

УДК 544.143:537.17.084

РОЛЬ СУЛЬФАТА АММОНИЯ В РЕГУЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ 2D-ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

И.С. Левачева*, И.А. Грицкова*, А.А. Лушов, А.Н. Пушкин, С.М. Левачев

(кафедра коллоидной химии; e-mail: levachev@colloid.chem.msu.ru)

Методом Ленгмюра исследовано влияние сульфатов аммония на параметры (двумерное давление и площадь, приходящаяся на молекулу фуллерена) изотерм двумерного давления 2D-пленок фуллерена, сформированных на поверхности водной фазы. Показана принципиальная возможность регулирования структуры 2D-пленки фуллерена. Максимальное значение A_0 достигается при концентрации сульфата аммония $1 \cdot 10^{-4}$ М. Структура полученной 2D-пленки была изучена методом Брюстеровской микроскопии. Обнаружено, что присутствие электролита обеспечивает получение мономолекулярной структуры пленки с меньшим количеством дефектов.

Введение

Фуллерены были открыты в 1985 г. методом спектрометрического анализа звездной пыли [1]. Структура новой формы углерода получила подтверждение в лабораторных условиях. Обнаружение фуллерена C₆₀ и идентификация его структуры были высоко оценены мировым научным сообществом, в 1996 г. авторам этого открытия была присуждена Нобелевская премия [2]. В настоящее время наблюдается большой интерес ученых во всем мире к использованию уникальных свойств фуллерена в разных областях человеческой деятельности [3–7]. Одним из перспективных направлений является создание сенсорных систем и адсорбентов на основе перенесенных пленок фуллерена C₆₀ [8–10]. В большинстве методов создания упорядоченных пленок фуллерена на межфазных границах для преодоления высокой склонности глобул к агрегации применяются методы, приводящие к уменьшению константы Гамакера или возникновению стерических факторов стабилизации мономолекулярной формы объекта [11–12]. Недостаток данных методов модификации поверхности глобул фуллерена заключается в изменении его физико-химических свойств. Наиболее простым и экономически выгодным методом является получение пленок фуллерена на энергетически однородной поверхности раздела вода/воздух. Этот способ дает возможность контролировать параметры получаемых систем в процессе формирования пленок [13]. В данной работе было использовано свойство молекулы фуллерена поляризоваться, что позволяет проводить адсорбцию ионов на поверхности глобул

[14–15]. В качестве фактора, регулирующего свойства 2D-пленок, было изучено влияние электролитного состава на структуру и свойства пленок фуллерена C₆₀.

Методы и объекты

В данной работе использовали фуллерен C₆₀ “хроматографически чистый”. Формирование и контроль параметров 2D-пленок проводили методом ванны Ленгмюра. Для получения пленок использовали субфазу, содержащую разные количества сульфата аммония, pH субфазы регулировали введением раствора NH₄OH (pH 6,7). Морфологию пленок на поверхности субфазы изучали с помощью метода Брюстеровской микроскопии на установках “BAM 2” и “MiniBAM” (с меньшим увеличением). Определение структуры 2D-пленки фуллерена, перенесенной на кремневую подложку, проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения перенесенных 2D-пленок получали на приборе “Nanoscope III” (США) в режиме “tapping mode”, скорость сканирования 2,15 Гц. Модель используемого сканера “AS-12, E”, горизонтальный размер сканирования которого составляет 10 × 10 мкм, а вертикальный – 2,5 мкм. Использовали кремниевый кантиливер “TESP” (длина 225 мкм, частота 300 кГц). Образцы для проведения атомно-силового исследования переносили методом Ленгмюр–Шеффера.

Результаты

Исследованы системы, полученные нанесением разных количеств фуллерена. В случае нанесения $5,6 \cdot 10^{-8}$ М фуллерена на поверхность воды макси-

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Влияние концентрации сульфата аммония на параметры 2D-пленок фуллера C₆₀, сформированных на водной субфазе при нанесении 5,6·10⁻⁸ или 8,3·10⁻⁸ молей фуллера

Электролитный состав, М	Количество нанесенного вещества			
	5,6·10 ⁻⁸ М		8,3·10 ⁻⁸ М	
	A ₀ , Å ² /мол	π _{кол} , мН/м	A ₀ , Å ² /мол	π _{кол} , мН/м
0	54,5	39,73	59,1	37,87
0,0001 (NH ₄) ₂ SO ₄	76,6	29,51	95,1	26,75
0,01 (NH ₄) ₂ SO ₄	85,0	29,52	94,3	31,25
0,2 (NH ₄) ₂ SO ₄	94,2	36,64	87,1	31,75
0,4 (NH ₄) ₂ SO ₄	90,7	35,75	87,1	30,11

