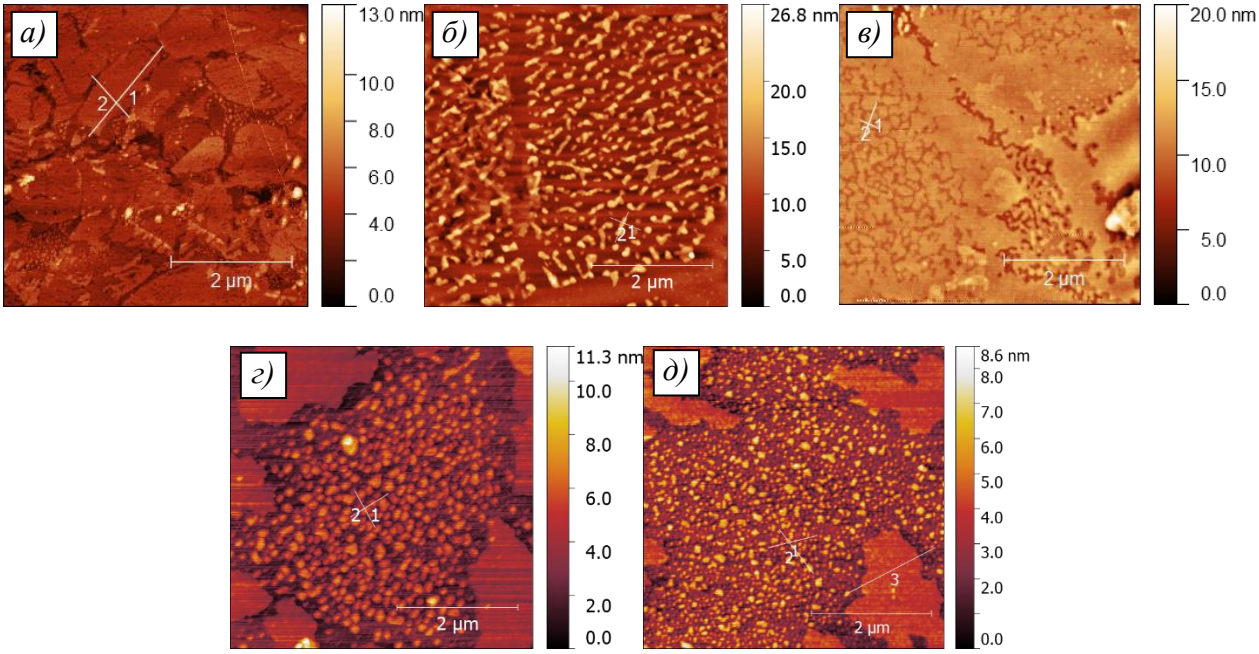


Рисунок 42. АСМ изображения пленок P-OH, перенесенных при различных концентрациях H_3PO_4 в субфазе C_{H3PO4} = 0 М (*а*), 10^{-3} М (*б*), 10^{-2} М (*в*), 10^{-1} М (*г*), 1 М (*д*).

При низкой концентрации кислоты $C_{H3PO4} = 10^{-3}$ М латеральные размеры нанообъектов различаются по длине и ширине более, чем в 2 раза (длина L_1 = 300-630 нм, ширина L_2 = 130-160 нм), при этом их максимальная высота увеличивается $z_{макс}$ = 8 нм (Рисунок 43б).

При концентрации $C_{H3PO4} = 10^{-2}$ М максимальная высота нанообъектов еще более повышается и составляет $z_{макс}$ = 12 нм. Нанообъекты укрупняются и образуют «острова» порядка 3 мкм в диаметре.

На графике распределения высот (Рисунок 43) можно видеть бимодальный характер распределения нанообъектов, что подтверждает факт формирования агрегатов различной структуры.

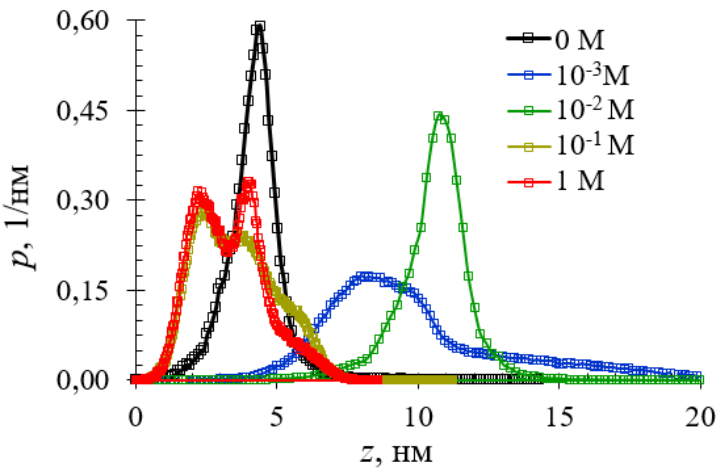


Рисунок 43. Распределение нанобъектов по размерам *z-p*.

При высоких концентрациях кислоты C_{H3PO4} = 10^{-1} и 1 М характер структуры пленки сохраняется, но промежутки между «островами» с высотой $z_{макс}$ = 2,3 заполняются мелкими наноагрегатами округлой формы с латеральными размерами $L_1 = L_2$ = 100±10 нм и высотой 4 нм (Таблица 6).

Таблица 6. Параметры пленок P-OH, перенесенных с субфазы с различной концентрацией H_3PO_4.

C_{H3PO4},M	R_a, нм	$z_{макс}$, нм	L_1, нм	L_2, нм
0	0,2	4,4	1900	700
10^{-3}	1,0	8,0	400	100
10^{-2}	1,2	12,0	500	300
10^{-1}	1,6	3,0-5,0	110	100
1	1,8	3,0-6,0	110	100

С целью определения наличия ортофосфорной кислоты в пленке P-OH на твердых подложках был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX). Элементный анализ с помощью EDX позволяет точно идентифицировать химические элементы, присутствующие в образце.

По данным EDX (Рисунок 44 и Таблица 7) обнаружено наличие атомов фосфора и азота в пленке. Обнаружение атомов фосфора подтверждает факт о наличии кислоты в структуре пленок P-OH, перенесенных на твёрдые подложки. Присутствие атомов азота подтверждает наличие молекул P-OH в пленках.

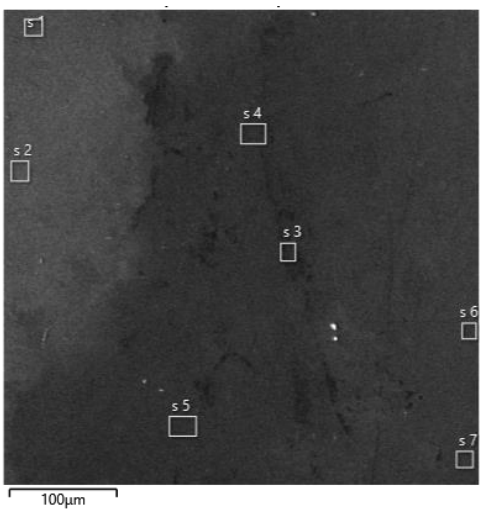


Рисунок 44. СЭМ изображение пленок P-OH (8 переносов), перенесенных с субфазы H_3PO_4 при C_{H3PO4} = 1 М. Области в которых проводился элементный анализ обозначены как s1, s2, s3, s4, s5, s6, s7.

Таблица 7. Элементный анализ пленок P-OH (8 переносов).

	Вес, %						
Метка спектра	s1,	s2	s3	s4	s5	s6	s7
C	41,38	44,01	74,60	69,55	69,84	69,16	69,27
N	5,44	3,74	5,60	6,13	9,70	6,85	1,39
O	44,96	43,9	15,30	20,00	15,20	18,55	24,00
P	8,22	8,35	4,50	4,32	5,26	5,44	5,34

Входящая в состав пленок кислота может оказывать влияние на электрические, оптические и структурные свойства пленок. Ортофосфорная кислота является протонным проводником благодаря подвижности ионов H^+, что может повысить протонную проводимость пленок [155].

3.7 Фотоэлектрические свойства пленок P-OH, перенесенных с субфазы H_3PO_4

Для пленок порфирина, перенесенных с субфазы H_3PO_4 (Рисунок 45), наблюдается значительное увеличение тока на ВАХ, по сравнению с пленками перенесенными с субфазы дистиллированной воды: в темноте ток возрастает примерно в 100 раз, а при освещении - в 137 раз. На темновой ВАХ пропадает гистерезис, что может связано с изменением динамики переноса зарядов в структуре, вызванных наличием в пленке протонированного порфирина.

Стоит, отметить, что ортофосфорная кислота в пленке может выполнять функции электролита, что может улучшить проводимость пленок. Ортофосфорная кислота известна своей высокой протонной проводимостью, что в значительной степени обусловлено её «структурированной» сетью водородных связей и их высокой поляризуемостью. Поэтому появление гистерезиса на ВАХ может быть также связано с поляризационными эффектами обусловленными механизмами протонной проводимости ортофосфорной кислоты.

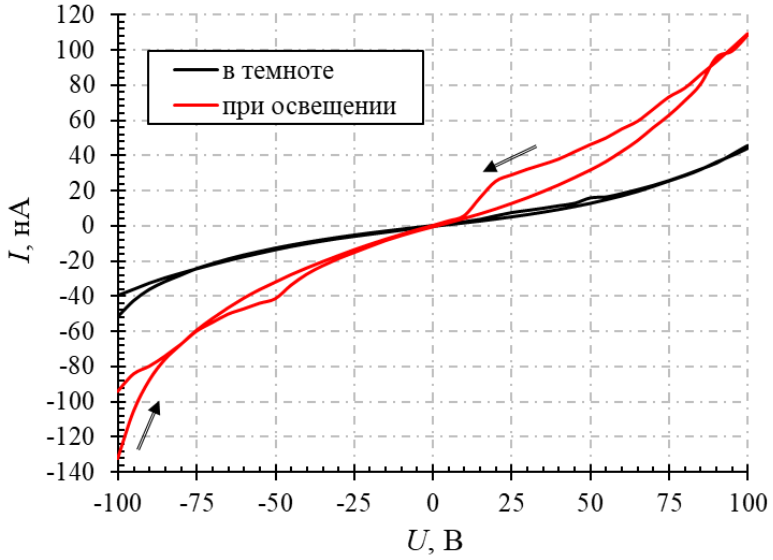


Рисунок 45. ВАХ планарной структуры с пленкой P-OH (субфаза H_3PO_4).

На ВАХ зарегистрированы положительные значения фототока: при напряжении $U = 100$ В он составляет $I_Ф = 63{,}3$ нА, тогда как при напряжении $U = -100$ В фототок равен $I_Ф = 80{,}2$ нА. Максимальная кратность изменения сопротивления R_T/R_C составила 2,38 (Таблица 8).

На рисунке 46 показаны ВАХ сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ с 20 пленками P-OH, перенесенными с субфазы водного раствора H_3PO_4. ВАХ отличаются от предыдущих максимальным током: они стали на 20 порядков выше.

Также на ВАХ наблюдаются всплески тока, похожие на активационные процессы (связанные с накоплением/рассасыванием заряда на зарядовых центрах), при этом наблюдается изменение наклона участков вольтамперных зависимостей, отклонение от чисто омической проводимости. Как говорилось

ранее, наличие ортофосфорной кислоты в пленке может создавать дополнительные зарядовые центры, на которых заряды могут накапливаться или рассасываться, что приводит к появлению гистерезиса на ВАХ (Рисунок 46). Эти центры могут быть связаны с динамикой переноса протонов, что делает характер проводимости чувствительным к их активации и движению.

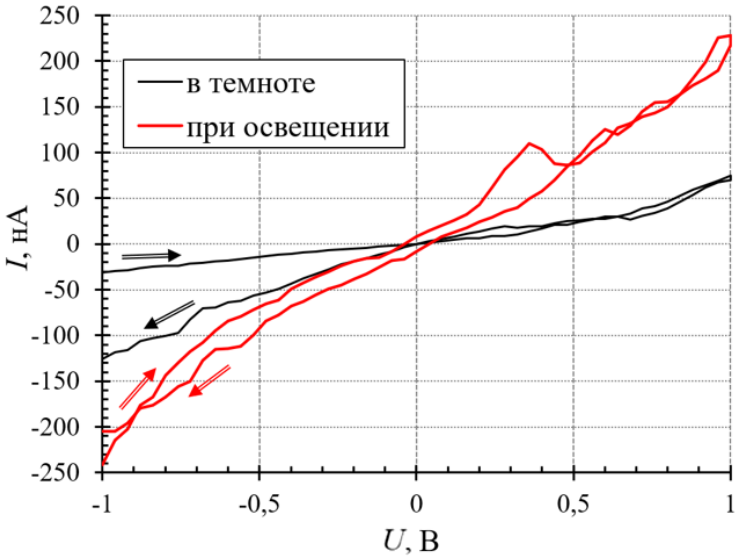


Рисунок 46. ВАХ сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ (субфаза H_3PO_4).

Можно отметить также положительную реакцию на свет: при освещении уровень токов становится выше темновых в 3 раза. Значение фототока для U = +1 В составило $I_Ф$ = 153 нА, а для U = -1 В значение фототока увеличивается до $I_Ф$ = 210 нА, что указывает на нелинейность.

Таблица 8. Электрические параметры структур с пленками P-OH, перенесенными при различных концентрациях H_3PO_4 в субфазе.

Тип структуры	U, В	$I_Ф$, А	$R_Т$, ГОм	$R_С$, ГОм	$R_Т/R_С$
Планарная	100	63,3	2,17	0,91	2,38
	-100	80,2	2,51	1,06	2,36
Сэндвич	1	153,0	14,21	4,32	3,30
	-1	210,0	31,70	4,81	6,60

Максимальная кратность изменения сопротивления $R_Т/R_С$ составила 6,6. Такая разница между темновым и световым сопротивлением вызвана эффективным разделением зарядов под действием света.

3.8 Выводы по главе

Исследовано концентрации водного раствора H_3PO_4 в субфазе на формирование и спектральные характеристики ленгмюровского слоя, а также на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок P-OH.

На поверхности субфазы, подкисленной ортофосфорной кислотой, исследуемый порфирин протонируется, что подтверждается спектральными данными: появление дополнительной полосы Q_1* в длинноволновой области в диапазоне 683-691 нм и появление плеча B* у полосы Соре при 465 нм.

Изменения в спектрах поглощения были зафиксированы начиная с концентрации $C_{H3PO4} = 10^{-2}$ М. Использование ортофосфорной кислоты в широком диапазоне концентраций позволило установить, что вариация pH субфазы влияет не только на спектры поглощения исследуемого порфирина, но и на изотермы сжатия, поверхностный потенциал ленгмюровских слоев, а также на рельеф и фотоэлектрические характеристики пленок, перенесенных на твердые подложки.

