

УДК 532.783: 544.72.023.22

А. И. Александров, Т. В. Пашкова, Д. В. Барахтенко,
М. С. Груздев*, У. В. Червонова*

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА В ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦАХ, ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF IRON COMPLEX IN BULK SAMPLES, FLOATING LAYERS AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS

Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: alan@ivanovo.ac.ru

* Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново

Методами рентгеновской и электронной дифракции и сканирующей зондовой микроскопии проведены сравнительные исследования структур, образуемых комплексом $[Fe(L)_2]^+X(PF_6)$ в объемном и плёночном состояниях. Проведён анализ структурно-фазовых превращений в ленгмюровских монослоях на основе комплекса и обнаружен эффект магнитного поля при их формировании.

Ключевые слова: металлокомплекс, ленгмюровские монослои, мультислойные плёнки, структура.

Comparative investigations of both volumetric and film structures of complex $[Fe(L)_2]^+X(PF_6)$ were carried out by X-ray scattering, electrons diffraction and a scanning probe microscopy. The analysis of phase transformations in Langmuir monolayers based on the complex was fulfilled and magnetic field effect was fixed during their formation.

Key words: metal complex, Langmuir monolayers, multilayer films, structure.

Введение

Настоящая работа посвящена исследованию структуры объемного образца, структурных превращений в плавающем на воде слое и структуры мультислойных плёнок на основе недавно синтезированного комплекса железа.

Комплексы железа привлекают внимание исследователей благодаря своим магнитным свойствам. Однако перспективы практического применения магнитных комплексов, например, при создании функционально активных плёночных материалов в значительной степени зависят от возможности выстраивать структуры нужного типа на их основе или с их помощью.

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет производить сборку сложных структур на твердых подложках из сформированных на поверхности жидкости молекулярных монослоев [1 – 3]. Основной её недостаток в классическом варианте обусловлен способностью формировать только одноосные структуры. При задании макроскопической ориентации молекул в плоскости монослоя, например, с помощью магнитного поля появляется возможность получения двуосных плёночных структур из ориентированных монослоев [4, 5], но для достижения положительного эффекта необходимо

предварительное исследование структурных превращений как при формировании монослоя, так и его переносе на подложку.

Другим весьма важным в прикладном аспекте свойством плёночного материала является стабильность его структуры в отношении фазовых превращений. Здесь немаловажную роль играют уже другие молекулярные фрагменты, не связанные с обеспечением магнитных свойств. Проведение сравнительных структурных исследований как в плёночном, так и в объёмном состоянии, может помочь в прогнозировании стабильности искусственно выстроенной структуры.

Объекты исследования и методика эксперимента

В работе исследовался комплекс железа, структурная формула которого представлена на рис. 1.

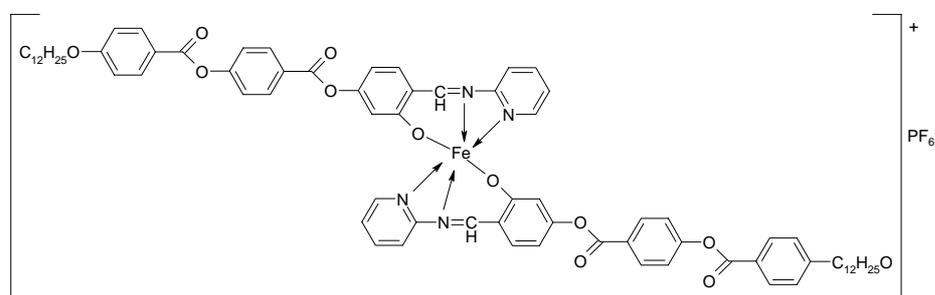


Рис. 1. Структурная формула комплекса железа с бензопиридиновыми лигандами и противоионом PF₆⁻

Формирование монослоев на основе комплекса проводилось с помощью автоматизированной ЛБ-установки собственной конструкции, снабженной приставкой, позволяющей формировать слои в присутствии магнитного поля с индукцией 0,05 Тл. Молекулы комплекса наносились на поверхность воды из раствора в хлороформе с концентрацией 0,3 г/мл с коэффициентом покрытия не превышающем 0,5. При анализе зависимостей поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу (РА изотерм) использовалось и их представление в координатах Фольмера (РА=f(P)) [6].

