

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре материаловедения, технологии и управления качеством Института физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

**Научный руководитель:**

кандидат физико-математических наук  
**Глуховской Евгений Геннадьевич**

**Официальные оппоненты:**

**Букреева Татьяна Владимировна,**  
доктор химических наук, доцент, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (г. Москва), лаборатория биоорганических структур, ведущий научный сотрудник

**Градова Маргарита Алексеевна,**  
кандидат химических наук, федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (г. Москва), старший научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Защита состоится «25» июня 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. I, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» (410012, г. Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-mironyuk-v-n>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 года

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.392.03,  
доктор химических наук, доцент

Русанова Т.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 Core 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 (Р-ОН) 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 °С на параметры и оптические характеристики ленгмюровских слоев и пленок Р-ОН, перенесенных на твердые подложки.

2. Установить физико-химические закономерности влияния ортофосфорной кислоты в субфазе на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в составе ленгмюровских слоев и в пленках Р-ОН, 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 Р-ОН.

4. Методами квантовой химии изучить влияния протонирования Р-ОН на энергетический спектр и геометрическую структуру единичных молекул и димеров Р-ОН J-типа.

#### **Научная новизна:**

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

2. Установлено, что наличие в водной субфазе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}$ , 1 М при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) или водного раствора ДСН ( $C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  М при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) в качестве субфазы приводит к формированию протонированных и непротонированных порфиринов Р-ОН с преобладанием агрегатов J-типа в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера на твердых подложках.

3. Показано, что протонирование молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях, сформированных на поверхности водных растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}$ , 1 М при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) или ДСН ( $C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  М при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1$  М) или ДСН ( $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М) позволяет повысить фоточувствительность пленочных структур более чем в 2 раза.

3. Показана возможность управления оптическими, фотоэлектрическими свойствами перенесенных пленок Р-ОН, посредством протонирования молекул порфирина в ленгмюровских слоях на поверхности водных растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водной субфазе в концентрации  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}$ , 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  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-3}$  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.

**Апробация работы:**

«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.

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке задачи и формулирования целей исследований, самостоятельно проводил сбор и анализ, 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.

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

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, указана научная новизна, а также практическая значимость работы. Приведены сведения об апробации результатов, структуре и объеме диссертационной работы.

**В первой главе** проведен литературный обзор, посвященный основам технологии Ленгмюра-Блоджетт, общим сведениям об электронной структуре, оптических свойствах производных порфиринов и фотоактивных структур на их основе. Рассмотрены вопросы об особенностях самосборки надмолекулярных агрегатов порфирина, а также протонирование и депротонирование в растворах, в составе ленгмюровских слоев и готовых структурах. Проанализировано влияние внешних и внутренних факторов, влияющих на образование агрегационных форм порфиринов.

**Во второй главе** приводятся результаты исследования температуры водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев амфифильного вещества – 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина (Р-ОН, рисунок 1а), а также на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок Р-ОН на твердых подложках.

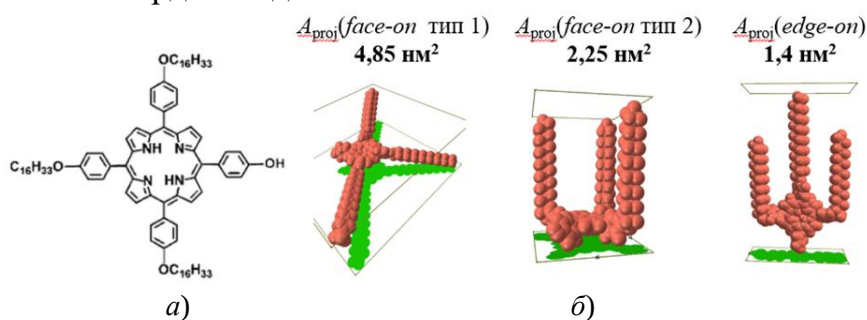


Рисунок 1 – Структурная формула 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина (а) и возможные ориентации молекулы Р-ОН на поверхности субфазы (б)

На начальном этапе была получена равновесная геометрия Р-ОН методом молекулярной механики ММ+. Установлено, что Р-ОН демонстрирует признаки истинного раствора с хлороформом в качестве растворителя. Далее с использованием теории функционала плотности (B3LYP/6-31G) была проведена оптимизация равновесной геометрии Р-ОН и предложены возможные ориентации молекулы Р-ОН на поверхности субфазы (рисунок 1б).