На основании данных, полученных при анализе изотерм сжатия и поверхностного потенциала было установлено, что при низких концентрациях кислоты $C_{H3PO4} = 10^{-3}$ М на изотермах сжатия наблюдается одна конденсированная фаза с *edge-on* ориентацией молекул. Однако при высоких концентрациях ($C_{H3PO4} = 10^{-1}$ М и 1 М) наблюдаются две фазы с *face-on* и *edge-on* ориентацией молекул.

Процесс протонирования порфирина на поверхности подкисленной субфазы при более высоких концентрациях кислоты ($C_{H3PO4} = 10^{-1}$, 1 М) протекает эффективнее, что подтверждается наличием пиков поглощения высокой интенсивности в диапазоне 683-691 нм и наличием плеча полосы Соре при 465 нм. Причиной таких различий может являться степень протонирования макроцикла порфирина при различных значениях pH субфазы. При более высоких концентрациях кислоты в субфазе процесс протонирования протекает более эффективно, что вызывает связывание макроцикла с водной субфазой, сохраняя *face-on* ориентацию не только в газовой фазе, но и частично в

конденсированной фазе. Все эти трансформации также четко прослеживаются на кривых зависимостей модуля сжатия и поверхностного потенциала от средней площади на молекулу.

Спектральные характеристики пленок, перенесенных на твердые подложки, сохраняют особенности предшествующих ленгмюровских слоев, которые были получены при различных значениях pH субфазы. Показано, что в пленках присутствуют как непротонированные, так и протонированные молекулы порфирина с преобладанием агрегатов J-типа. Это протонирование сохраняется в течение длительного времени. Важно отметить, что при высоких давлениях сжатия признаки протонирования в ленгмюровских слоях уменьшаются.

Для пленок P-OH, перенесенных с субфазы H_3PO_4 наблюдаются положительная реакция на свет. При освещении уровень токов становится выше темновых в 3 раза.

Полученные результаты, могут использоваться для создания тонкопленочных материалов, в которых последовательно нанесенные слои протонированных (акцепторных) и непротонированных (донорных) молекул порфиринов могут быть комплементарными фотоактивными структурами для устройств молекулярной электроники.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА АГРЕГАЦИЮ И ПРОТОНИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ Р-ОН В СЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

ПАВ, присутствующие в водной субфазе, могут существенно изменять значение константы диссоциации порфиринов [89]. Известно, что вблизи молекул анионных ПАВ достигается высокая локальная концентрация протонов, что может быть достаточно для протонирования молекул порфирина. Это, в свою очередь, может влиять на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях. В связи с этим было проведено исследование влияния концентрации анионного поверхностно-активного вещества ДСН в субфазе ($C_{ДСН}$ = 0, 10^{-5}, 5×10^{-5}, 10^{-4} и 10^{-3} М и pH = 5,3) на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и перенесённых плёнках на твёрдых подложках.

4.1 Условия проведения экспериментов и методика обработки результатов

Формирование ленгмюровских слоев проводилось с использованием аналогичного оборудования как в п. 2.1. В водную субфазу добавляли различные концентрации ДСН: $C_{ДСН}$ = 0, 10^{-5}, 5×10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} М, pH = 5,3 и T = 20 °С. Для приготовления субфазы использовали водный раствор додецилсульфата натрия [$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$], класса чистоты ЧДА, ТУ 6-09-64-75 с молекулярной массой 288,38 г/моль.

Ленгмюровские слои переносили на пластины монокристаллического кремния (по 1 переносу) и на стеклянные подложки (по 8 переносов) методом Ленгмюра-Шеффера. Для всех концентраций ДСН в субфазе перенос ленгмюровских слоев на твердые подложки осуществлялся при давлениях, соответствующих конденсированным фазам слоя. Исследование рельефа поверхности пленок Р-ОН проводилось по методике, ранее представленной в п. 2.1.

Регистрация спектров поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН на поверхности воды проводилось по методике, ранее представленной в п. 2.1.

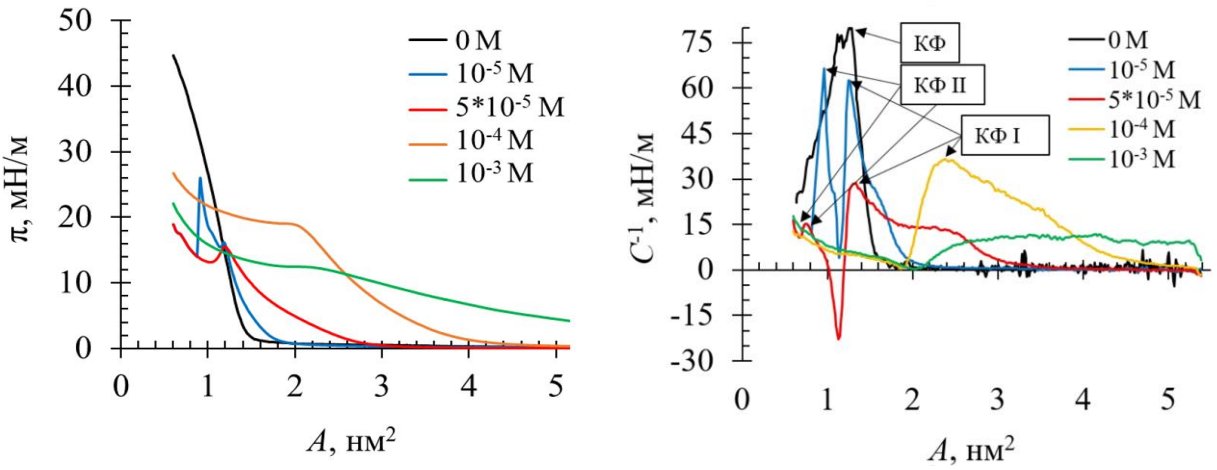
Спектры поглощения снимались при различных поверхностных давлениях ленгмюровского слоя Р-ОН.

Фотоэлектрические свойства исследовались в тех же условиях, что и в разделе 2.1.

4.2 Влияние концентрации ДСН в субфазе на формирование ленгмюровских слоев Р-ОН

На рисунке 47 представлены *π-A* изотермы сжатия и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу C^{-1}-*A* ленгмюровских слоев Р-ОН с различной концентрации ДСН в субфазе.

Установлено, что для всех четырех концентраций на C^{-1}-*A* зависимостях можно выделить две конденсированные фазы КФ I и КФ II с плотной упаковкой молекул (Рисунок 47).



а) *б*)

Рисунок 47. Изотермы сжатия ленгмюровского слоя (*а*) и C^{-1} график зависимости модуля сжатия от площади на молекулу в ленгмюровском слое (*б*) при различных концентрациях ДСН в субфазе.

При минимальной концентрации ДСН в субфазе $C_{ДСН}$ = 10^{-5} М на зависимости C^{-1}-*A* (Рисунок 47*а*,*б*) имеется две конденсированные фазы КФ I и КФ II в диапазонах $A_{1,2}$ = 1,28-1,23 нм^2 и A_2 = 0,97-0,9 нм^2, соответственно (*edge-on* ориентация молекул). В случае концентрации $C_{ДСН} = 5\times10^{-5}$ изотермы сжатия имеют две точки перегиба (Рисунок 47*а*) т.е. также формируется две конденсированные фазы, но площадь соответствующая КФ I сдвигается в

сторону больших площадей $A_{1,2}$ = 1,34-1,26 нм^2. При этом, для этих концентраций после КФ I значение C^{-1} становиться ниже нуля, что может свидетельствовать о разрушении (коллапсе) ленгмюровского слоя.

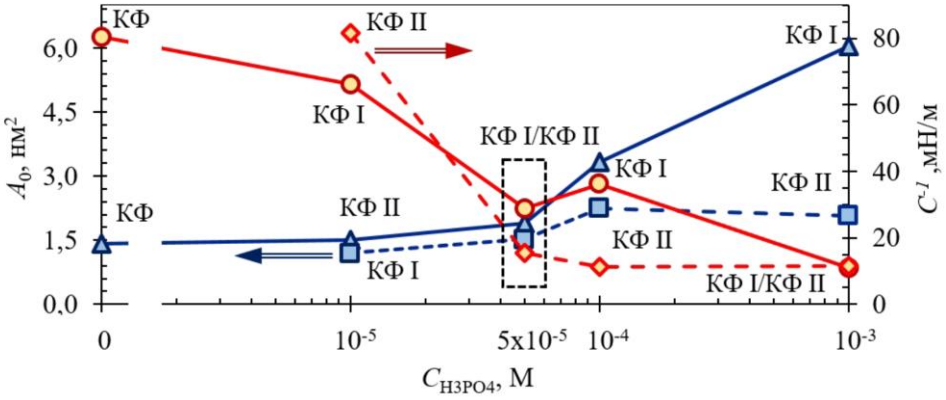


Рисунок 48. Зависимости параметров ленгмюровских слоев от концентрации ДСН в субфазе (область конденсированной фазы), где A_0 – площадь на молекулу (синяя кривая), рассчитанная по формуле (6); C^{-1} – модуль сжатия ленгмюровского слоя (красная кривая).

При концентрации $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М в субфазе площадь на молекулу в КФ I составляет A_0 = 3,32 нм^2. При этой концентрации площади близки к *edge-on* ориентации молекул типа 2 для КФ I, а для КФ II ориентации *face-on* типа 2, однако для случая $C_{ДСН}$ = 10^{-4} модуль сжатия имеет наименьшее значение C^{-1}= 11,3 мН/м (Рисунок 48 и Таблица 9).

Таблица 9. Параметры ленгмюровских слоев в зависимости от концентрации водного раствора ДСН в субфазе (T = 20°С).

КФ	$C_{ДСН}$, *М*	A_1, нм^2	π_1, мН×м$^{-1}$	A_2, нм^2	π_2 мН×м$^{-1}$	*a*, нм^2·м/мН	*b*, мН/м	A_0, нм^2	C^{-1}, мН/м	K_0, м/мН
I	0	1,25	8,6	1,29	10,8	-63,6	113,2	1,42	80,6	0,0124
	10^{-5}	1,23	11,3	1,28	13,5	-52,6	78,7	1,50	66,3	0,0151
	$5x10^{-5}$	1,34	14,2	1,26	12,3	-22,1	42,1	1,90	28,8	0,0347
	10^{-4}	2,30	12,5	2,50	15,2	-15,0	50.0	3,32	36,1	0,0277
	10^{-3}	3,00	7,2	3,80	9,7	-3,2	19,4	6,05	10,9	0,0917
II	10^{-5}	0,97	19,5	0,90	25,7	-86,5	104,2	1,20	81,5	0,0123
	$5x10^{-5}$	0,80	16,6	0,71	14,8	-20,5	31,3	1,52	15,5	0,0644
	10^{-4}	0,60	23,4	0,79	26,4	-16,0	36,2	2,25	11,3	0,0888
	10^{-3}	0,71	16,7	0,89	19,3	14,2	29,5	2,07	11,5	0,0872

Установлено, что при концентрации $C_{ДСН}$ = 10^{-3} М на изотерме сжатия отсутствует газовая фаза, что возможно свидетельствует о сильном взаимодействии порфирина с ПАВ и встраиванием молекул ДСН в ленгмюровский слой. Для подтверждения этого были проведены измерения спектров поглощения ленгмюровских слоев.

4.3 Изменение поверхностного потенциала ленгмюровских слоев Р-ОН на субфазе ДСН

Изменение *SPot* ленгмюровского слоя Р-ОН было проанализировано для субфазы дистиллированной воды и при $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М (Рисунок 49). В случае $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М субфазы поверхностный потенциал начинает изменяться при A ~ 5 нм^2 при этом изменение *SPot* в конце сжатия составляет ΔV_1 = 0,22 мВ.

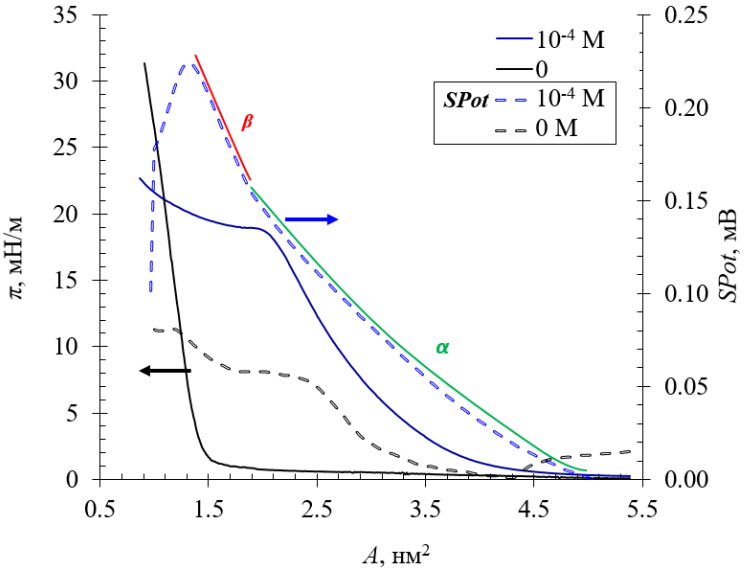


Рисунок 49. *π-A* изотермы сжатия и *SPot-A* зависимости скачка поверхностного потенциала при различной концентрации ДСН в субфазе.

Аналогично случаю с кислой субфазой на зависимости *SPot-A* можно видеть два участка: *α* – для ΔA = 5-2 нм^2 и *β* – для ΔA = 2-1,5 нм^2. Для участка *α* – площади на молекулу соответствуют переходу из *face-on* упаковки типа 1 в *face-on* упаковку типа 2. Для участка *β* – площади на молекулу соответствуют переходу из *face-on* ориентации типа 2 в *edge-on* орентацию.

Таким образом, молекулы перестают контактировать со слоем повышенной концентрации H^+ индуцированным ДСН, что приводит к

изменению положения макроцикла из ориентации *face-on* в ориентацию *edge-on*, т.е процесс протонирования затрудняется.

4.4 Влияние концентрации ДСН в субфазе на оптические характеристики слоев Ленгмюра Р-ОН

Спектры поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН, регистрировались для различных молярных концентраций ДСН в субфазе: $C_{ДСН}$ = 0, 10^{-5}, 5×10^{-5}, 10^{-4} и 10^{-3} М при pH = 5,3.

При всех концентрациях ДСН в субфазе наблюдается сдвиг полосы Соре в длинноволновую область спектра, относительно раствора в хлороформе. Как говорилось ранее, такие сдвиги полос в спектрах свидетельствуют об образовании агрегатов J-типа, а также об образовании неспецифических агрегатов, что проявляется уширением полосы Соре.