мальная площадь, приходящаяся на молекулу фуллера при регистрируемом двумерном давлении (A₀), составляет 54,5 Å²/мол, что соответствует двухслойному заполнению пленки. Максимальное значение двумерного давления коллапса пленки (π_{кол}), полученное в данной системе, составляет 39,73 мН/м. Введение электролитов в водную фазу приводит к увеличению значения максимальной площади, приходящейся на молекулу фуллера (рис. 1). Наибольшее изменение этого параметра зафиксировано для системы, которая получена на субфазе, содержащей 0,2 М (NH₄)₂SO₄, оно составляет 94,2 Å². При увеличении концентрации электролита с 1·10⁻⁴ до 0,4 М обнаружена экстремальная зависимость параметров пленки от состава субфазы. Введение электролита вызывает сначала увеличение площади, приходящейся на молекулу при минимально регистрируемом двумерном давлении (с 76,6 до 94,2 Å²), а затем к уменьшению до 90,7 Å² при концентрации (NH₄)₂SO₄ 0,4 М. Введение электролита в субфазу вызывает уменьшение значения двумерного давления коллапса пленки. При введении в состав субфазы сульфата аммония обнаружена сложная зависимость π_{кол} от концентрации электролита. Минимальное значение π_{кол}, полученное для системы, которая сформирована на субфазе, содержащей 0,0001 М (NH₄)₂SO₄, составляет 29,51 мН/м. Увеличение концентрации электролита до 0,01 М практически не влияет на значение этого параметра. При изменении содержания электролита до 0,2 М происходит резкий рост π_{кол} до максимального значения (36,64 мН/м). Дальнейшее увеличение концентрации электролита для системы,

полученной нанесением 5,6·10⁻⁸ М фуллера, вызывает снижение двумерного давления коллапса. В отсутствие электролита изменение количества наносимого фуллера от 5,6·10⁻⁸ до 8,3·10⁻⁸ М приводит к возрастанию значения A₀ с 54,5 до 59,1 Å²/мол. Максимально регистрируемое двумерное давление уменьшается на 1,86 мН/м по сравнению с 2D-пленкой, полученной нанесением 5,6·10⁻⁸ М.

Пленки были изучены с помощью Брюстеровской микроскопии и методом АСМ. На рис. 2 представлены микрофотографии 2D-пленок фуллера, полученных на поверхности дистиллированной воды и 0,01 М

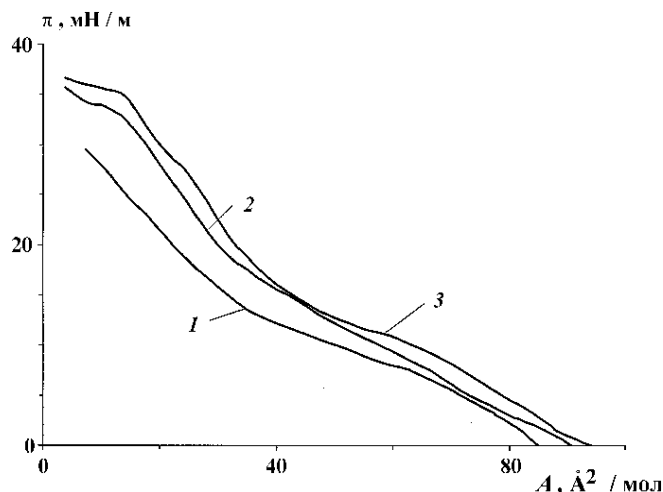


Рис. 1. Изотермы двумерного давления 2D-пленок фуллера C₆₀, сформированных при нанесении 5,6·10⁻⁸ М вещества в толуольном растворе, субфаза: 1 – водный раствор 0,01 М (NH₄)₂SO₄, 2 – водный раствор 0,2 М раствор (NH₄)₂SO₄, 3 – водный раствор 0,4 М (NH₄)₂SO₄ (T = 294 К; pH 6,7; скорость сжатия 0,01309 м²/мин)