Пространственные характеристики молекул, необходимые при анализе изотерм и структурном моделировании определялись из моделей, построенных с помощью компьютерной программы *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация). Площади, занимаемые комплексом на поверхности воды в зависимости от его ориентации, приведены в табл. 1.

Формирование ЛБ-плёнок на твердых подложках осуществлялось переносом монослоёв методом горизонтального лифта (методом Шеффера). В качестве подложек применялись монокристаллический кремний (для рентгеносьёмки плёнок и зондовой микроскопии их поверхности) и плёнка коллодия на опорной сетке (для электронографического эксперимента).

Рентгеносьёмка объёмного образца комплекса и ЛБ-плёнок на его основе проводилось на рентгеновского дифрактометре с линейным координатным детектором VANTEC-1 в MoK_α (Zr-фильтр) излучении и в малоугловой рентгеновской камере КРМ-1 с линейным координатным детектором РКД-1 в CuK_α (Ni-фильтр) излучении.

Таблица 1

Геометрические параметры молекулы комплекса железа

Ориентация молекулы по отношению к поверхности	Площадь, занимаемая молекулой, Å ²
Плосколежащая молекула	445
Плосколежащая молекула без алифатических концевых фрагментов	300
Молекула на ребре	355
Молекула на ребре без алифатических концевых фрагментов	210
Молекула с вертикально расположенными лигандами в изоположении	90

Электроннографическое исследование структуры ЛБ-пленок проводилось на электронном микроскопе ЭМВ 100Л в режиме электронографа при ускоряющем напряжении 50 кВ.

Исследование поверхности ЛБ-плёнок комплекса проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа Р4 NT-MDT в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ).

Результаты и обсуждение

Структура объемного образца комплекса железа

На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма, полученная от объемного образца комплекса железа при комнатной температуре. На дифрактограмме присутствует достаточное количество максимумов, чтобы провести их индентификацию в терминах пространственной решетки, принадлежащей определённой кристаллографической сингонии.

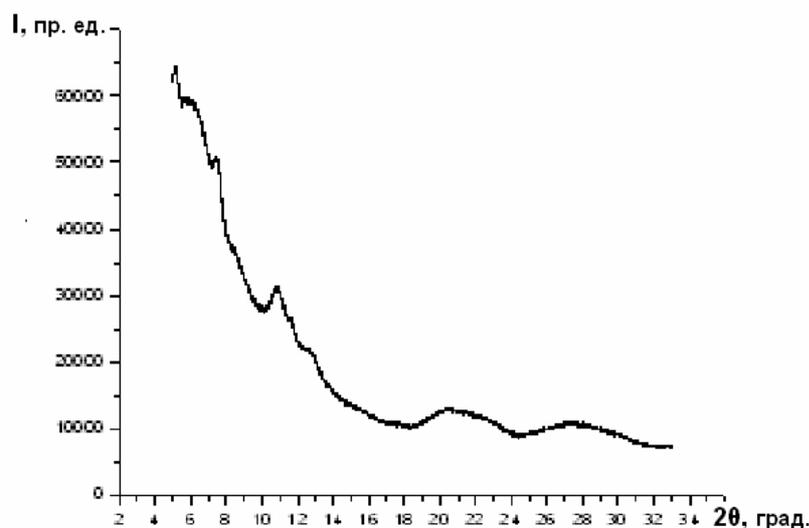


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма объемного образца комплекса железа, полученная в фильтрованном MoK_α излучении

Таблица 2

Индексирование дифрактограммы объемного образца комплекса железа

№ рефлекса	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$	HKL
1	74,0	73,6	001
2	36,8	36,8	002
3	6,94	6,94	010
4	5,50	5,54	112
5	4,74	4,74	200
6	3,77	3,78	215
7	3,50	3,47	020
8	3,23	3,25 3,23	122 123
9	2,00	1,98	420
10	1,82	1,82	511
11	1,50	1,52	340

Индексирование дифрактограммы проводилось методом Ито [7] с учётом дополнительного малоуглового рефлекса (соответствующего периоду 74,0 Å), зафиксированного с помощью малоугловой рентгеновской камеры. Результаты индексирования приведены в табл. 2. Решетка ромбическая с параметрами: $a = 9,48 \text{ Å}$, $b = 6,94 \text{ Å}$, $c = 73,6 \text{ Å}$. В ячейке две молекулы. Расчётная плотность 1,01 г/см³. Пространственная группа P2₁22 (выводится из закона погасаний рефлексов типа H00 [8]). Упаковка молекул в решетке в соответствии с этой пространственной группой представлена на рис. 3.