Сразу после закапывания рабочего раствора Р-ОН на субфазу ДСН с концентрацией $C_{ДСН} = 10^{-5}$ М на спектре поглощения наблюдаются признаки протонирования молекул Р-ОН, а именно возникновение полосы B* на длине волны 455 нм и полосы Q_1* малой интенсивности при 683 нм (Рисунок 50).

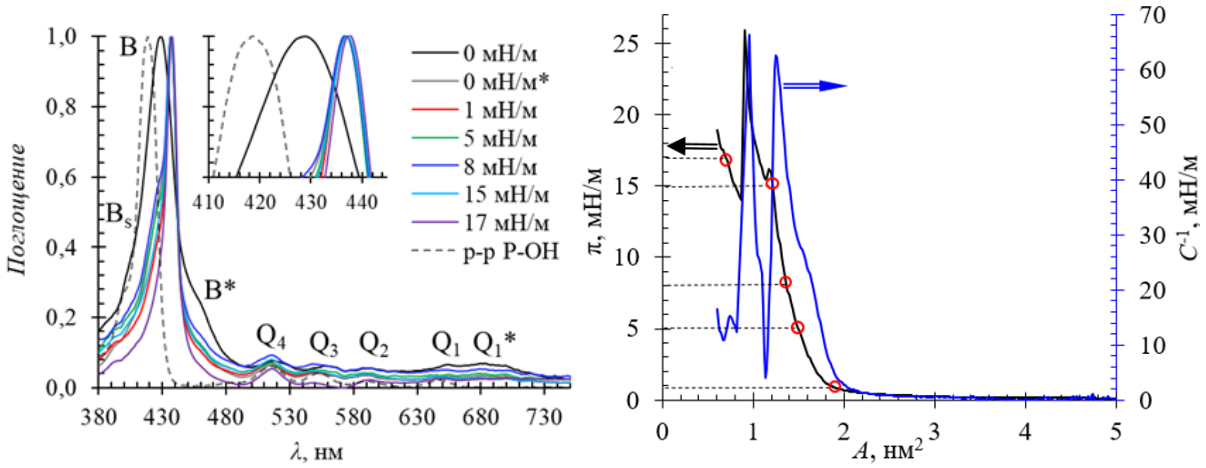


Рисунок 50. Спектр поглощения ленгмюровского слоя Р-ОН на водном растворе ДСН ($C_{ДСН}$ = 10^{-5} М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Однако, в течении 30 секунд, после испарения хлороформа с поверхности субфазы (кривая на графике отмечена как 0* мН/м), полоса Соре заметно сужается и сдвигается батохромно на 10 нм, а интенсивность полосы Q_1*

снижается. Это свидетельствует об уменьшении признаков протонирования молекул P-OH после испарения хлороформа с поверхности субфазы.

Установлено, что увеличение поверхностного давления в диапазоне 0 - 18 мН/м не приводит к сдвигу полосы Соре. В этом диапазоне не возникает дополнительных полос и спектр поглощения соответствует непротонированной форме молекул P-OH. В этих условиях взаимодействие порфирина с ПАВ мало и существенные изменения в спектре (признаки протонирования молекул P-OH) происходят только в начальный момент времени перед испарением хлороформа с поверхности субфазы.

На спектрах поглощения зарегистрированых при концентрации ДСН в субфазе $C_{ДСН}$ =5×10^{-5} М, во всем диапазоне давлений, присутсвуют все четыре $Q_{4,3,2,1}$ - полосы, а так же полосы Q_1* при 684-697 нм и B* при 455 нм малой интенсивности (Рисунок 52). При увеличении поверхностного давления от 0 до 15 мН/м полоса Соре смещается на 8 нм, полосы B* сливается с полосой Соре, а полоса Q_1* сдвигается гипсохромно и сливается с полосой Q_1. Этот эффект, аналогичен случаю с субфазой, содержащей H_3PO_4 и связан с поворотом молекулы из положения *face-on* в положение *edge-on*. В этой связи, макроцикл порфирина перестает контактировать с ленгмюровским слоем молекул ПАВ, в котором образуется повышенное значение концентрации H^+.

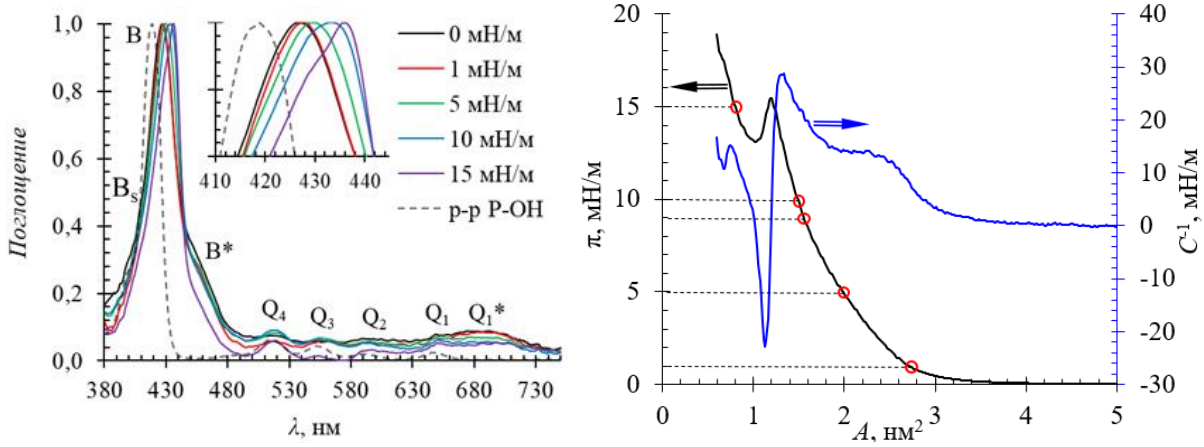


Рисунок 51. Спектр поглощения ленгмюровского слоя P-OH на водном растворе ДСН ($C_{ДСН}$ = 5×10^{-5} М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Устойчивые признаки протонирования порфирина проявляются при концентрации $C_{ДСН} = 10^{-4}$ М (Рисунок 52), что может указывать на взаимодействие порфирина с молекулами ДСН, приводящее к стабилизации протонированной формы Р-ОН.

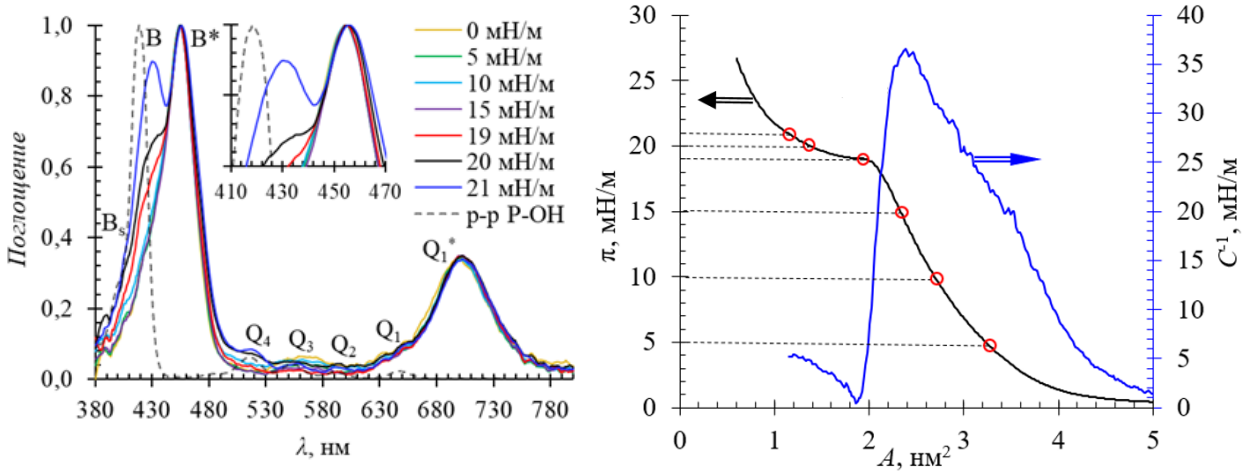


Рисунок 52. Спектр поглощения ленгмюровского слоя Р-ОН на водном растворе ДСН ($C_{ДСН}$ = 10^{-4} М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Во всем диапазоне давлений наблюдается две интенсивные полосы B* при 455 нм и Q_1* при 705 нм, что соответствует протонированной форме агрегатов J-типа. При давлениях 19, 20, 21 мН/м слева от полосы B* начинает проявляться дополнительная полоса B при длине 430 нм, что аналогично случаю с кислотой может являться признаком изменения ориентации молекул относительно субфазы. При высоких давлениях признаки протонирования остаются заметными, что может свидетельствовать о наличии сильного взаимодействии между молекулами Р-ОН и ДСН. В таких условиях можно предположить самосборку связанных комплексов Р-ОН/ДСН, что приводит к образованию более сложных и структурированных пленок.

Самосборка комплексов молекул порфирина с ДСН также была ранее зарегистрирована в водных растворах, где происходила агрегация порфиринов с молекулами поверхностно-активного вещества [157]. ДСН может способствовать организации порфиринов в упорядоченные структуры благодаря образованию водородных связей и взаимодействию с гидрофобными

заместителями порфирина, что может влиять на электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок, перенесенных с субфазы на твердые подложки.

Увеличение концентрации ДСН практически до мицеллярного уровня (Рисунок 53) $C_{ДСН} = 10^{-3}$ М, приводит к уменьшению признаков протонирования порфирина и к смещению полосы Соре в коротковолновую область. Известно, что присутствие молекул красителей в домицеллярном растворе ПАВ уменьшает значение критической концентрации мицеллообразования. Из этого следует, что молекулы порфирина в слое Ленгмюра могут взаимодействовать с формирующимися мицеллами ДСН, что способствует стабилизации их мономерной формы. Подобные процессы наблюдались и ранее для водных растворов [85,86,99], где мицеллы поверхностно-активных веществ взаимодействовали с порфиринами, изменяя их оптические характеристики.

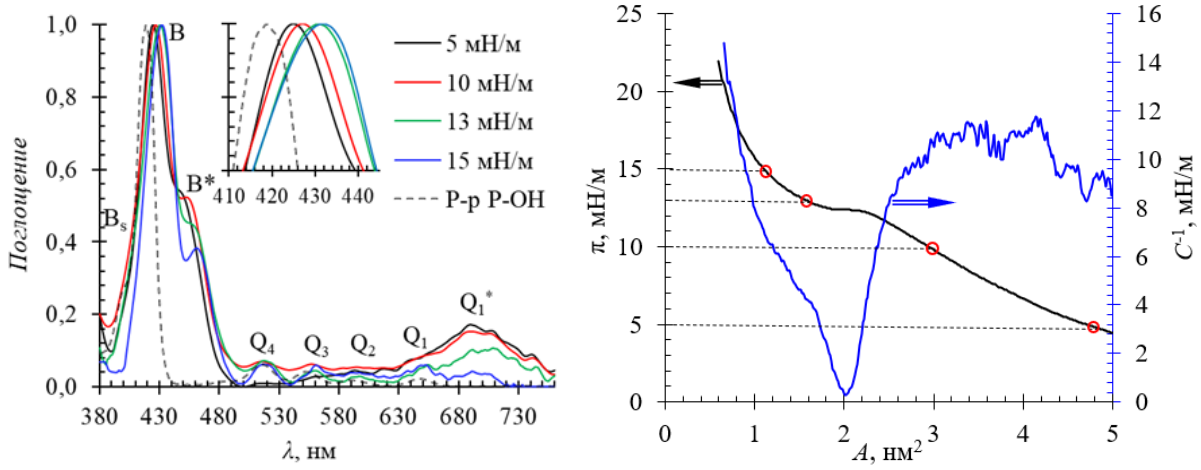


Рисунок 53. Спектр поглощения ленгмюровского слоя Р-ОН на водном растворе ДСН ($C_{ДСН}$ = 10^{-3} М). Справа от спектров показаны π-A и C^{-1}-A зависимости; кружками обозначены точки, в которых регистрировались спектры поглощения.

Установлено, что при низких давлениях 5 и 10 мН/м полоса Соре близка к положению полос в растворе хлороформа (425 и 427 нм), что близко к мономерной форме Р-ОН. Однако, с увеличением давления до 15 мН/м полоса Соре начинает смещаться в длинноволновую область, что указывает на процессы агрегации порфирина в ленгмюровском слое. Интенсивность полосы Q_1* снижается более чем в 2 раза. То есть с увеличением давления молекулы

порфирина начинают взаимодействовать друг с другом сильнее, чем с ПАВ, что приводит к их агрегации в ленгмюровском слое. Для более наглядного представления была построена зависимость длины волны λ от концентрации кислоты $C_{ДСН}$ в субфазе (Рисунок 55).

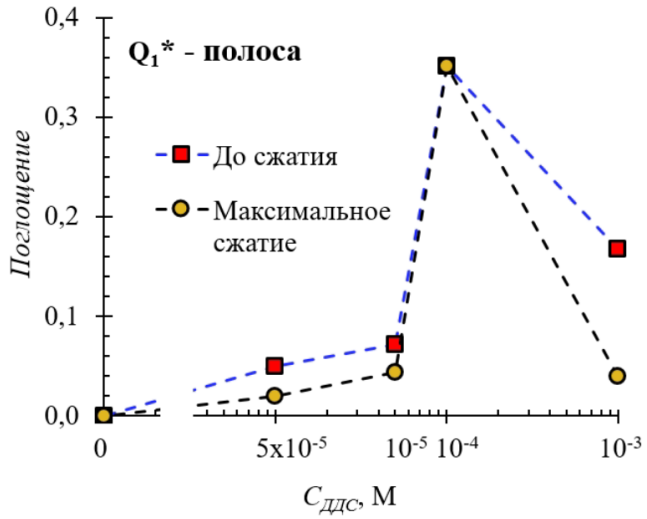


Рисунок 54. Зависимости длины волны λ от концентрации кислоты $C_{ДСН}$ в субфазе, для ленгмюровских слоев Р-ОН (до сжатия и при максимальном сжатии).

4.5 Влияние концентрации ДСН в субфазе на оптические характеристики пленок Р-ОН на твердых подложках

Ленгмюровские слои переносили на стеклянные подложки в количестве 8 переносов. Из анализа спектров поглощения установлено, что при низких концентрациях $C_{ДСН} = 10^{-5}$ и 5×10^{-5} М на спектре поглощения не наблюдаются полос соответствующих протонированию молекул Р-ОН (Рисунок 55). Пики, характеризующие протонирование, появляются на спектрах только при концентрациях $C_{ДСН} = 10^{-4}$ и 10^{-3} М в субфазе. На спектрах также присутствуют Q полосы, что может также свидетельствовать о наличии в пленке как непротонированных, так и протонированных молекул Р-ОН.