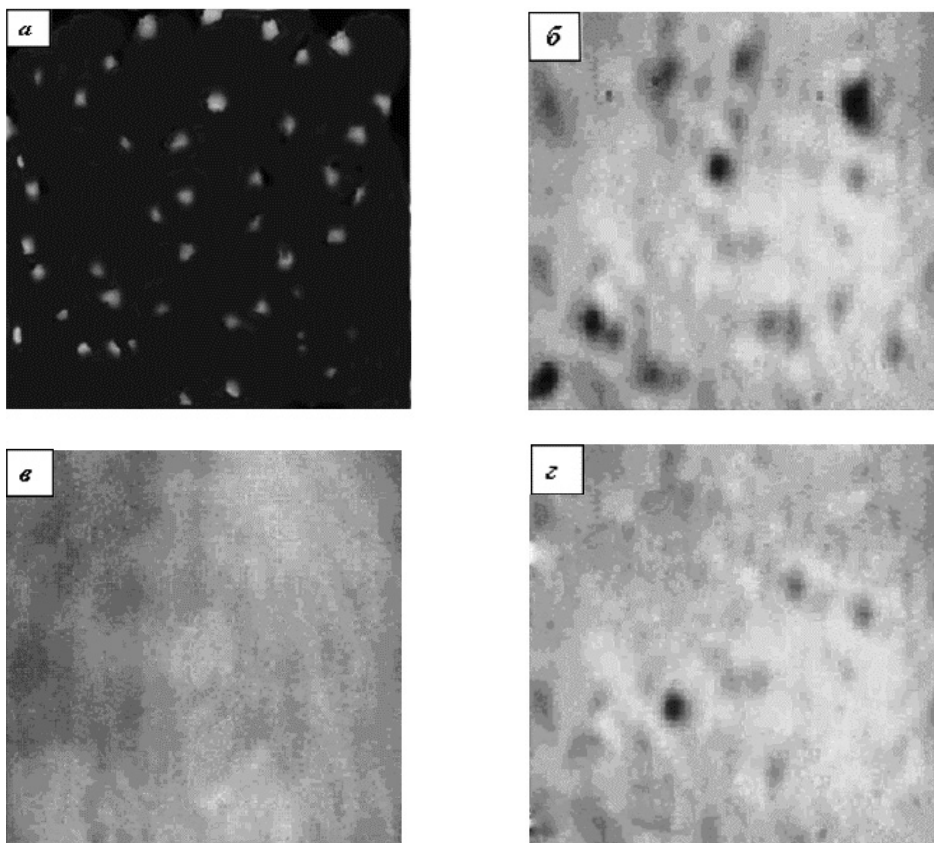


Рис. 2. Изображения 2D-пленок фуллерена C_{60} , полученных методом Брюстеровской микроскопии. 2D-пленки, сформированные на поверхности водной субфазы ($T = 294$ К, pH 6,7), площадь, приходящаяся на молекулу (Å^2): *a* – 2900 (газообразный слой); *б* – 90; *в* – 30; *з* – сформированные на поверхности 0,01 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, площадь, приходящаяся на молекулу 90 Å^2

раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На рис. 2, *a* приведена микрофотография газообразного слоя фуллерена, сформированного на водной (дистиллированная вода) субфазе, при площади, приходящейся на молекулу, $\sim 2900 \text{ Å}^2$. Показано, что в таких условиях наблюдается распределение между мономерной формой и отдельными агрегатами фуллерена. Для выяснения вопроса о термодинамической равновесности полученного распределения фуллерена по возможным степеням агрегации необходимо проведение дополнительных исследований. При поджатии пленки до значения площади, приходящейся на молекулу, 200 Å^2 происходит образование структур более высокого уровня агрегации (рис. 2, *б*). Рассчитано, что в данных условиях площадь, не занятая молекулами фуллерена, составляет 10% от общей площади поверхности раздела фаз. При достижении площади на молекулу 96 Å^2 обнаружены складчатые неоднородные мультислой. Дальнейшее сжатие приводит к формированию мультислойных участков, распределенных равномерно по всей поверхности субфазы. Данные структуры высокого порядка находятся в равновесии с менее органи-

зованной пленкой, занимающей остальную поверхность границы раздела фаз рис. 2, *в*.

Аналогичные исследования были проведены для 2D-пленок фуллерена C_{60} , полученных на поверхности раствора электролита. На рис. 2, *з* представлена микрофотография пленки C_{60} , полученная при площади 90 Å^2 на молекулу и двумерном давлении 20 мН/м на поверхности 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Данные, полученные методом Брюстеровской микроскопии, были подтверждены методом атомно-силового исследования перенесенных пленок фуллерена C_{60} на кремниевую подложку.