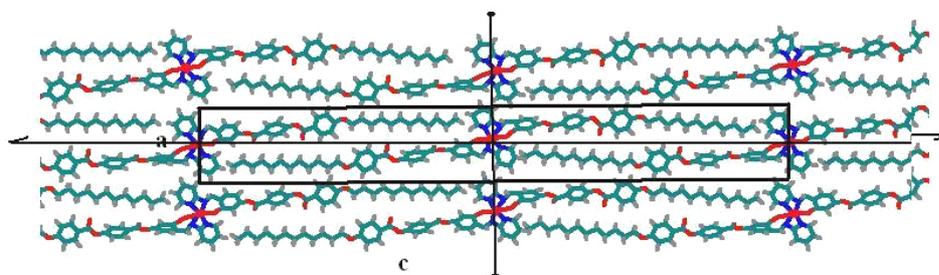


Рис. 3. Упаковка молекул комплекса железа в ромбической решетке с пространственной группой P 2₁22 (ac сечение)

В большинстве своём органические молекулы каламитного типа (как и исследуемый комплекс) в кристаллической фазе образуют моноклинные решетки [9]. В нашем случае мы имеем дело с ромбической решеткой, в дифракционном спектре которой присутствуют максимумы с весьма сильным (особенно в больших углах рассеяния) радиальным размытием, что указывает на существенные нарушения в пространственной упаковке молекул комплекса железа. Эти признаки позволяют идентифицировать фазовое состояние, в котором находится комплекс при комнатной температуре, как Cr-E фазу (смектическая фаза E по старой номенклатуре).

Структурно-фазовые превращения в плавающих слоях комплекса железа

P-A изотермы прямого и обратного хода, полученные при работе с плавающими слоями на основе комплекса железа, приведены на рис. 4. На изотерме прямого хода