Показано, что на спектре поглощения пленки, перенесенной с субфазы ДСН при концентрации $C_{ДСН} = 10^{-4}$ М наблюдаются наибольшие признаки протонирования, о чем свидетельствует наличие на спектрах поглощения пиков высокой интенсивности на длине волны 705 нм и 455 нм.

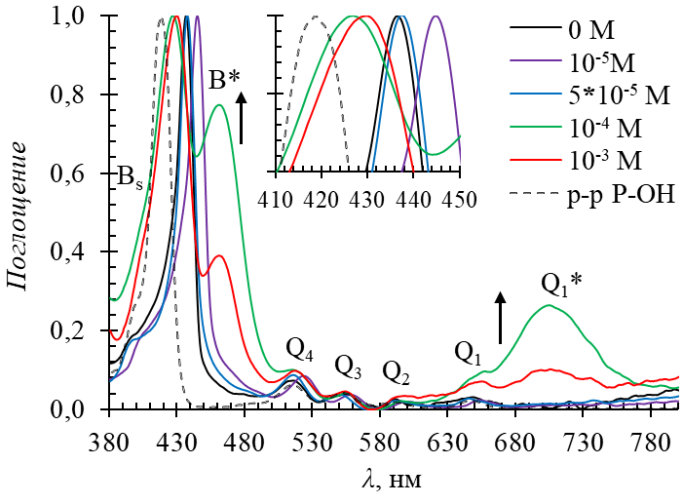


Рисунок 55. Спектры поглощения пленок P-OH, полученных при различных концентрациях водного раствора ДСН в субфазе.

Однако интенсивность полосы B* значительно ниже, чем на спектрах в ленгмюровских слоях P-OH. Аналогично случаю, с слоями Ленгмюра сформированными при концентрации $C_{ДСН} = 10^{-3}$ M на спектрах перенесенных пленок наблюдается смещение полосы Соре в коротковолновую область и уменьшение интенсивности полосы Q_1*.

4.6 Влияние концентрации ДСН в субфазе на рельеф пленок P-OH на твердых подложках

На рисунке 56 представлены АСМ изображения пленок, полученных однократным переносом на монокристаллический кремний n-типа.

При низкой концентрации $C_{ДСН} = 10^{-5}$ M на АСМ изображениях (Рисунок 56а) наблюдаются нанообъекты с характерными размерами в длину L_1 = 100-130 нм в ширину L_2 = 50-80 нм. Максимальное значение распределения высоты составило $z_{макс}$ = 1,8 нм. При концентрации $C_{ДСН} = 5\times10^{-5}$ M (Рисунок 56*б*) нанообъекты удлиняются L_1 = 2,5-3 мкм, а их ширина уменьшается L_2 = 20-30 нм. Максимальное значение распределения высоты $z_{макс}$ составило 3,6 нм (Рисунок 58). В случае $C_{ДСН} = 10^{-4}$ M тенденции к формированию вытянутых упорядоченных нанобъектов в пленке сохраняются. Нанообъекты еще более удлиняются L_1 = 2-5 мкм, их ширина составляет L_2 = 20-40 нм, а высота нанообъектов увеличивается до 6 нм.

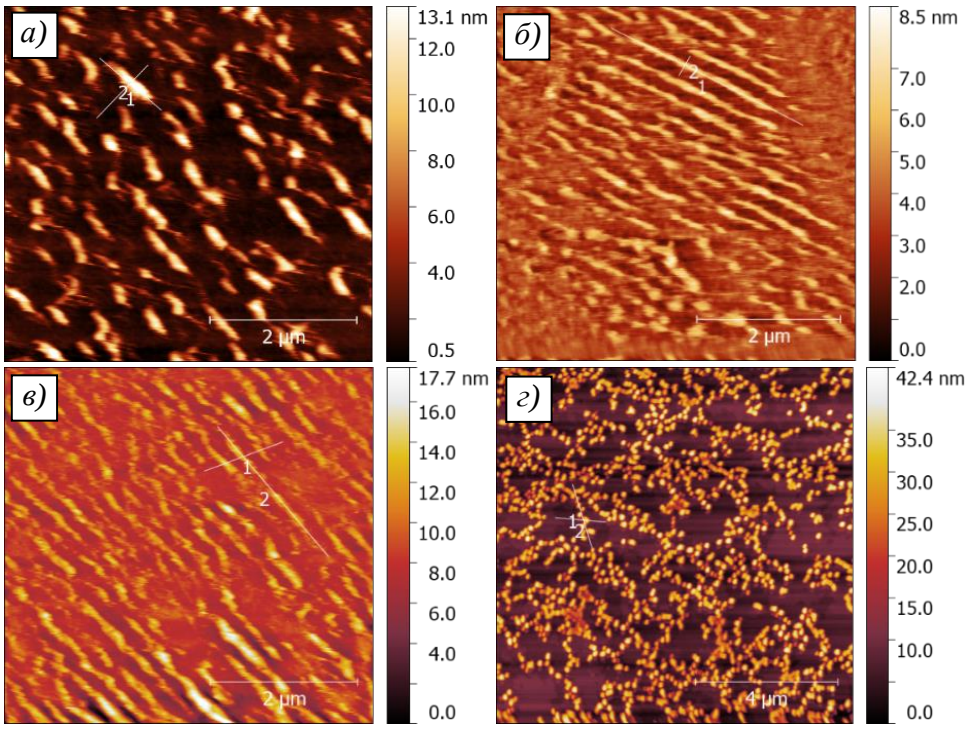


Рисунок 56. АСМ изображения пленок Р-ОН, перенесенных при различных концентрациях ДСН в субфазе: *а)* 10^{-5} М, *б)* 5×10^{-5} М *в*) 10^{-4} М, *г*) 10^{-3} М.

Метод отображения фазы позволяет анализировать поверхность материалов и основан на измерении сдвига фазы сигнала при взаимодействии с образцом. Этот метод позволяет получить дополнительную информацию о свойствах образца, например, о распределении по поверхности участков с различной жёсткостью.

В пленке при $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М нанообъекты расположены упорядоченно и располагаются параллельно друг другу, что отчетливо видно на изображении распределения фазового контраста (Рисунок 57).

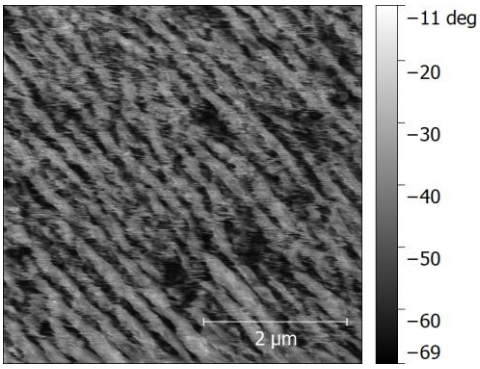


Рисунок 57. АСМ изображение распределения фазового контраста тонкой пленки, перенесенной на твердые подложки при $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М.

На изображении распределения фазового контраста отчетливо видны границы нанообъектов, составляющих агрегаты. Таким образом, можно утверждать, что нанообъекты на изображении рельефа – не артефакты и дефекты структуры пленки. Из литературных данных известно, что J-агрегаты порфиринов могут образовывать упорядоченные трубчатые структуры при самосборке в растворе [41,42]. Таким образом, АСМ изображения перенесенных пленок подтверждает образование J-агрегатов порфирина, что также подтверждается спектрами поглощения.

Измерения показали, что при добавлении в субфазу ДСН в концентрации $C_{ДСН}$ = 10^{-3} М форма и размер нанообъектов сильно изменяется. Нанообъекты трансформируются в наноагрегаты округлой формы с характерными размерами в длину L_1 = L_2 = 100±10 нм, а на зависимости распределение нанообъектов по размерам *z-p* (Рисунок 58*б*) появляется два максимума *p* при $z_{макс}$ = 23 и 35 нм (Таблица 10).

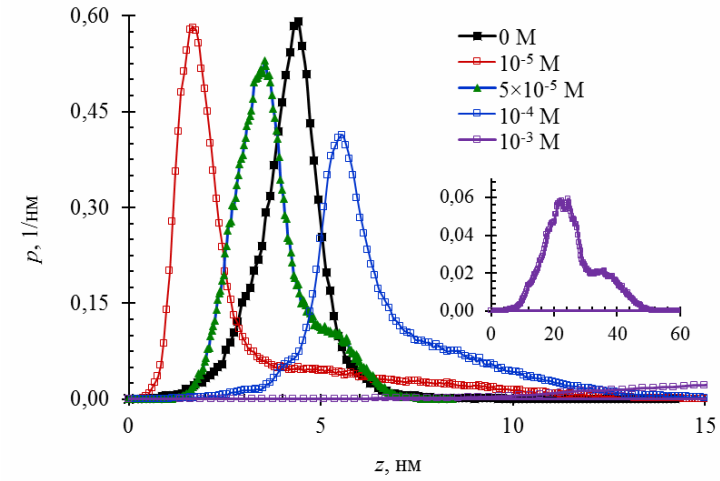


Рисунок 58. Распределение нанообъектов по размерам *z-p* для тонких пленок, перенесенных при различных концентрациях ДСН в субфазе.

Таблица 10. Параметры пленок P-OH, перенесенных на твердые подложки при различных концентрациях ДСН в субфазе.

C_{H3PO4}, М	R_a, нм	$z_{макс}$, нм	L_1, нм	L_2, нм
10^{-5}	1,8	1,8	100-130	50-80
5×10^{-5}	1,8	3,6	2500-3000	20-40
10^{-4}	2,1	6,0	2000-4000	20-30
10^{-3}	9,2	23,0-35,0	100-110	100-110

EDX анализ показал наличие атомов серы (0,48 вес %), в перенесенных пленках P-OH ($C_{ДСН} = 10^{-4}$ М), что свидетельствует о наличии молекул додецилсульфата в пленке.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в диапазоне концентраций ДСН в субфазе $C_{ДСН} = 10^{-5}$, 5×10^{-5}, 10^{-4} М, перенесенные пленки содержат вытянутые нанообъекты характеризующиеся преимущественной ориентацией в определённом направлении (перпендикулярно направлению сжатия ленгмюровского слоя). При концентрации $C_{ДСН} = 10^{-3}$ М нанообъекты трансформируются в агрегаты округлой формы.

4.7 Фотоэлектрические свойства пленок P-OH, перенесенных с субфазы ДСН

ВАХ планарной структуры с пленками P-OH, перенесенными с субфазы ДСН, имеет линейный вид (Рисунок 59). Линейная ВАХ может свидетельствовать о том, что молекулы ДСН и J-агрегаты P-OH равномерно распределены в пленке (Рисунок 59) и не создают значительных локализованных областей с высоким сопротивлением.

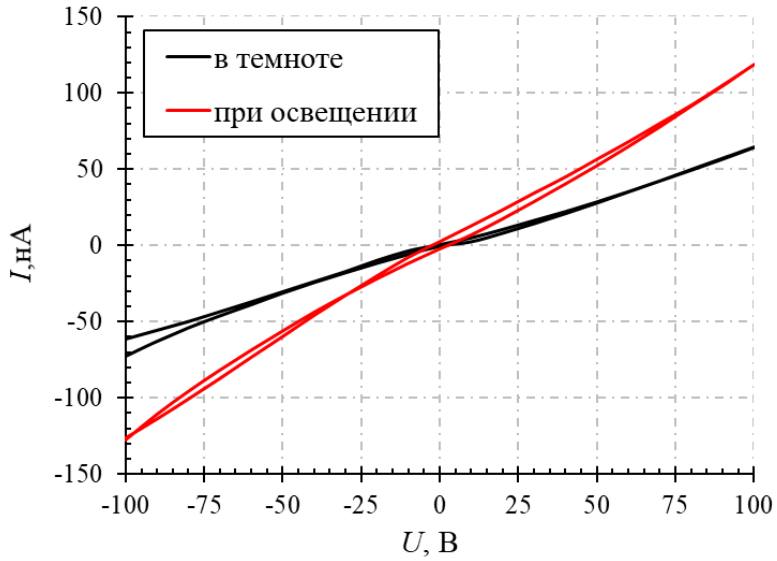


Рисунок 59. ВАХ планарной структуры с пленкой P-OH (субфаза ДСН).

При освещении структуры с пленкой наблюдаются положительные значения фототока. В частности, при напряжении $U = 100$ В фототок составляет

$I_Ф$ = 54 нА, а при напряжении U = -100 В равен $I_Ф$ = 55 нА. Это говорит о том, что фототок сохраняет практически одинаковое значение независимо от полярности приложенного напряжения, что может указывать на симметричный токоперенос при различных полярностях.

Для сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ, перенесенными с субфазы ДСН кривые ВАХ линейны и симметричны (C_{H3PO4} = 10^{-4} М и pH = 5,3). Линейная и симметричная ВАХ указывает на отсутствие существенных энергетических барьеров для переноса заряда и минимальное влияние поляризационных эффектов, что также наблюдалось на ВАХ планарных структур (Рисунок 60). В данном случае максимальный фототок для напряжения U = 1 В составил $I_Ф$ = 217 нА, а для напряжения U = -1 В максимальное значение фототока составило $I_Ф$ = 192 нА. Максимальная кратность изменения сопротивления R_T/R_C составила 2,94 Ом (Таблица 11). Это небольшое различие в значениях фототока при положительном и отрицательном напряжении может быть связано с асимметрией в распределении зарядов или структурными особенностями пленки, несмотря на общий симметричный характер ВАХ. Однако, линейная и симметричная форма ВАХ в целом указывает на стабильный токоперенос, а небольшая асимметрия может быть обусловлена локальными дефектами или влиянием межфазных взаимодействий.

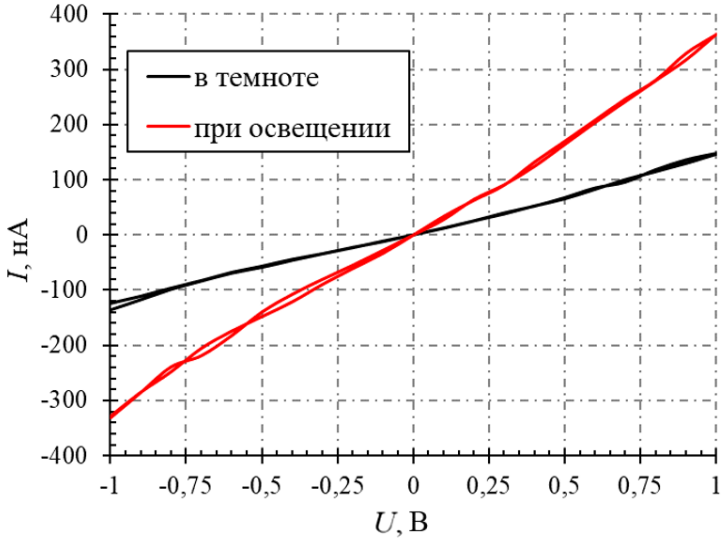


Рисунок 60. Вольтамперная характеристика сэндвич-структуры ITO/P-OH/УНТ (субфаза ДСН).