#### Выбор оптимальной объема наносимого рабочего раствора и степени сжатия ленгмюровского слоя Р-ОН

На первом этапе методом  $\pi$ -А изотерм сжатия исследовалась зависимость формирования ленгмюровского слоя от начального объема рабочего раствора Р-ОН в хлороформе ( $C_{P-OH} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), который вносился на поверхность водной субфазы в количестве  $V = 25, 50, 75$  и  $100 \text{ мкл}$  при  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH = 5,3$  (рисунок 2). Установлено,

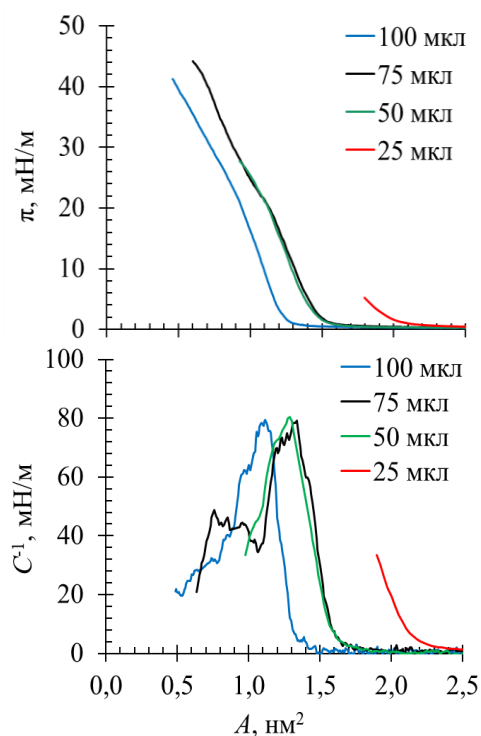


Рисунок 2 – Изотермы сжатия  $\pi$ -А (сверху) и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу  $C^{-1}$ -А (снизу) ленгмюровских слоев Р-ОН при различных объемах рабочего раствора

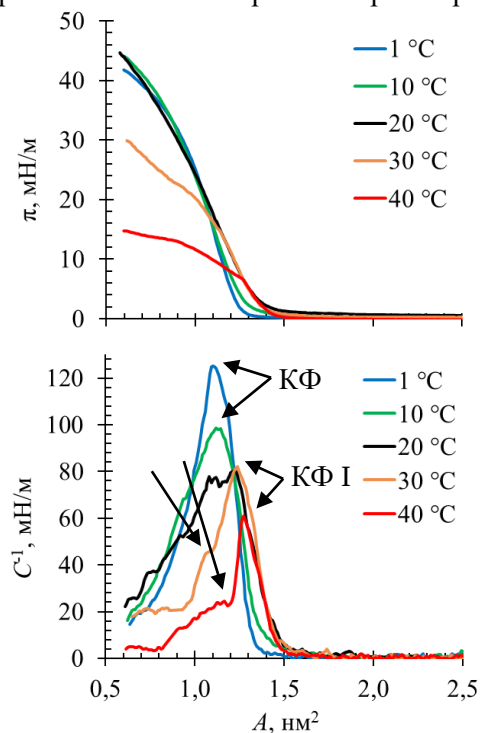


Рисунок 3 – Изотермы сжатия  $\pi$ -А (сверху) и зависимости модуля сжатия от площади на молекулу  $C^{-1}$ -А (снизу) ленгмюровских слоев Р-ОН при различных температурах субфазы

что при увеличении объема рабочего раствора изотермы смещаются в область меньших значений площадей на молекулу, что связано с процессами агрегации молекул Р-ОН на поверхности воды.

Исследования также показали, что для объема рабочего раствора равного 75 мкл на  $\pi$ -А изотерме формируется протяженная газовая фаза – признак равномерного распределения молекул в слое. При дальнейшем сжатии такого слоя формируются два конденсированных состояния (рисунок 2), что дает дополнительную информацию об упаковке молекул в ленгмюровском слое. Этот оптимальный объем рабочего раствора использовался в дальнейших исследованиях.