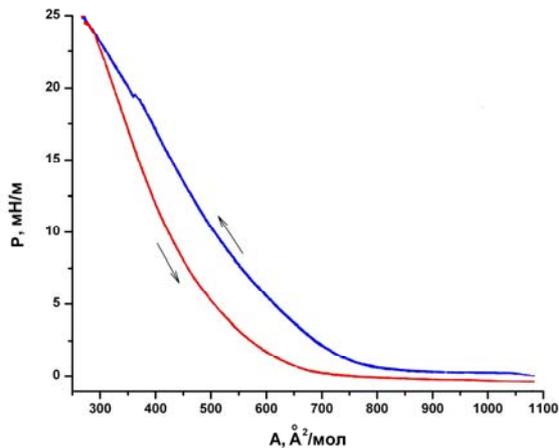


Рис. 4. P-A изотермы комплекса железа прямого и обратного хода

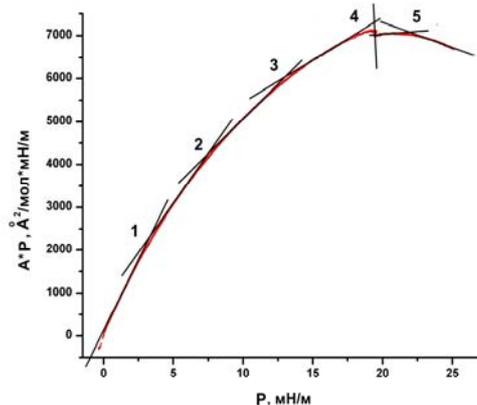


Рис. 5. Изотерма прямого хода комплекса железа, в координатах Фольмера

явно виден лишь один фазовый переход. Представление P-A изотермы в координатах Фольмера позволяет обнаружить слабо выраженные структурно-фазовые превращения в монослое при его формировании, рис. 5. Первый излом на графике Фольмера ($A=685 \text{ \AA}^2$, $P=3,0 \text{ мН/м}$) соответствует фазовому переходу из газовой фазы в жидкорасширенную. Следующий переход ($A=546 \text{ \AA}^2$, $P=8,0 \text{ мН/м}$) относится к переходу в первую конденсированную фазу. Далее ($A=460 \text{ \AA}^2$, $P=12,9 \text{ мН/м}$) происходит переход во вторую конденсированную фазу, в которой молекулы комплекса всё ещё остаются плосколежащими на поверхности воды. Большие площади, занимаемые молекулами в этих состояниях, можно объяснить гидратацией молекул комплекса, содержащих большое количество атомов кислорода. Четвёртый по счёту переход с параметрами $A=345 \text{ \AA}^2$ и $P=19,4 \text{ мН/м}$ относится к переходу в третью конденсированную фазу и сопровождается переворотом *на ребро* изначально плосколежащих на поверхности воды молекул комплекса. В этой фазе уменьшение площади на молекулу кратно увеличению давления, что может быть связано с разрушением гидратационной оболочки молекул комплекса. Затем ($A=315 \text{ \AA}^2$, $P=22,2 \text{ мН/м}$) скорость уменьшения площади, приходящейся на молекулу, существенно возрастает, свидетельствуя о неустойчивости монослоя. Здесь уже возможно образование локальных многослойных структур, в результате чего плавающий слой перестаёт быть монослоем. Существенный гистерезис, наблюдающийся в ходе P-A изотерм прямого и обратного хода (рис. 4), свидетельствует об относительной устойчивости молекулярных агрегатов, образующихся при формировании монослоя, которые не распадаются полностью при его декомпрессии.

P-A изотерма, полученная при формировании монослоя на основе комплекса железа в присутствии магнитного поля, имеет некоторые отличия от изотермы, полученной без поля (рис. 6). Эти отличия наблюдаются на начальном участке, соответствующем газовой и жидкорасширенной фазам монослоя, и конечном участке, соответ-

вующем состоянию монослоя после прохождения фазового перехода в третью конденсированную фазу. Участки изотермы, соответствующие первой и второй конденсированным фазам, практически совпадают.

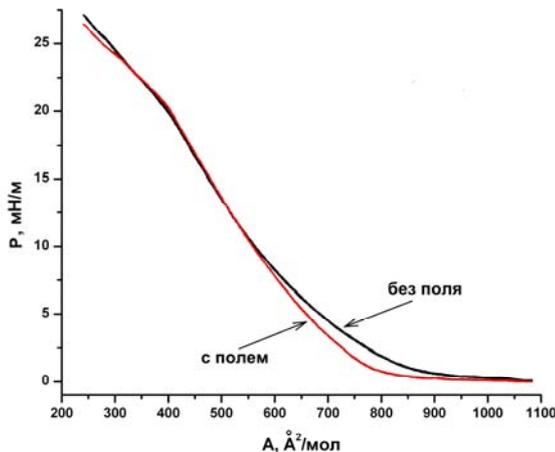


Рис. 6. P-A изотермы комплекса железа, полученные при формировании монослоев в присутствии магнитного поля и без него

Жидкорасширенная фаза представляет собой двумерный аналог мезофазы, в которой при определённых величинах магнитного поля может происходить ориентация молекул и, как следствие, уплотнение монослоя. Но тот факт, что эффект поля проявляется уже в газовой фазе, свидетельствует о том, что в ней присутствуют молекулярные 2D агрегаты, способные ориентироваться за счёт эффекта Фредерикса.

При подходе к фазовому переходу в первую конденсированную фазу различие в ходе изотерм уменьшается, по-видимому, из-за начала процесса выталкивания концевых фрагментов молекул комплекса с поверхности воды, разрушающего полевую ориентацию. Эффект полевой ориентации сходит на нет после прохождения упомянутого фазового перехода и с этого момента различие в ходе изотерм уже не наблюдается вплоть до перехода в третью конденсированную фазу. Более пологий ход изотермы соответствующей процессу формирования монослоя в присутствии магнитного поля обусловлен, по-видимому, большей неоднородностью слоя из-за неоднородности воздействующего на него магнитного поля, и, как следствие более быстрым возникновением дефектов в виде локальных многослойных структур.