Таблица 11. Электрические параметры структур с пленками P-OH, перенесенными при различных концентрациях ДСН в субфазе.

Тип структуры	U, В	$I_Ф$, А	$R_Т$, ГОм	$R_С$, ГОм	$R_Т/R_С$
Планарная	100	54	1,55	0,84	1,84
	-100	55	1,37	0,78	1,75
Сэндвич	1	217	80,80	27,52	2,94
	-1	192	68,04	30,51	2,23

Таким образом, по полученным ВАХ можно сделать вывод о том, что в целом фототок повышается для пленок, содержащих протонированные и непротонированные молекулы порфирина, что свидетельствует об улучшении фотоэлектрических свойств пленочных структур на основе P-OH и делает материал перспективным для применения в фотоэлектрических устройствах молекулярной электроники.

4.8 Квантово-химическое моделирование свойств молекул P-OH

С целью интерпретации экспериментальных данных было проведено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры единичных молекул P-OH, а также его димеров J-типа с различным количеством протонов в макроцикле.

В моделях P-OH длинные заместители $-OC_{16}H_{33}$ были заменены на более короткие $-OC_4H_9$, так как ранее проведённые исследования показали, что длина заместителей не оказывает значительного влияния на геометрические и электронные характеристики макроцикла P-OH [137]. Квантово-химическое моделирование проводили в программном пакете Orca-4.2.1 [158] с применением теории функционала плотности DFT функционала/базиса B3LYP/6-31G для единичных молекул P-OH. Для моделирования димеров J-типа использовался функционал B3LYP-D3, поскольку в реальных системах используются соединения с длинными заместителями $-OC_{16}H_{33}$, обладающими гидрофобными свойствами, между которыми возникают сильные дисперсионные

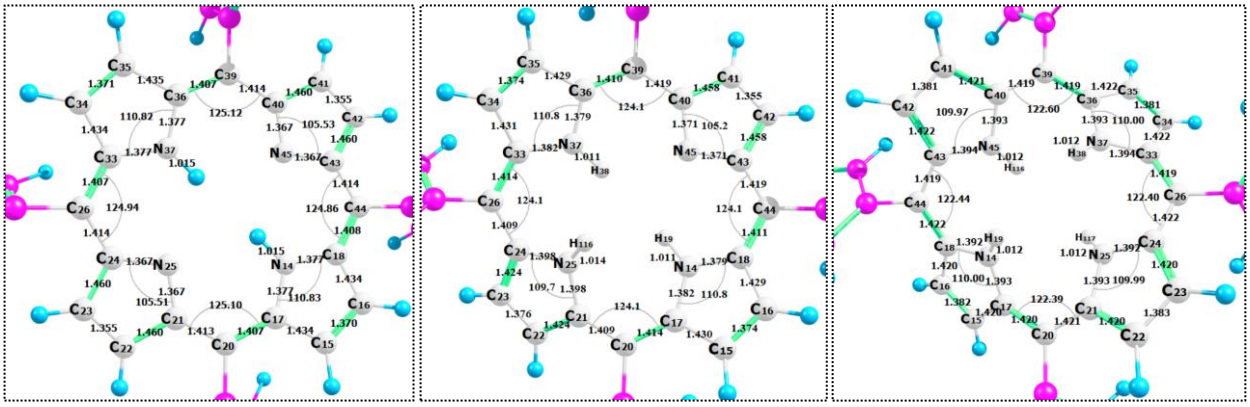
взаимодействия, то для димера P-OH были выполнены расчеты методом DFT с использованием функционала B3LYP-D3 [159] и базисом 6-31G.

Для единичных молекул с различным количеством протонов в макроцикле были исследованы: 1) нейтральная молекула P-OH; 2) монопротонированная молекула P-OH^{1+}; 3) дипротонированная молекула P-OH^{2+}. Для димеров J-типа модельные системы состояли из двух молекул порфирина с различным количеством протонов в макроцикле. Были исследованы три системы: 1) P-OH || P-OH; 2) P-OH || P-OH^{2+}; 3) P-OH^{2+} || P-OH^{2+}.

Для обработки и визуализации результатов моделирования применялась программа Avogadro 1.2.0 [160]. Теоретические электронные спектры поглощения ЭСП рассчитывали методом sTD-DFT B3LYP/6-311G** в приближении RIJCOSX в газовой фазе и среде хлороформа. Энергетический порог, до которого включаются функции состояния конфигурации CSF, устанавливался равным E_{Thresh}=10 эВ.

4.8.1 Моделирование единичных молекул P-OH

Нейтральная молекула P-OH обладает геометрическими параметрами центральной части макроцикла (Рисунок 61): валентные углы и межъядерные расстояния между пиррольными и бензольными фрагментами близки к тем, которые были получены ранее для тетрафенилпорфирина, исследованного с использованием рентгеноструктурного анализа [161].

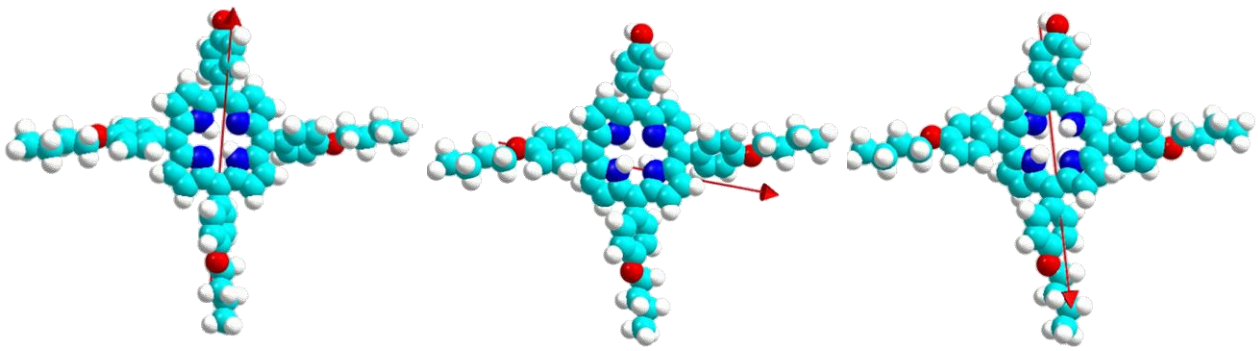


а) *б*) *в*)

Рисунок 61. Геометрические параметры макроцикла с различным количеством протонов в макроцикле: *а*) P-OH; *б*) P-OH^{1+}; *в*) P-OH^{2+}.

На рассчитанных колебательных спектрах отсутствуют мнимые частоты, что свидетельствуют о достижении энергетического минимума для молекул P-OH.

Расстояния между связями N–C внутренней полости макроцикла находятся в диапазоне 1,367-1,377 Å. Эти расстояния меньше длины обычной одинарной связи N–C, но длиннее обычной двойной связи N=C равной 1,27 Å. Таким образом, π-электронная система внутреннего контура макроцикла способствует стабильности его плоской структуры. Дипольный момент молекулы P-OH направлен вдоль OH-группы и его значение μ = 1,03 Д (Рисунок 62).



а) *б*) *в*)

Рисунок 62. Геометрическое строение молекул P-OH с различным количеством протонов в макроцикле: *а*) P-OH; *б*) $P\text{-}OH^{1+}$; *в*) $P\text{-}OH^{2+}$ (направление дипольного момента указано красной стрелкой).

Также были рассчитаны устойчивые геометрические конфигурации монопротонированного и дипротонированного P-OH (Рисунок 61*б,в*). Установлено, что протонирование макроцикла порфирина приводит к увеличению длины связи N–C до 1,394 Å и искажению макроциклической плоскости.

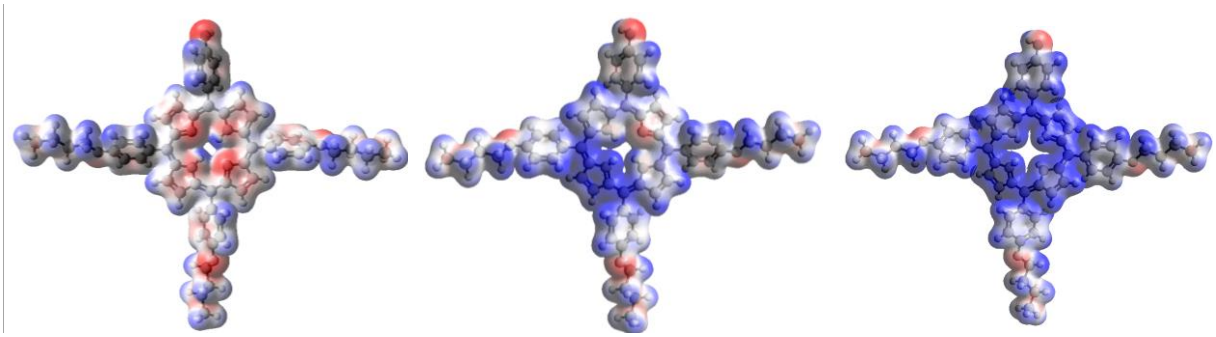
Добавление двух протонов в макроцикл вызывает значительное изменение в распределении электронов и, как следствие, в ориентации дипольного момента молекулы. Протонирование приводит к повороту дипольного момента практически на 180°. Этот поворот обусловлен изменением электронной плотности и перестройкой пространственной конфигурации молекулы

порфирина. В этом случае дипольный момент увеличивается от 1,03 (для P-OH) до 1,95 Д и 4,16 Д для P-OH^{1+} и P-OH^{2+}, соответственно (Таблица 12).

Таблица 12. Параметры моделирования молекул порфирина P-OH с различным количеством протонов в макроцикле.

Молекула	E_{HOMO}, эВ	E_{LUMO}, эВ	ΔE, эВ	$E_{Хартри}$, a.u.	μ, Д
P-OH	-4,53	-1,92	2,60	-2684,6623331	1,03
P-OH^{1+}	-7,15	-4,93	2,22	-2685,0909744	1,95
P-OH^{2+}	-9,33	-7,67	1,66	-2685,4249764	4,16

Установлено, что различная ориентация и величина дипольного момента вызваны смещением электронной плотности (ЭП) макроцикла при протонировании порфирина (Рисунок 63). Можно видеть, что ЭП в молекуле P-OH локализована в основном на атомах азота макроцикла, атомах кислорода алкоксильных групп и на кислороде OH-группы. При протонировании молекулы электронная плотность макроцикла P-OH снижается, а наибольшая ЭП локализована на атомах кислорода алкоксильных группах и OH-группе.



а) *б*) *в*)

Рисунок 63. Карта распределения электронной плотности молекул порфирина с различным содержанием протонов в макроцикле: *а)* P-OH; *б*) P-OH^{1+}; *в*) P-OH^{2+}. Красные цвета соответствуют наибольшим значениям ЭП, белые – нейтральной, синие – наименьшим значениям ЭП.

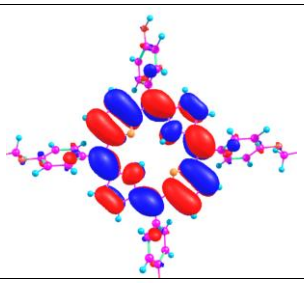
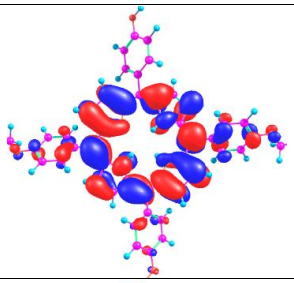
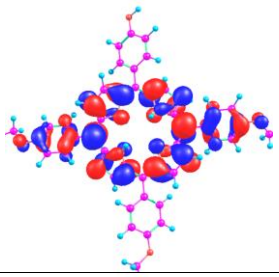
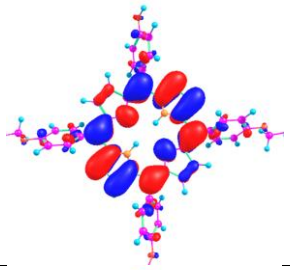
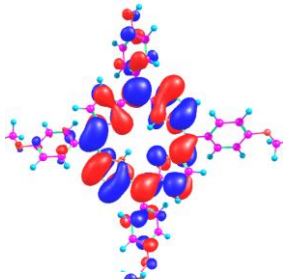
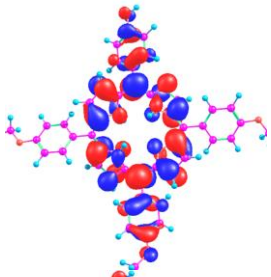
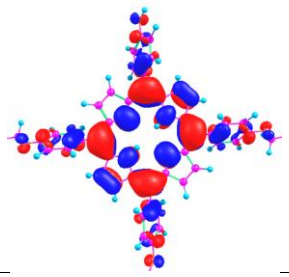
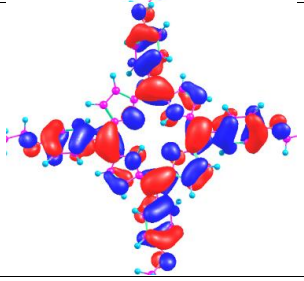
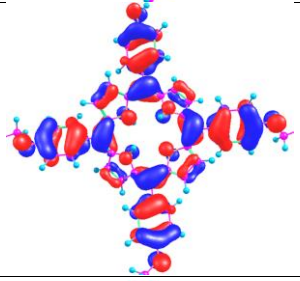
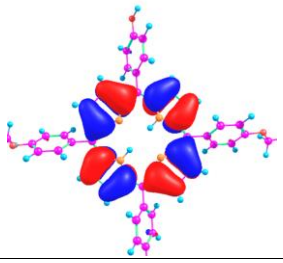
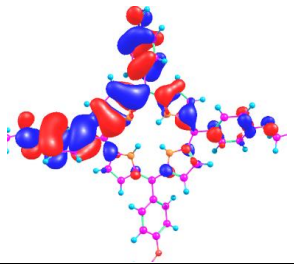
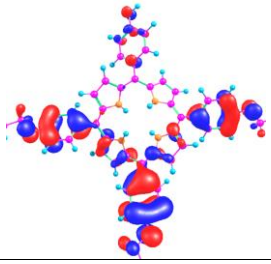
Таким образом можно предположить, что возникновение электростастического взаимодействия, между OH-группой одной протонированной молекулы и центром макроцикла (NH– связями) другой молекулы P-OH, может способствовать сближению соседних мономеров P-OH

на расстояние достаточное для проявления π-π взаимодействий между их ароматическими системами и образованию стабильных J-агрегатов.

Вид граничных молекулярных орбиталей HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1 молекул: а) P-OH; б) P-OH^{1+}; в) P-OH^{2+} показан в таблице 13.