#### Влияние температуры субфазы на формирование ленгмюровского слоя Р-ОН

При низких температурах субфазы (1 и 10 °С) на графиках зависимостей модуля сжатия  $C^{-1}$  от площади на молекулу А (рисунок 3) наблюдается один максимум, что указывает на формирование одной конденсированной фазы (КФ). Ленгмюровский слой характеризуется высокими значениями модуля сжатия ( $C^{-1} = 130,2$  и  $100,3$  мН $\times$ м $^{-1}$ ) и малой площадью, приходящейся на молекулу в КФ ( $A_0 = 1,23$  и  $1,31$  нм $^2$ , для 1 и 10 °С, соответственно), что свидетельствует о высокой плотности и упорядоченности молекул.

При 20 °С параметры  $C^{-1}$  и  $A_0$  являются очень близкими: для диапазона  $\Delta A = 1,25$ - $1,29$  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  $\Delta A = 1,11$ - $1,14$  нм $^2$  величина модуля сжатия составляет  $C^{-1} = 75,7$  мН/м при  $A_0 = 1,4$  нм $^2$ , что соответствует формированию одной КФ.

При 30 и 40 °С на зависимости  $C^{-1}$ -А присутствуют два пика, что свидетельствует о формировании по мере сжатия двух конденсированных фаз (КФ I и КФ II).

Для всех температур субфазы площади на молекулу близки к *edge-on* упаковке молекул Р-ОН на поверхности субфазы.

Наблюдается общая тенденция – 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).

Исследована стабильность ленгмюровского слоя (т.е. зависимость убыли площади, занимаемой слоем, от времени). Полученные данные хорошо аппроксимируются линейной функцией в координатах  $\lg(A/A_0) - t^{1/2}$ , что могло бы свидетельствовать о преобладании диффузионных процессов молекул в водную субфазу. Такое уменьшение площади в этом случае можно объяснить формированием складчатых структур в ленгмюровском слое порфирина.

Наиболее стабильные слои формируются при температурах субфазы, равных 1, 10 и 20 °С. При этих температурах убыль площади ленгмюровского слоя за время эксперимента составила не более 4 % от исходного значения. При температурах субфазы 30 и 40 °С ленгмюровский слой был менее стабильный: убыль площади за время эксперимента составила более 5 %.

#### Влияние температуры водной субфазы на спектры поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН и пленок на твердых подложках

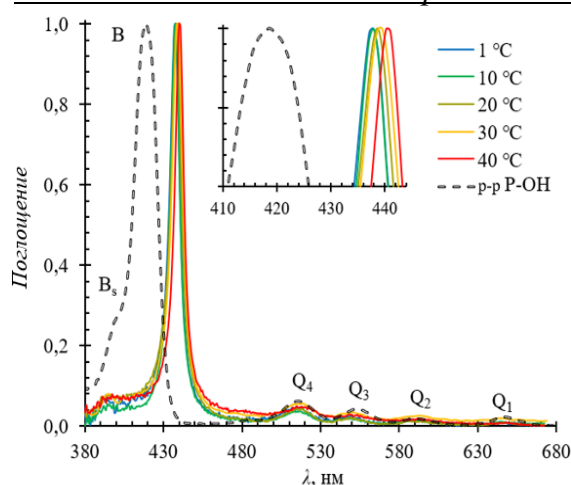


Рисунок 4 – Спектры поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН и раствора Р-ОН в  $\text{CHCl}_3$

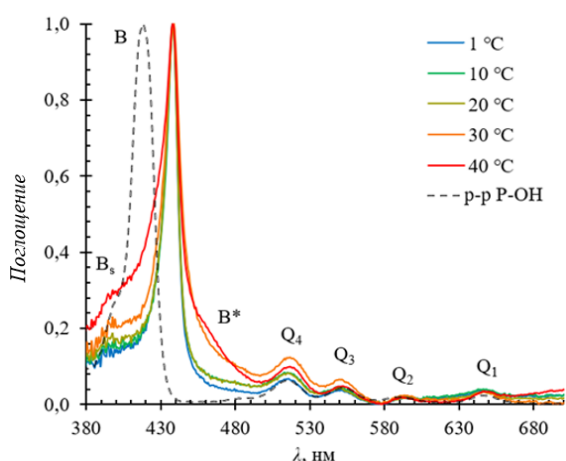


Рисунок 5 – Спектры поглощения пленок Р-ОН на твердых подложках, полученных при различных температурах субфазы и для раствора Р-ОН в  $\text{CHCl}_3$