Обсуждение результатов

При нанесении раствора фуллерена на границе раздела вода/воздух происходит растекание толуольного раствора по поверхности водной субфазы. Нанесенный толуольный раствор образует тонкую пленку, при этом начинают происходить испарение и растворение молекул растворителя в объеме субфазы. Уменьшение количества молекул растворителя приводит к увеличению концентрации фуллерена и образованию сис-

темы, практически полностью состоящей из глобул фуллерена. Вследствие различных соотношений скорости растекания и скорости испарения/растворения толуольной фазы на поверхности субфазы возможно образование молекулярных дисперсий или агрегатов того или иного размера.

Был выбран метод исследования изотерм двумерного давления Ленгмюра для характеристики состояния 2D-пленки фуллерена на границе раздела фаз вода–воздух. Хотя фуллерен не является классическим ПАВ, присутствие его молекул на границе раздела фаз приводит к снижению нескомпенсированных межмолекулярных взаимодействий в межфазном слое за счет возникновения дисперсионных сил взаимодействия с молекулами субфазы. Эффективность такого взаимодействия можно наблюдать при увеличении двумерного давления, происходящего при уменьшении размера площади, приходящейся на молекулу фуллерена.

Для таких систем, когда фуллерен нанесен на поверхность субфазы, характерно низкое значение A , при котором начинает фиксироваться двумерное давление. Эта минимальная площадь меньше площади сечения глобулы фуллерена. Полученные данные можно объяснить тем, что из-за высокой склонности молекул фуллерена к агрегации в газообразном слое формируются агрегаты, состоящие из нескольких глобул фуллерена. Различия в размерах площади, приходящейся на молекулу, при нанесении разных количеств вещества связаны с образованием большего количества агрегатов при нанесении $8,3 \cdot 10^{-8}$ М фуллерена. Данная зависимость возникает вследствие определенного соотношения скорости растекания нанесенного толуольного раствора и скорости испарения/растворения в водной фазе органического растворителя.

Показано, что введение электролита во всех случаях вызывает изменение параметров исследованных 2D-пленок. Это свидетельствует о тенденции к формированию мономолекулярных пленок. Благодаря электростатическому отталкиванию уменьшается склонность фуллерена к агрегации, что способствует более равномерному распределению вещества по поверхности субфазы. Экстремальные значения параметров изотерм двумерного давления в случае нанесения $5,6 \cdot 10^{-8}$ и $8,3 \cdot 10^{-8}$ М вещества, по-видимому, связаны с процессом поджатия двойного электрического слоя, происходящего при увеличении концентрации электролита в субфазе.

Полученные микрофотографии показывают, что после нанесения раствора на водную субфазу образу-

ются объекты, имеющие сложную структуру. Данный факт связан с высокой склонностью молекул фуллерена к агрегации. Обнаружение подобных структур возможно при использовании метода Брюстеровской микроскопии, позволяющего определять морфологию поверхности. Данный метод исследования тонких пленок на межфазных границах основан на измерении интенсивности отраженного света от разных участков поверхности межфазной пленки. На основании полученных данных можно заключить, что после нанесения системы на водную субфазу формируются агрегаты, состоящие из глобул фуллерена.

Проведенные исследования показали, что даже в случае газообразного состояния 2D-пленки фуллерена большинство молекул фуллерена входят в состав двумерных кластеров. Уменьшение размера площади, занимаемой одной молекулой фуллерена приводит к формированию структур, имеющих определенное количество дефектов. В данном случае дефектом является участок межфазной поверхности, не занятый молекулами фуллерена. Введение в систему электролита, а именно сульфата аммония, приводит к уменьшению общей площади дефектных участков 2D-пленки фуллерена, сформированной на межфазной границе.

Подробную трехмерную структуру 2D-пленки фуллерена, перенесенной с поверхности водной субфазы на кремневую пластинку, можно изучать методом атомно-силовой микроскопии. Атомно-силовое исследование показало, что сформировавшаяся система состоит из 2D-кластеров плотно упакованных молекул фуллерена. Сжатие данной системы приводит к образованию пленки, состоящей из 3D-структур и областей на поверхности водной субфазы, не занятых молекулами фуллерена. Этот результат подтверждает высокую склонность фуллерена к агрегации, препятствующей получению однородной мономолекулярной пленки на границе раздела вода/воздух. Метод атомно-силовой микроскопии показал, что полученные структуры образованы благодаря агрегации исходных кластеров. Получены микрофотографии для пленок с $A_0 = 30 \text{ \AA}^2$, где показано, что в этом случае пленки представляют мультислойные системы, распределенные по поверхности субфазы.