Установлено, что граничные орбитали HOMO и LUMO представляют собой π-молекулярные орбитали, располагающиеся на макроцикле и алкоксильных группах, и не затрагивают гидрофобные заместители (Таблица 13).

Таблица 13. Вид шести граничных МО соединений: а) P-OH; б) P-OH^{1+}; в) P-OH^{2+} (заместитель B расположен сверху).

Молекулы P-OH	P-OH	P-OH^{1+}	P-OH^{+2}
LUMO+1			
LUMO			
HOMO			
HOMO-1			

Для исследуемого порфирина уровень HOMO – это в большей степени π-связывающие орбитали, а LUMO – π*-разрыхляющие. При увеличении протонов в макроцикле орбитали HOMO и LUMO начинают в большей мере располагаться на алкоксильных группах и затрагивают заместители, что связано с перераспределением электронной плотности, а также двукратным вырождение энергетических уровней в результате повышения симметрии при протонировании порфирина.

На основе квантово-химических расчетов было установлено влияние протонирования молекул P-OH на их донорно-акцепторные свойства. Как известно, эти свойства играют определяющую роль при проектировании фотовольтаических элементов. Высокоэнергетическая заселённая молекулярная орбиталь – HOMO представляет способность отдавать электрон, а низшая незанятая молекулярная орбиталь – LUMO выступает в качестве акцептора электронов и представляет способность получать электроны. Таким образом, донорно-акцепторные свойства определяется главным образом энергетическим параметром акцептора LUMO, причем электроноакцепторные свойства молекул тем сильнее, чем ниже по шкале энергий лежит уровень LUMO.

Установлено, что энергия LUMO протонированных молекул находиться ниже (E_{LUMO} = -4,93; -7,67 эВ**)**, чем энергии LUMO нейтральной молекулы P-OH (E_{LUMO} = -1,92 эВ), что свидетельствует об усилении акцепторных свойств протонированных молекул P-OH^{1+} и P-OH^{2+} (Рисунок 64).

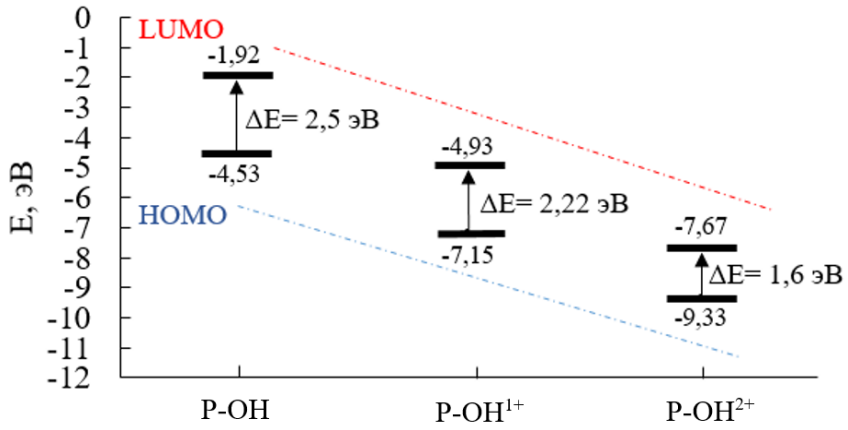


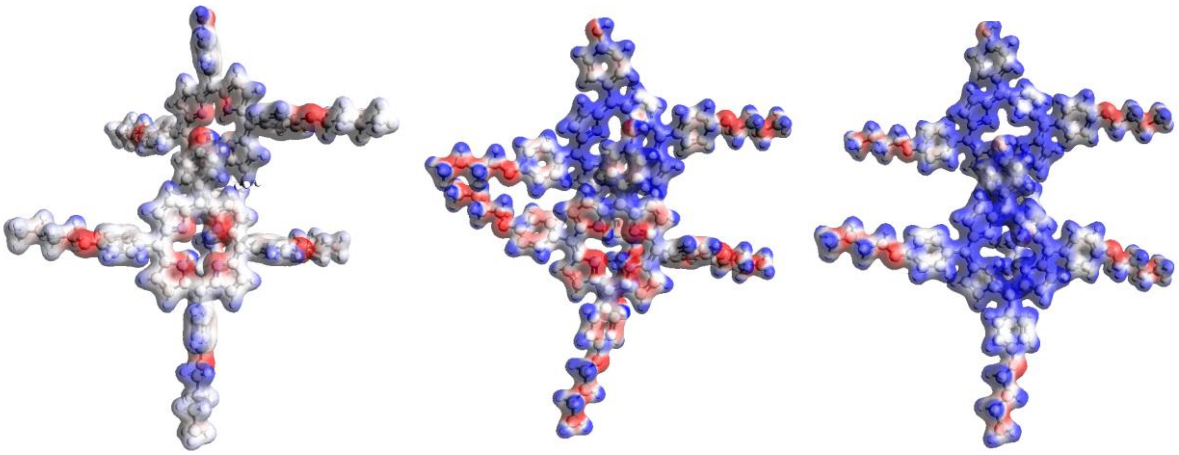
Рисунок 64. Энергия граничных орбиталей единичных молекул P-OH с различным количеством протоннов в макроцикле.

Также при увеличении протонирования, наблюдается уменьшение зазора $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ с значения 2,5 эВ до 1,6 эВ, что согласуется с результатами эксперимента - смещением положения полосы поглощения Q_1* в длинноволновую область спектра поглощения.

4.8.2 Моделирование димеров P-OH

Квантово-химическим методом (DFT/B97D/6-311G**) изучена система, состоящая из нейтральных и дипротонированных P-OH димеров J-типа. Молекулы изначально располагались со смещением относительно друг друга на расстоянии ≈ 7 Å.

На рисунке 65 показаны оптимизированные модели и карта распределения электронной плотности 1) P-OH || P-OH; 2) P-OH || P-OH^{2+}; 3) P-OH^{2+} || P-OH^{2+} димеров J-типа.



а) *б*) *в*)

Рисунок 65. Оптимизированные димеры J-типа и карта распределения электронной плотности с различным содержанием протонов в макроцикле: а) P-OH || P-OH; б) P-OH || P-OH^{2+} ; в) P-OH^{2+} || P-OH^{2+}.

Для димеров рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия по формуле 9:

$$\Delta E_{\text{эвд}} = E_{\text{дим}} - E_{\text{мон1}} - E_{\text{мон2}}, \quad (9)$$

где $\Delta E_{\text{эвд}}$ – энергия взаимодействия димеров, $E_{\text{дим}}$ – полная электронная энергия димера, $E_{\text{мон1}}$ и $E_{\text{мон2}}$ – полная электронная энергия мономеров 1 и 2, рассчитанная с сохранением их геометрии в димере.

Параметры моделирования P-OH димеров J-типа представлены в таблице 14.

Таблица 14. Параметры моделирования P-OH димеров J-типа.

Модель	r, Å	μ, Д	E_{HOMO}, эВ	E_{LUMO}, эВ	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$, эВ	$E_{Хатри}$, отн.ед.	$\Delta E_{эвд}$, ккал/моль
P-OH ‖ P-OH	3,15	1,86	-4,45	-2,09	2,35	-5369,931	-41,06
P-OH ‖ P-OH^{2+}	2,95	2,80	-7,68	-5,96	1,97	-5370,733	-67,84
P-OH^{2+} ‖ P-OH^{2+}	3,42	6,65	-11,42	-9,87	1,54	-5371,299	67,6

*r – кратчайшее расстояние между атомами двух макрогетероциклических остовов, μ – величина дипольного момента, E_{HOMO} и E_{LUMO} – энергия граничных орбиталей и их разница, $E_{дим}$ – энергия взаимодействия между мономерами в димере J-типа.

Установлено, что комплекс P-OH ‖ P-OH^{2+} имеет наименьшую энергию взаимодействия $\Delta E_{эвд}$ = -67,84 ккал/моль и является наиболее энергетически выгодным. Димер имеет дипольный момент μ = 2,80 Д и наименьшее кратчайшее расстояние между атомами двух макрогетероциклических остовов r = 2,95 Å.

4.9 Выводы по главе

Исследовано влияние анионного ПАВ додецилсульфата натрия в составе водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев и пленок на твердых подложках асимметрично замещенного 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина.

Из анализа изотерм сжатия установлено, для всех четырех концентраций на можно выделить две конденсированные фазы КФ I и КФ II с плотной упаковкой молекул. Наиболее существенные изменения происходят при концентрациях $C_{ДСН}$ = 10^{-4} и 10^{-3} М. При концентрации $C_{ДСН}$ = 10^{-4} М площади близки к *face-on* ориентации молекул типа 2 для КФ I, а для КФ II *edge-on* ориентации. При концентрации $C_{ДСН}$ = 10^{-3} М на изотермах сжатия отсутствует газовая фаза, что означает о сильном взаимодействии и высокой поверхностной концентрации молекул. Это объясняется встраиванием молекул ПАВ в ленгмюровский слой P-OH. Таким образом, увеличение концентрации ДСН в субфазе приводит к смещению изотерм сжатия и точки отрыва изотермы в

сторону больших значений *A*, что связано с сохранением *face-on* ориентации молекул P-OH в газовой и конденсированной фазе по причине протонирования макроцикла порфирина на поверхности субфазы.

Существенные изменения наблюдались в спектрах поглощения ленгмюровских слоев начиная с концентрации $C_{ДСН} = 5\times10^{-4}$ М. Показано, что при концентрации ДСН в субфазе $C_{ДСН} = 10^{-4}$ М на спектрах поглощения ленгмюровских слоев признаки протонирования P-OH являются наиболее выраженными. В этом случае, во всем диапазоне поверхностных давлений, наблюдается две интенсивные полосы B* при длине волны 455 нм и Q_1* при 705 нм, что соответствует протонированной форме агрегатов J-типа. При увеличении концентрации до $C_{ДСН} = 10^{-3}$ М признаки протонирования и агрегации уменьшается, что может быть связано с увеличением взаимодействия макроцикла порфирина с молекулами ДСН в составе мицелл. Протонирование макроцикла порфирина происходит из-за повышенного значение ионов водорода (увеличение кислотности) индуцированного анионным ПАВ додецилсульфата натрия.

В перенесенных пленках на твердых подложках также наблюдаются признаки протонирования молекул порфирина, что особенно ярко проявляется при $C_{ДСН} = 10^{-4}$ М. Однако полосы поглощения в ленгмюровских слоях не совпадают с полосами поглощения в пленках.

При концентрациях $C_{ДСН}$ = 10^{-5}, 5×10^{-5}, 10^{-4} М, на АСМ изображениях пленок наблюдаются нанообъекты вытянутой формы характеризующиеся преимущественной ориентацией в определённом направлении (перпендикулярно направлению сжатия ленгмюровского слоя), а при $C_{ДСН}$ = 10^{-3} М образуются нанообъекты округлой формы.

Можно отметить, что для пленочных структур ITO/P-OH/УНТ наблюдается положительная реакция на свет: при освещении уровень токов становится выше темновых в несколько раз. ВАХ планарных и сэндвич-структур с пленками P-OH, перенесенными с субфазы ДСН, имеет линейный вид.

Показано, что при протонировании молекулы P-OH её акцепторные свойства увеличиваются. Комплекс P-OH || P-OH^{2+} имеет наименьшую энергию взаимодействия и является наиболее энергетически выгодным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул P-OH в составе слоев Ленгмюра и пленок на твердых подложках. Показано, что в зависимости от температуры субфазы ленгмюровский слой при сжатии может образовывать одно или два конденсированных состояния. При низких температурах субфазы 1, 10, 20 °C в ленгмюровском слое образуется только одно конденсированное состояние (КФ), а при повышении температуры до 30, 40°C два конденсированных состояния (КФ I и КФ II). При всех температурах субфазы в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках молекулы порфирина находятся в непротонированном состоянии и образуют агрегаты J-типа. При температуре субфазы 30, 40 °C на спектрах пленок ширина полосы Соре увеличивается на 5,5 нм, что связано с усилением взаимодействия между молекулами P-OH. Формирование ленгмюровских слоев и перенос слоев при температуре субфазы 20 °C позволяет получить сплошные пленки на твердых подложках, имеющие минимальную шероховатость.

2. При высоких концентрациях H_3PO_4 в субфазе $C_{H3PO4} = 10^{-1}$, 1 М процесс протонирования протекает более эффективно, о чем свидетельствует наличие на спектрах поглощения дополнительных полос на длине волны 683-710 нм и 465 нм. Этот процесс вызывает связывание макроцикла с водной субфазой, сохраняя *face-on* ориентацию не только в газовой фазе, но и частично в конденсированной фазе. Все эти трансформации также четко прослеживаются на графиках модуля сжатия и поверхностного потенциала от площади на молекулу. Спектральные характеристики пленок, перенесенных на твердые подложки, сохраняют те особенности предшествующих ленгмюровских слоев, которые были получены при различных значениях pH субфазы. Установлено, что в перенесенных пленках присутствуют как протонированные, так и непротонированные молекулы порфирина с преобладанием агрегатов J-типа. Важно отметить, что признаки протонирования уменьшаются в ленгмюровских слоях на кислых субфазах при сильном сжатии в КФ. EDX анализ показал

наличие атомов фосфора, что может свидетельствовать о наличии ортофосфорной кислоты в перенесенных пленках. Для сэндвич-структур с пленками P-OH, перенесенными с субфазы H_3PO_4 (C_{H3PO4} = 1 M), на ВАХ наблюдаются самые высокие значения фоточувствительности (R_T/R_C = 6,6), по сравнению с другими исследованными пленочными структурами, где пленки P-OH переносили субфазы дистиллированной воды или водного раствора ДСН.

3. Показано, что при увеличении концентрации ДСН в субфазе, точка отрыва на изотермах смещается в сторону больших площадей и формируются дополнительные конденсированные состояния. Из анализа спектров поглощения сделано предположение о взаимодействии порфирина с ДСН и образовании протонированных агрегатов J-типа, что наиболее ярко проявляется при концентрации $C_{ДСН} = 10^{-4}$ M и T = 20 °C. При $C_{ДСН} = 10^{-5}$, 5×10^{-5}, 10^{-4} M, на АСМ изображении нанообъекты имеют ориентацию в определённом направлении (перпендикулярно направлению сжатия ленгмюровского слоя). При $C_{ДСН} = 10^{-3}$ M нанообъекты имеют округлую форму. Установлено наличие атомов серы, в перенесенных пленках P-OH, что свидетельствует о наличии додецилсульфата в пленках. При освещении структур с пленками P-OH, перенесенными с субфазы ДСН ($C_{ДСН} = 10^{-4}$ M), наблюдаются положительные значения фототока.