Исследование спектров поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН при температуре 1, 10, 20, 30, 40 °С показало отсутствие зависимости формы и положения максимумов полос от степени сжатия слоя (рисунок 4). При увеличении температуры субфазы максимумы В-полос (Core) смещаются bathochromно и находятся в диапазоне длин волн от  $\lambda(1^\circ\text{C}) = 436 \text{ нм}$  до  $\lambda(40^\circ\text{C}) = 441 \text{ нм}$  (рисунок 4). Молекулы Р-ОН в растворе  $\text{CHCl}_3$  находятся в мономерной непротонированной форме (максимум В-полосы приходится на длину волны 419 нм). На спектрах ленгмюровских слоев наблюдается значительное смещение В-полосы в длинноволновую область по сравнению со спектром Р-ОН в растворе  $\text{CHCl}_3$  (на 19 нм при температуре 20 °С), что свидетельствует об образовании агрегатов J-типа.

Ленгмюровские слои переносили на твердые подложки (стекло) при различной температуре водной субфазы (8 переносов). Спектры поглощения полученных пленок (рисунок 5) регистрировали при комнатной температуре

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 ленгмюровского слоя.

На спектрах образцов, полученных при низкой температуре субфазы 1, 10, 20 °С, ширина полосы Соре на полувысоте ( $\Delta FWHM$ ) практически не изменяется и составляет 8,5 нм. При более высоких температурах субфазы – 30 и 40 °С величина  $\Delta FWHM$  становится шире и равна 11,5 и 14 нм, соответственно. Такое уширение В-полосы может быть обусловлено  $\pi$ - $\pi^*$  взаимодействием молекул Р-ОН и формированием наиболее крупных агломератов. Таким образом, при увеличении температуры субфазы в диапазоне от 20 до 40 °С, на спектрах поглощения пленок наблюдается закономерное увеличение ширины полосы Соре на полувысоте от 8,5 до 14 нм, что связано с усилением взаимодействия между молекулами Р-ОН.

#### Влияние температуры субфазы на морфологию пленок Р-ОН

Рельеф поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NANO (AFM NT-MDT). Пленки переносили однократным переносом на монокристаллический кремний методом Ленгмюра-Шеффера при фиксированной степени сжатия 3,7.

На АСМ изображениях (рисунок 6,  $T = 1$  и 10 °С) можно видеть нанообъекты двух типов: 1) мелкие объекты, 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. Т.е. длина и ширина различаются более чем в 2 раза.