Структура ЛБ-плёнок на основе комплекса железа

ЛБ-пленка (25 слоев), сформированная на кремниевой подложке из монослоёв при давлении 26 мН/м, при скользящем падении на неё рентгеновского пучка и съёмке *на отражение* даёт картину малоуглового рентгеновского рассеяния, которая содержит лишь один максимум. Из соотношения соответствующего этому максимуму периода 57,25 Å и длины молекулы комплекса, равной 74,6 Å, можно сделать заключение, что молекулы в слое наклонены. Дифракционная кривая и модель упаковки молекул в ЛБ-плёнке представлены на рис. 7.

Для того, чтобы понять как расположены молекулы в плоскости подложки, необходимо получить дифракционную картину от ЛБ-пленки при съёмке *на просвет*. Электронограмма, полученная в такой геометрии съёмки от ЛБ-плёнки (3 слоя), сформированной из монослоёв комплекса железа при давлении 6 мН/м (жидкорасширенная фаза) в присутствии магнитного поля содержит кольцевые (а не серповидные как ожи-

далось) рефлексы кристаллического типа. Индексирование этих рефлексов (табл. 3), позволило

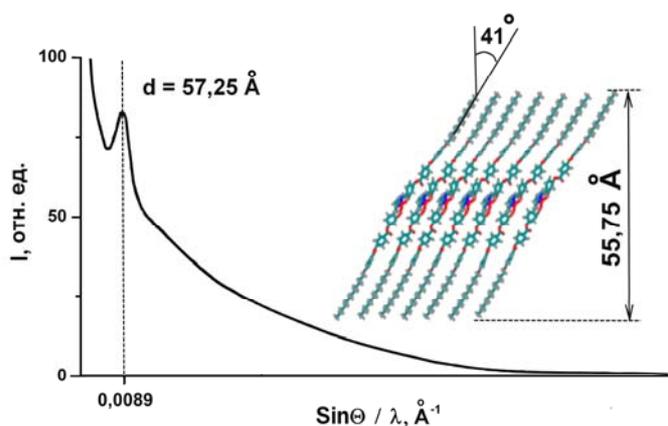


Рис. 7. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния и соответствующая структурная модель ЛБ-пленки комплекса железа

определить параметры сетки, описывающей упаковку молекул в плоскости слоя. Сетка прямоугольная с параметрами: $a=7,34 \text{ \AA}$ и $b=5,46 \text{ \AA}$. Все рефлексы соответствуют базисной плоскости (hk0) и принадлежат оси зоны [001]. Малая величина параметров, указывает на то, что длинные оси молекул должны быть расположены или нормально к плоскости подложки или под большим углом к ней. То есть при переносе не жесткого монослоя, который образован плосколежащими молекулами, на подложке происходит их перестроение с образованием совершенно другой структуры. По-видимому, именно поэтому изначально слабая макроскопическая ориентация молекул в монослое исчезает вовсе.

Таблица 3

Индексирование электронограммы ЛБ-плёнки комплекса железа

№ рефлекса	1	2	3	4	5	6
$d, \text{ \AA}$	5,46	4,41	3,67	3,07	2,57	2,16
HKL	010	110	200	210	120	220

Структура ЛБ-плёнки, выведенная по данным электронографии, подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. На рис. 8 представлено АСМ изображение ЛБ-плёнки на кремниевой подложке, полученной на основе монослоёв, находящихся в первой конденсированной фазе при давлении 6 мН/м. Прямоугольная сетка на изображении молекул по параметрам сопоставима с сеткой, рассчитанной из электронограммы. Изображение можно интерпретировать как изображение молекул, расположенных наклонно к подложке.

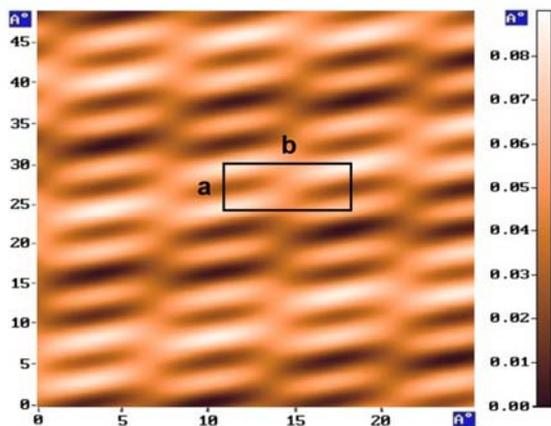


Рис. 8. АСМ изображение поверхности ЛБ-пленки, полученной из монослоёв на основе комплекса железа при давлении 6 мН/м