В работе продемонстрирована принципиальная возможность регулирования структуры 2D-пленки фуллерена, сформированной на поверхности водной субфазы при использовании раствора электролита, создающего электростатический барьер. Заряд на поверхности гидрофобной молекулы фуллерена возникает при адсорбции катионов из водной субфазы на ее поверх-

ности. Возможность использования адсорбции катионов переходных металлов на поверхности глобул фуллерена для их разделения показана в работе [16]. Адсорбирующиеся катионы взаимодействуют с π -электронами молекулы фуллерена. На наш взгляд, влияние на интенсивность взаимодействия катионов электролита, растворенного в субфазе, может оказывать межфазная граница вода/воздух. На границе с воздухом диполи воды ориентируются, создавая скачок потенциала ~ 25 мВ [17]. Попадая в электростатическое поле границы раздела фаз, молекулы фуллерена, обладающие значительной поляризуемостью [18], могут приобретать повышенную электронную плотность на поверхности, обращенной в сторону субфазы. Данное перераспределение π -электронов создает условия для возникновения электростатических взаимодействий исходно неполярной молекулы с катионами, находящи-

мися в водной фазе. Имобилизированные на поверхности глобулы фуллерена катионы создают электростатический барьер, препятствующий их агрегации в 2D-пленке. Обнаружено, что только в случае использования раствора электролита в качестве субфазы возможно достижение значений A_0 , соответствующих теоретически рассчитанной площади, приходящейся на молекулу в монослое 90 \AA^2 . Сравнительный анализ микрофотографии пленок, полученных на воде и на растворе электролита в данной области двумерного давления, показал уменьшение площади, не занятой молекулами фуллерена. Обнаружено, что при адсорбции катионов на поверхности фуллерена возникают силы электростатического отталкивания глобул, приводящие к формированию 2D-пленки, характеризующейся более равномерным распределением вещества на поверхности субфазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.F. // Nature. 1985. **318**. P. 162.
2. Ball P. // Nature. 1996. **383**. P. 561.
3. Robinson A.P.G., Palmer R.E., Tada T., Kanayama T. // Chem. Phys. Lett. 1999. **312**. P. 469.
4. Kureishi Y., Tamiaki H., Shiraishi H., Maruyama K. // Bioelectrochem. Bioenerg. 1999. **48**. P. 95.
5. Da Ros T., Prato M. // Chem. Commun. 1999. **52**. P. 663.
6. Lee Y.T., Chiang L.Y., Chen W.J., Hsu H.C. // Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 2000. **224**. P. 69.
7. Huang H.M., Ou H.C., Hsieh S.J., Chiang L.Y. // Life Sci. 2000. **66**. P. 1525.
8. Ge Z., Li Y., Du C., Wang S., Zhu D. // Thin Sol. Films. 2000. **368**. P. 147.
9. Guo Z., Li Y., Ge Z., Yan J. // Appl. Phys. 2000. **72**. P. 545.
10. Wang S., Leblanc R., Arias F., Echegoyen L. // Thin Sol. Films. 1998. **354**. P. 141.
11. Vaknin D. // Physica B. 1996. **221**. P. 152.
12. Noworyta K., Kuran P. // Synt. Met. 2001. **123**. P. 157.
13. Khomutov G.B., Yakovenko S.A. // Membr. Cell Biol. 1997. **10**. P. 665.
14. Wang P., Metzger R., Chen B. // Thin Sol. Films 1998. **327**. P. 96.
15. Tronel-Peyoroz E., Miquel-Mercier G., Seta P. // Synt. Met. 1996. **81**. P. 33.
16. Baena J.R., Gallego M., Valcarcel M. // Trends An. Chem. 2002. **21**. P. 187.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Электрохимия. М., 2001.
18. Сидоров Л.Н., Юровкая М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. // Фуллерены. М., 2004.

Поступила в печать 30.03.06

ROLE OF THE AMMONIUM SULPHATE FOR THE STRUCTURE AND PROPERTIES REGULATION OF THE 2D FILMS OF THE FULLERENE C₆₀

I.S. Levacheva, I.A. Grickova, A.A. Lyshov, A.N. Pushkin, S.M. Levatchev

(Division of Colloid Chemistry)

In this article, by the Langmuir method, were investigated parameters (surface pressure and area) of the isotherms 2D films of fullerene C₆₀ on the water/air interface. Fundamentally possibility of the regulation of the 2D film structure was observed. The maximum limiting area of the isotherms was shown for the $1 \cdot 10^{-4}$ M concentration of the electrolyte. From the observations of Brewster angle microscopy, it is found that presence of the electrolyte supported obtained monomolecular film.