4. Методами молекулярного моделирования (DFT) показано усиление акцепторных свойств протонированных молекул P-OH. При увеличении протонирования, наблюдается уменьшение энергетического зазора $\Delta E_{HOMO\text{-}LUMO}$, что согласуется с результатами эксперимента - смещением положения Q-полос поглощения в длинноволновую область. Аналогичные изменения в энергетическом спектре наблюдались и для димеров P-OH. Комплекс P-OH || P-OH^{2+} имеет наименьшую энергию взаимодействия $\Delta E_{дим}$ = -67,84 ккал/моль и является наиболее энергетически выгодным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ariga K. Don't Forget Langmuir-Blodgett Films 2020: Interfacial Nanoarchitectonics with Molecules, Materials, and Living Objects // Langmuir. 2020. Vol. 36, № 26. P. 7158–7180.

2. Ariga K., Yamauchi Y., Mori T., Hill J. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science // Advanced Materials. 2013. Vol. 25, № 45. P. 6477–6512.

3. Chechel' O.V., Nikolaev E.N. The use of Langmuir–Blodgett films as recording layers in optical information carriers // Russ. Chem. Rev. 1990. Vol. 59, № 11. P. 1106–1115.

4. Molecular electronics: from principles to practice / ed. Petty M.C. Chichester, England, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. 558 p.

5. Datta K.K.R., Reddy B.V.S., Ariga K., Vinu A. Gold Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Carbon Nitride Stabilizer for Highly Efficient Three-Component Coupling Reaction // Angewandte Chemie International Edition. 2010. Vol. 49, № 34. P. 5961–5965.

6. Jin H., Guo C., Liu X., Liu J., Vasileff A., et al. Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 13. P. 6337–6408.

7. Tomita K. et al. Two-Dimensional Film Growth of Zinc Tetraphenylporphyrin with the Aid of Solvent Coordination // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2019. Vol. 92, № 8. P. 1335–1340.

8. Nomenclature of Organic Chemistry. The Royal Society of Chemistry / ed. Favre H.A., Powell W.H. Royal Society of Chemistry, 2013. 1612 p.

9. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. Березин Д.Б. Москва: ИГХТУ КРАСАНД, 2010. 421 с.

10. Porphyrins and metalloporphyrins : a new edition based on the original volume by J. E. Falk / ed Smith K. M. Michigan: Elsevier Scientific Publishing Company, 2008. 910 p.

11. Металлопорфирины / Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Москва: Наука, 1988. 158 p.

12. Fang Z., Pu K.Y., Liu B. Asymmetric Fluorescence Quenching of Dual-Emissive Porphyrin-Containing Conjugated Polyelectrolytes for Naked-Eye Mercury Ion Detection // Macromolecules. 2008. Vol. 41, № 22. P. 8380–8387.

13. Weng Y.Q. et al. A new selective fluorescent chemosensor for Cu(II) ion based on zinc porphyrin-dipyridylamino // Inorganic Chemistry Communications. 2007. Vol. 10, № 4. P. 443–446.

14. Liu B.W. et al. Amphiphilic porphyrin assembly as a highly selective chemosensor for organic mercury in water // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 15. P. 4418–4420.

15. Li C.Y., Xu F., Li Y.F. A fluorescent chemosensor for silver ions based on porphyrin compound with high selectivity // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010. Vol. 76, № 2. P. 197–201.

16. Wasielewski M.R. Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis // Chemical Reviews. 1992. Vol. 92, № 3. P. 435–461.

17. Kuciauskas D. et al. An artificial photosynthetic antenna-reaction center complex // Journal of the American Chemical Society. 1999. Vol. 121, № 37. P. 8604–8614.

18. Ma Pedrosa J. et al. The optical gas-sensing properties of an asymmetrically substituted porphyrin // Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12, № 9. P. 2659–2664.

19. Richardson T.H. et al. Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films // Advances in Colloid and Interface Science. 2005. Vol. 116, № 1. P. 81–96.

20. Li C. et al. Data Storage Studies on Nanowire Transistors with Self-Assembled Porphyrin Molecules // The Journal of Physical Chemistry B. 2004. Vol. 108, P. 9646-9649

21. Campbell W. et al. Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO_2 solar cell // Coordination Chemistry Reviews. 2004. Vol. 248. P. 1363–1379.

22. Takahashi K.et al. Photocurrent increment in organic solar cell with mixed solid of merocyanine and zinc porphyrin // Thin Solid Films. 1998. Vol. 333, № 1. P. 256–263.

23. Zak J. et al. Thiol-derivatized metalloporphyrins: monomolecular films for the electrocatalytic reduction of dioxygen at gold electrodes // Langmuir. 1993. Vol. 9, № 11. P. 2772–2774.

24. Hipps K.W., Mazur U. Kinetic and Thermodynamic Control in Porphyrin and Phthalocyanine Self-Assembled Monolayers // Langmuir. 2018. Vol. 34, № 1. P. 3–17.

25. Hipps K.W., Mazur U. Computational Study of Solvent Incorporation into a Porphyrin Monolayer // J. Phys. Chem. C. 2024. Vol. 128, № 4. P. 1827–1839.

26. Mathew S. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers: 3 // Nature Chem. Nature Publishing Group. 2014. Vol. 6, № 3. P. 242–247.

27. Lee C.-H. et al. An indolocarbazole-bridged macrocyclic porphyrin dimer having homotropic allosterism with inhibitory control // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 14. P. 4246–4248.

28. Liu Z.-F. et al. Control of Single-Molecule Junction Conductance of Porphyrins via a Transition-Metal Center // Nano Lett. 2014. Vol. 14, № 9. P. 5365–5370.

29. Lee H., Hong K.-I., Jang W.-D. Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives // Coordination Chemistry Reviews. 2018. Vol. 354, P. 46–73.

30. Yim D. et al. Guest-Induced Modulation of the Energy Transfer Process in Porphyrin-Based Artificial Light Harvesting Dendrimers // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 2. P. 993–1002.

31. Jeong Y.H. et al. Guest-Induced Photophysical Property Switching of Artificial Light-Harvesting Dendrimers // Angewandte Chemie International Edition. 2014. Vol. 53, № 27. P. 6925–6928.

32. Son K.J. et al. Photosensitizing Hollow Nanocapsules for Combination Cancer Therapy // Angewandte Chemie International Edition. 2011. Vol. 50, № 50. P. 11968–11971.

33. Lee H. et al. Supramolecular Coordination Polymer Formed from Artificial Light-Harvesting Dendrimer // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, № 38. P. 12394–12399.

34. Gouterman M. Spectra of porphyrins // Journal of Molecular Spectroscopy. 1961. Vol. 6, P. 138–163.

35. Anderson H.L. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers // Chemical Communications. 1999. Vol. 0, № 23. P. 2323–2330.

36. Fukuzumi S., Honda T., Kojima T. Structures and photoinduced electron transfer of protonated complexes of porphyrins and metallophthalocyanines // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol. 256, № 21. P. 2488–2502.

37. Zhang X. et al. A historical perspective on porphyrin-based metal–organic frameworks and their applications // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 429, P. 213615.

38. Ou Z. et al. Protonated free-base corroles: acidity, electrochemistry, and spectroelectrochemistry of [(Cor)H4]+, [(Cor)H5]2+, and [(Cor)H6]3+ Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 46, № 7. P. 2775-86.

39. Zhang Y. et al. Anion Chelation-Induced Porphyrin Protonation and Its Application for Chloride Anion Sensing // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109, № 33. P. 7442–7448.

40. Choi M.-S. One-dimensional porphyrin H-aggregates induced by solvent polarity // Tetrahedron Letters. 2008. Vol. 49, № 49. P. 7050–7053.

41. Vlaming S.M. et al. Exciton spectra and the microscopic structure of self-assembled porphyrin nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, № 8. P. 2273–2283

42. Клименко И.В. и д.р. Агрегационное состояние производных тетрафенилпорфирина в полимерных пленках на основе поли- N - винилпирролидона: // Химическая физика. 2020. Т. 39, № 5. С. 43–50.

43. Robayo-Molina I. et al. Pathway Complexity in Supramolecular Porphyrin Self-Assembly at an Immiscible Liquid–Liquid Interface // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143, № 24. P. 9060–9069.

44. Hollingsworth J.V. et al. Characterization of the Self-Assembly of meso - Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (H_2TPPS^{4-}) in Aqueous Solutions // Biomacromolecules. 2012. Vol. 13, № 1. P. 60–72.

45. Li Y. et al. Chlorophyll-Based Organic–Inorganic Heterojunction Solar Cells // Chemistry – A European Journal. 2017. Vol. 23, № 45. P. 10700–10930.

46. Micali N. et al. From Fractal to Nanorod Porphyrin J-Aggregates. Concentration-Induced Tuning of the Aggregate Size // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 16. P. 8289–8295.

47. Gandini S.C.M. et al. Small Angle X-Ray Scattering Study of Meso-Tetrakis (4-Sulfonatophenyl) Porphyrin in Aqueous Solution: A Self-Aggregation Model // Biophysical Journal. 2003. Vol. 85, № 2. P. 1259–1268.

48. Castriciano M.A. et al. Structural Rearrangements in 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin J-Aggregates under Strongly Acidic Conditions // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, № 34. P. 8765–8771.

49. Prins P.T. et al. Porphyrins on acid: kinetics of the photoinduced-protonation of tetrakis(4-carboxyphenyl)-porphyrin // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26, № 37. P. 24524–24532.

50. Andrianov V., Malkova O. Acid-Base Properties of Porphyrins in Nonaqueous Solutions // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2, P. 130–138.

51. Melnik A.D. et al. Formation of J-aggregates of the 21-thia-5,10,15,20-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in water solutions // Journal of Applied Spectroscopy. 2022. Vol. 89, № 2. P. 177–183.

52. Maltceva O.V., Mamardashvili T.N. The effect of chemical modification of the macrocycle on the complex formation between porphyrins and metal salts in organic solvents. // Russian Journal of General Chemistry. 2017. Vol. 87, № 6. P. 1175–1183.

53. Kalisch W., Senge M.O. Synthesis and structural characterization of nonplanar tetraphenylporphyrins with graded degree of β-ethyl substitution // Tetrahedron Letters. 1996. Vol. 37, № 8. P.1183–1186.

54. Nakanishi T. et al. Reorganization Energies of Diprotonated and Saddle-Distorted Porphyrins in Photoinduced Electron-Transfer Reduction Controlled by Conformational Distortion // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 2. P. 577–584.

55. Kubát P. et al. Self-Aggregates of Cationic meso-Tetratolylporphyrins in Aqueous Solutions // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 2. P. 422–428.

56. Liu Q. et al. Self-assembly into temperature dependent micro-/nano-aggregates of 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyl phenyl)-porphyrin // Materials Science and Engineering: C. 2013. Vol. 33, № 8. P. 4944–4951.

57. Stefanelli M. et al. The aggregation of amphiphilic (L)-proline-porphyrin derivatives in ethanol-water mixtures promoted by chiral anionic surfactants // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2017. Vol. 21, № 4. P. 391–397.

58. Sugimoto T. et al. Template-assisted control of porphyrin aggregation by ladder-type supramolecular assemblies // Tetrahedron Letters. 2005. Vol. 46, № 32. P. 5347–5350.

59. Simoncini E. et al. Surfactant-induced chirality on reluctant aggregates of a chiral amphiphilic cationic (L)-proline–Zn(II)porphyrin conjugate in water // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 98. P. 55362–55366.

60. Zhang C. et al. Porphyrin Supramolecular 1D Structures via Surfactant-Assisted Self-Assembly // Advanced Materials. 2015. Vol. 27, № 36. P. 5379–5387.

61. Koti A.S.R., Periasamy N. Self-Assembly of Template-Directed J-Aggregates of Porphyrin // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, № 2. P. 369–371.

62. Bhosale R.S. et al. Melamine and Spermine Mediated Supramolecular self–assembly of Octaphosphonate Tetraphenyl Porphyrin // ChemistrySelect. 2017. Vol. 2, № 4. P. 1573–1577.

63. Liu H.-G. et al. Influences of hydrophilic and hydrophobic substituents on the organization of supramolecular assemblies of porphyrin derivatives formed at the

air/water interface // Materials Science and Engineering: C. 2003. Vol. 23, № 5. P. 585–592.

64. Lettieri R. et al. Glucosylated steroid-porphyrins as new tools for nanotechnology applications // New J. Chem. 2012. Vol. 36, № 5. P. 1246–1254.

65. Pradines V. et al. Cationic Porphyrin–Anionic Surfactant Mixtures for the Promotion of Self-Organized 1:4 Ion Pairs in Water with Strong Aggregation Properties // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16, № 18. P. 3877–3885.

66. Egawa Y., Hayashida R., Anzai J. pH-Induced Interconversion between J-Aggregates and H-Aggregates of 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in Polyelectrolyte Multilayer Films // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 26. P. 13146–13150.

67. Ghosh A. et al. Comparative study of porphyrin derivatives in monolayers at the air–water interface and in Langmuir–Blodgett films // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519, № 22. P. 8066–8073.

68. Azumi R. et al. Orientation change of porphyrin in Langmuir-Blodgett films caused by a trigger molecule // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 49. P. 12862–12869.

69. Schick G.A. et al. Spectroscopic characterization of porphyrin monolayer assemblies // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111, № 4. P. 1344–1350.

70. Khairutdinov R.F., Serpone N. Photoluminescence and Transient Spectroscopy of Free Base Porphyrin Aggregates: 5 // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 5. P. 761–769.

71. Al-Alwani A.J.K. et al. Formation and phase behavior of porphyrin/arachidic acid mixed systems and morphology study of Langmuir-Schaefer thin films // Soft Materials. 2022. Vol. 20, № 3. P. 310–321.

72. Al-Hassani A.J.R., Al-Alwani A.J.K., Mironyuk V.N., Pozharov M.V. Miscibility of porphyrin/liquid crystal floating monolayers at the air–water interface // Phase Transitions. 2024. Vol 97, № 3. P. 192-200.

73. J-Aggregation of a Water-Soluble Tetracationic Porphyrin in Mixed LB Films with a Calix[8]arene Carboxylic Acid Derivative: 7 // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 7. P. 3794–3801.

74. Ponce C.P. et al. Spectroscopic and Structural Studies of a Surface Active Porphyrin in Solution and in Langmuir–Blodgett Films // Langmuir. 2015. Vol. 31, № 50. P. 13590–13599.

75. Du Y. et al. The charge transfer characteristic of tetraphenylporphyrin iron chloride Langmuir–Blodgett films // Applied Surface Science. 2013. Vol. 284, P. 619–623.

76. Ermakova E.V. et al. Supramolecular assembly of phosphonate-substituted porphyrins in Langmuir layers and Langmuir–Schäfer films: structural studies and selective sensing of pyridine vapors // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2025. Vol. 9, № 13. P. 4791-4806.

77. Buzin A.I. et al. Structural Characterization of Self-Organized Mono- and Multilayers of Poly[bis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)phosphazene] at the Air/Water Interface // Macromolecules. 2015. Vol. 48, № 10. P. 3327–3336.