АСМ изображение ЛБ-плёнки, сформированной из монослоёв, находящихся в первой конденсированной фазе при давлении 11 мН/м совершенно иное (рис. 9) и по параметрам прямоугольной сетки на изображении молекул сопоставима с *ac* сечением в ромбической решетке Cr-E фазы объемного образца, рис. 9. На АСМ изображении видны плосколежащие (как и в *ac* сечении) молекулы комплекса. Отличие заключается в менее плотной упаковке молекул, вследствие их гидратации в исходном монослое, которая со временем может трансформироваться в упаковку, соответствующую упаковке в Cr-E фазе.

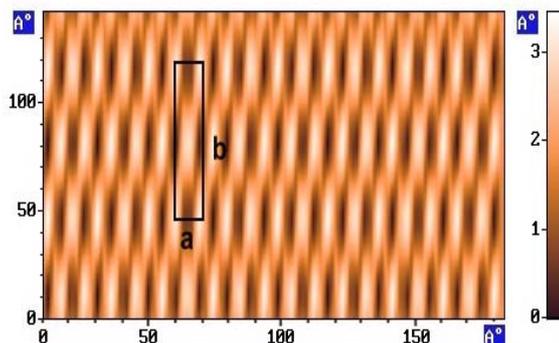


Рис. 9. АСМ изображение поверхности ЛБ-пленки, полученной из монослоёв на основе комплекса железа при давлении 11 мН/м

Заключение

Из проведённых структурных исследований объемных образцов, лэнгмюровских монослоёв и ЛБ-плёнок на основе комплекса железа можно сделать следующие выводы.

Молекулы комплекса в плавающем на воде слое проходят ряд фазовых превращений, при которых изменяется плотность их размещения, конформация и ориентация по отношению к поверхности воды. Молекулы гидратированы, поэтому занимают в монослое большую, чем расчётная, площадь.

В зависимости от фазового состояния монослоя при его переносе на подложку могут происходить существенные структурные перестройки в исходной упаковке молекул. Так как ни одна из исследованных плёночных структур не совпадает со структурой объемного образца, то при отсутствии факторов, стабилизирующих эти искусственно выстроенные структуры, прогноз в отношении их устойчивости к структурно фазовым превращениям отрицательный.

Обнаруженный эффект магнитного поля, приводящий к уплотнению монослоя за счёт ориентации молекул, заметен только в жидкорасширенной и газовой фазах монослоя. Последняя не является истинно газовой фазой из-за присутствия в ней молекулярных агрегатов. Изменение конформации молекул комплекса при переходе из жидкорасширенной в конденсированную фазу приводит к расстройке ориентации, заданной полем. То же самое происходит и при переносе ориентированного монослоя на твёрдую подложку, но уже из-за структурной перестройки монослоя после отрыва его от поверхности воды. Причина, по-видимому, кроется в относительно слабой исходной ориентации монослоя и не самых оптимальных условиях формирования ЛБ-плёнки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-08-00335).

Список использованной литературы

1. *Lehn J. M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. 1995. P. 125 – 158.
2. Molecular engineering for advanced materials / eds. J. Becher, K. Schamburg // NATO ASI Series. Series C: Math. and Phys. Sci. 1995. Vol. 1995. P. 68 – 92.
3. *Yitzchaik S., Marks T.* // Ace. Chem. Res. 1996. Vol. 29. P. 197 – 202.
4. *Alexandrov A. I., Krasnov A. V., Pashkova T. V.* // Syn. Met. 2004. Vol. 147. № 1–3. P. 205 – 208.
5. *Александров А. И., Барахтенко Д. В., Пашкова Т. В., Пятунин А. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4 (30). С. 100 – 105.
6. *Volmer M. Z.* // Z. Phys. Chem. 1925. Vol. 115. P. 253.
7. *Ito T.* X-ray Studies on Polymorphism. Tokyo : Maruzen Co. Ltd., 1950. P. 187.
8. *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм : справочное руководство. М. : Наука, 1981. 496 с.
9. *Брайан Р. Ф.* // ЖСХ. 1982. Т. 22. № 1. С. 154 – 174.

Поступила в редакцию 2.11.2011 г.