78. Gorbachev I.A. et al. Studying of quantum dots Langmuir monolayers stability at the different subphase temperature // BioNanoScience. 2017. Vol. 7, № 4. P. 686–691.

79. Begletsova N.N. et al. Effect of the composition and temperature of the subphase on the surface potential of the Langmuir monolayer of 8CB liquid crystal // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1697, P. 012112.

80. Calixto G.M.F. et al. Nanotechnology-Based Drug Delivery Systems for Photodynamic Therapy of Cancer: A Review: 3 // Molecules. 2016. Vol. 21, № 3. P. 342.

81. Mironov A.F., Zhdanova K.A., Bragina N.A. Nanosized vehicles for delivery of photosensitizers in photodynamic diagnosis and therapy of cancer // Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87, № 9. P. 859–881.

82. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Ланге К.Р. [Электронный ресурс]. URL: https://djvu.online/file/4DhO3KqHh5Thi (дата обращения: 05.07.2024).

83. Maiti N.C., Mazumdar S., Periasamy N. J- and H-Aggregates of Porphyrin−Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 9. P. 1528–1538.

84. Zhang C. et al. Porphyrin Supramolecular 1D Structures via Surfactant-Assisted Self-Assembly // Advanced Materials. 2015. Vol. 27, № 36. P. 5379–5387.

85. Gradova M.A., Artemov V.V., Lobanov A.V. Aggregation behavior of tetraphenylporphyrin in aqueous surfactant solutions: Chiral premicellar J-aggregate formation // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. Vol. 19, № 07. P. 845–851.

86. Barber D.C., Freitag-Beeston R.A., Whitten D.G. Atropisomer-specific formation of premicellar porphyrin J-aggregates in aqueous surfactant solutions // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 10. P. 4074–4086.

87. Gradova M.A. et al. Interaction between meso-tetra-(4-hydroxyphenyl)porphyrin and SDS in aqueous solutions: Premicellar porphyrin-surfactant J-aggregate formation // Chemical Physics. 2022. Vol. 562, № 46. P. 111655.

88. Li X. et al. Tuning J-Aggregates of Tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrin by the Headgroups of Ionic Surfactants in Acidic Nonionic Micellar Solution // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111, № 17. P. 4342–4348.

89. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. 460 с.

90. Guo P., Chen P., Liu M. Porphyrin assemblies via a surfactant-assisted method: from nanospheres to nanofibers with tunable length // Langmuir. 2012. Vol. 28, № 44. P. 15482–15490.

91. Gandini S.C.M. et al. Interaction of the Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin with Ionic Surfactants: Aggregation and Location in Micelles // Langmuir. 1999. Vol. 15, № 19. P. 6233–6243.

92. M. Togashi D. et al. Self-organization of a sulfonamido-porphyrin in Langmuir monolayers and Langmuir–Blodgett films // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Vol. 7, № 22. P. 3874–3883.

93. Li C., Imae T. Protoporphyrin IX Zinc(II) Organization at the Air/Water Interface and Its Langmuir–Blodgett Films // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 3. P. 779–784.

94. Kokkonen M. et al. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9, № 17. P. 10527–10545.

95. Ishii H. et al. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces // Adv. Mater. 1999. Vol. 11, № 8. P. 605–625.

96. Triyana K. et al. Tandem-type organic solar cells by stacking different heterojunction materials // Thin Solid Films. 2004. Vol. 477, № 1. P. 198–202.

97. Utari U. et al. Utilization of Natural Porphyrin Thin Films as a Photosensitizer for Photodetectors // AMR. 2014. Vol. 896, P. 187–191.

98. Borders B.C., Hipps K.W., Mazur U. Morphology Dependent Conductivity and Photoconductivity of Ionic Porphyrin Crystalline Assemblies // ECS J. Solid State Sci. Technol. IOP Publishing, 2020. Vol. 9, № 6. P. 061010.

99. Zhang X.-Q. et al. Conductivity anisotropy derived from porphyrin Langmuir-Blodgett films // Synthetic Metals. 1996. Vol. 82, № 1. P. 71–74.

100. Isoda S. et al. Photoelectric properties based on photo-induced electron transfer processes in flavin–porphyrin hetero-type Langmuir–Blodgett films // Thin Solid Films. 2003. Vol. 441, P. 277–283.

101. Yin Y.-B. DFT study on deprotonation and protonation of porphyrins: How many protons can the porphyrin core take up? // Computational and Theoretical Chemistry. 2016. Vol. 1080, P. 38–46.

102. Janiak C. A critical account on π–π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. № 21. P. 3885–3896.

103. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class

functionals and 12 other functionals // Theor Chem Account. 2008. Vol. 120, № 1. P. 215–241.

104. Conradie J., Wamser C.C., Ghosh A. Understanding Hyperporphyrin Spectra: TDDFT Calculations on Diprotonated Tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin // J. Phys. Chem. A. 2021. Vol. 125, № 46. P. 9953–9961.

105. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. 1993. Vol. 0, № 5. P. 799–805.

106. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. 2005. Vol. 105, № 8. P. 2999–3094.

107. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density: 2 // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.

108. Venkataramanan N.S. et al. Electronic structures and spectra of symmetric meso-substituted porphyrin: DFT and TDDFT-PCM investigations // International Journal of Quantum Chemistry. 2011. Vol. 111, № 10. P. 2340–2351.

109. Chen H. et al. Effects of Copolymer Composition and Subphase pH/Temperature on the Interfacial Aggregation Behavior of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-block-poly(lauryl methacrylate) // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124, № 8. P. 4563–4570.

110. Gavranovic G.T. et al. Effects of Temperature and Chemical Modification on Polymer Langmuir Films // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 44. P. 22285–22290.

111. Islam Md. N., Kato T. Influence of Temperature and Headgroup Size on Condensed-Phase Patterns in Langmuir Monolayers of Some Oxyethylenated Nonionic Surfactants // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 6. P. 2419–2424.

112. Kalachev A.A. et al. Influence of subphase conditions on the properties of Langmuir-Blodgett films from substituted phthalocyaninato-polysiloxanes // Thin Solid Films. 1990. Vol. 188, № 2. P. 341–353.

113. Miñones J. et al. The influence of subphase temperature on miltefosine–cholesterol mixed monolayers // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 301, № 1. P. 258–266.

114. Watanabe S. et al. Effect of subphase temperature on the phase-separated structures of mixed Langmuir and Langmuir–Blodgett films of fatty acids and hybrid carboxylic acids // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 363, № 1. P. 379–385.

115. Zhdanova K.A. et al. Synthesis of new binary porphyrin–cyanine conjugates and their self-aggregation in organic-aqueous media // Mendeleev Communications. 2018. Vol. 28, № 6. P. 626–628.

116. Mironyuk V.N. et al. Modeling of the interaction of porphyrin molecules in a nonpolar solvent // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2086, № 1. P. 012194.

117. Software update: the ORCA program system, version 4.0: 1 // Neese F. WIREs Comput Mol Sci. 2017. Vol. 8, № 1. E. 6.

118. Chemcraft - Citation [Electronic resource]. Zhurko G.A. URL: https://www.chemcraftprog.com/citation.html (accessed: 01.07.2024).

119. Ter-Minassian-Saraga L. Reporting experimental pressure-area data with film balances (Recommendations 1984) // Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57, № 4. P. 621–632.

120. Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book, 3rd ed. Cohen, E.R. et al. RSC Publishing: London, UK, 2007. 251 p.

121. Everett D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry // Pure and Applied Chemistry. 1972. Vol. 31, № 4. P. 577–638.

122. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // Open Physics. 2012. Vol. 10, № 1.

123. Mironyuk V.N. et al. Study of Langmuir monolayers and Langmuir-Schaefer films based on symmetrical meso-aryl-substituted porphyrin derivative // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2086, № 1. P. 012195.

124. Begletsova N.N. et al. Features of formation of Langmuir monolayers of porphyrin derivatives on the surface of aqueous solutions of copper nanoparticles // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1697, № 1. P. 012118.

125. Mironyuk V. N. et al. Influence of Subphase Temperature on Langmuir Layers and Thin Films of A3B-Type Porphyrine Derivative // Surfaces and Interfaces. 2024. Vol. 52, P. 104880

126. Physical chemistry of surfaces. 4th ed. Adamson A.W. New York: J. Wiley, 1982. 664 p.

127. Smith R.D., Berg J.C. The collapse of surfactant monolayers at the air—water interface // Journal of Colloid and Interface Science. 1980. Vol. 74, № 1. P. 273–286.

128. Grenzflaechen- und Kolloidchemie | Wageningen University and Research Library catalog [Electronic resource]. URL: https://library.wur.nl/WebQuery/titel/901457 (accessed: 24.11.2023).

129. Kim J.B., Leonard J.J., Longo F.R. Mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, № 11. P. 3986–3992.

130. Ikegami K., Mingotaud C., Lan M. Intramolecular charge transfer in merocyanine dye molecules enhanced by formation of J-aggregates // Thin Solid Films. 2001. Vol. 393, № 1–2. P. 193–198.

131. Ikegami K., Mingotaud C., Lan M. J-Aggregates in Langmuir−Blodgett Films of a Merocyanine Dye without Metallic Cations: Using FT-IR to Observe Changes in the Electronic Structure of the Molecules upon Aggregation // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 51. P. 11261–11268.

132. Okada S., Segawa H. Substituent-Control Exciton in J-Aggregates of Protonated Water-Insoluble Porphyrins // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 9. P. 2792–2796.

133. Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials // Angewandte Chemie International Edition. 2011. Vol. 50, № 15. P. 3376–3410.

134. Methods in porphyrin photosensitization // Adv Exp Med Biol. 1985. Vol. 193. P. 1–352.

135. Kasha M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates 1, 2 // Radiation Research. 2012. Vol. 178, № 2. P. AV27–AV34.

136. Brixner T. et al. Exciton Transport in Molecular Aggregates - From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems // Adv. Energy Mater. 2017. Vol. 7, № 16. P. 1700236.

137. Smirnova A.I. et al. Experimental and Theoretical Absorption Spectra of A3B-Type Porphyrine Derivatives: 4 // Liq. Cryst. and their Appl. 2019. Vol. 19, № 4. P. 25–37.

138. Viseu M.I. et al. Organization of Cationic Porphyrins in Mixed Langmuir−Blodgett Films. An Absorption and Steady-State Fluorescence Study // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 15. P. 5772–5781.

139. Bronstein L.-G. et al. Influence of the porphyrin structure and linker length on the interfacial behavior of phospholipid-porphyrin conjugates // J Colloid Interface Sci. 2022. Vol. 611, P. 441–450.

140. Keller N. et al. Enforcing Extended Porphyrin J-Aggregate Stacking in Covalent Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2018. Vol. 140, № 48. P. 16544–16552.

141. Weissman A. et al. Fabrication of Dipole-Aligned Thin Films of Porphyrin J-Aggregates over Large Surfaces // Langmuir. American Chemical Society, 2020. Vol. 36, № 4. P. 844–851.

142. Satake A., Kobuke Y. Artificial photosynthetic systems: assemblies of slipped cofacial porphyrins and phthalocyanines showing strong electronic coupling // Organic & Biomolecular Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2007. Vol. 5, № 11. P. 1679–1691.

143. Roldán-Carmona C. et al. Molecular organization and effective energy transfer in iridium metallosurfactant–porphyrin assemblies embedded in Langmuir–Schaefer films // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 7. P. 2834–2841.

144. Rahimi R., Kuchibhatla S., Korakakis D. Effect of dielectric/organic interface properties on charge transport in organic thin film transistors // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 113, № 15. E. 154305.

145. Minkin V.I. et al. Dipole Moments and the Stereochemistry of Organic Compounds // Dipole Moments in Organic Chemistry / ed. Minkin V.I. et al. Boston, MA: Springer US, 1970. P. 127–190.

146. Minkin V.I. et al. Dipole Moments and the Electronic Structure of Organic Compounds // Dipole Moments in Organic Chemistry / ed. Minkin V.I. et al. Boston, MA: Springer US, 1970. P. 191–247.

147. Bässler H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study // Physica Status Solidi (b). 1993. Vol. 175, № 1. P. 15–56.

148. Wang X. et al. Thermal transport in organic semiconductors // Journal of Applied Physics. 2021. Vol. 130, № 17. E. 170902.

149. Kumar B. et al. Organic thin film transistors characteristics parameters, structures and their applications // 2011 IEEE Recent Advances in Intelligent Computational Systems. Trivandrum, India: IEEE, 2011. P. 706–711.

150. Phosphoric Acid H_3PO_4 [Electronic resource]. URL: https://www.aqion.de/site/127#fn:1 (accessed: 18.03.2024).

151. Gradova M.A., Kuryakov V.N., Lobanov A.V. The Role of the Counterions in Self-Assembly of J-Aggregates from meso-Aryl Substituted Porphyrin Diacids in Aqueous Solutions // MHC. 2015. Vol. 8, № 3. P. 244–251.

152. Fang Y. et al. Protonation and Electrochemical Properties of Pyridyl- and Sulfonatophenyl-Substituted Porphyrins in Nonaqueous Media // ChemElectroChem. 2017. Vol. 4, № 8. P. 1872–1884.

153. Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W. Influence of Macrocycle Protonation on the Photophysical Properties of Porphyrins: 2 // MHC. 2011. Vol. 4, № 2. P. 69–79.

154. De Luca G., Romeo A., Scolaro L.M. Counteranion Dependent Protonation and Aggregation of Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in Organic Solvents // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 14. P. 7309–7315.

155. Орхокова (Забанова) Е.А. Полимерные Протонпроводящие Мембраны На Основе Модифицированного Поливинилхлорида // Известия Вузов. Прикладная Химия и Биотехнология. 2016. Т. 6, № 2. С. 15–22.

156. Melchior J.P., Kreuer K.D., Maier J. Proton conduction mechanisms in the phosphoric acid–water system (H4P2O7–H3PO4·2H2O): a 1H, 3 P and 17O PFG-NMR and conductivity study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19, № 1. P. 587–600.

157. Li X. et al. Neutral porphyrin J-aggregates in premicellar SDS solution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. Vol. 256, № 2–3. P. 151–156.

158. Software update: The ORCA program system-Version 5. // Neese F. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2022. Vol. 12, № 5.

159. Reckien W. et al. Implementation of empirical dispersion corrections to density functional theory for periodic systems // J Comput Chem. 2012. Vol. 33, № 25. P. 2023–2031.

160. Hanwell M.D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // Journal of Cheminformatics. 2012. Vol. 4, № 1. E. 17.

161. Lee H. et al. Supramolecular Coordination Polymer Formed from Artificial Light-Harvesting Dendrimer: 38 // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2015. Vol. 137, № 38. P. 12394–12399.