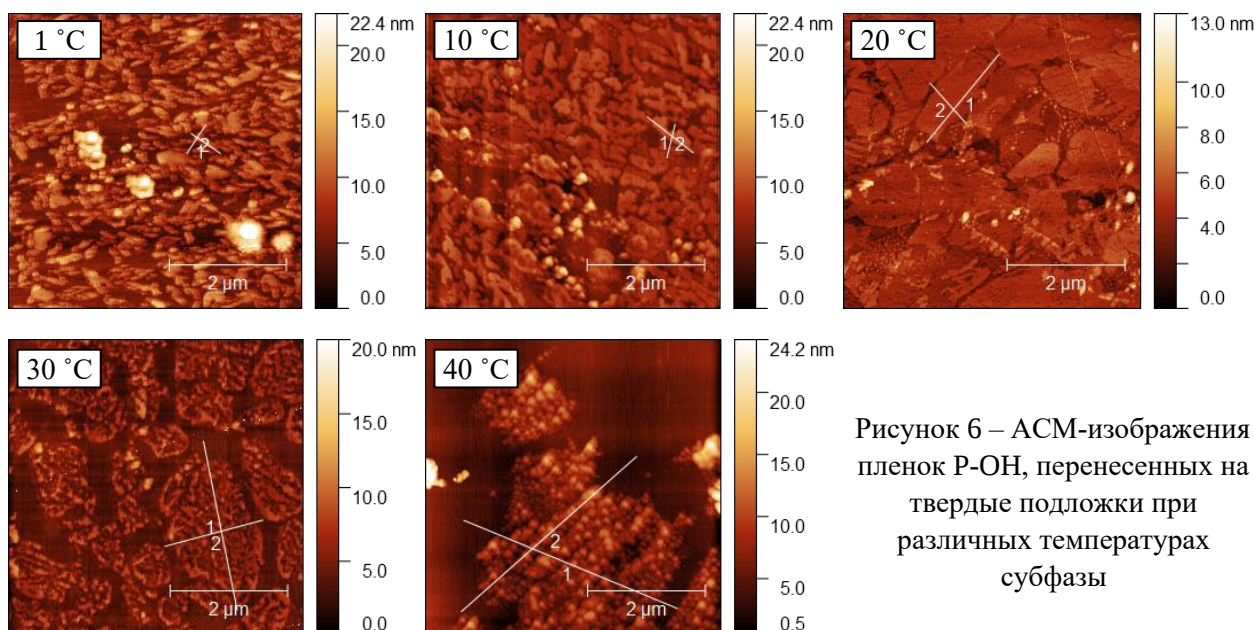


Рисунок 6 – АСМ-изображения пленок Р-ОН, перенесенных на твердые подложки при различных температурах субфазы

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

Установлено, что при 20 °С пленка на АСМ изображениях выглядит наиболее однородной по высоте и рельефу. С повышением температуры субфазы до 30-40 °С нанообъекты укрупняются (рисунок 6). При 40 °С в пленке наблюдаются большие

«острова» с размерами 2500 нм и более, в составе которых четко виден рост агломератов округлой формы с латеральными размерами 100-400 нм и высотой около 5 нм.

Фотоэлектрические свойства структур с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы дистиллированной воды

Для исследования фотоэлектрических свойств планарных структур с пленками Р-ОН, ленгмюровские слои переносили методом Ленгмюра-Шеффера на подложки из оптического стекла с покрытием из оксида индия-олова (ИТО) в виде рисунка встречно-штыревых полосковых электродов. Температура субфазы поддерживалась равной 20 °С. Толщина слоя ИТО составляла 14 мкм, зазор между электродами равен 300 мкм.

Измеренные значения фототока при приложении напряжения  $U = 100$  В составляют  $I_f = 0,1$  нА, а при напряжении  $U = -100$  В фототок составляет  $I_f = 0,1$  нА. Эти данные указывают на выраженную симметрию вольтамперной характеристики (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 материала.

Для исследования фотоэлектрических свойств пленочных структур сэндвич конфигурации в качестве подложек использовались стекла с ИТО покрытием и разделительной дорожкой. Поверх слоя Р-ОН наносился верхний контактный электрод на основе углеродных нанотрубок (УНТ).

Для сэндвич-структуры ИТО/Р-ОН/УНТ с пленками Р-ОН, перенесёнными с субфазы дистиллированной воды ( $pH = 5,3$ ), ВАХ имела нелинейный характер. Нелинейность характеристик может быть связана с проявлением проводникового характера проводимости органических материалов.

Значения фототока при напряжении  $U = 1$  В составили  $I_f = 2,6$  нА, тогда как при  $U = -1$  В фототок равен  $I_f = 1,7$  нА. Кратность сопротивления составила  $R_T/R_C = 1,2$ .

В третьей главе приведены результаты исследования влияния концентрации водного раствора  $H_3PO_4$  в субфазе на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках. Формирование ленгмюровских слоя Р-ОН проводили при различных молярных концентрациях водного раствора  $H_3PO_4$  в субфазе:  $C_{H_3PO_4} = 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 0$  М и  $pH = 1,1; 1,6; 2,3; 3,1; 5,3$ , соответственно.

Установлено, что повышение кислотности субфазы приводит к сдвигу  $\pi$ -А изотерм (рисунок 7) вправо и сдвигу точки отрыва в сторону больших значений  $A$ , по сравнению с чистой водной субфазой ( $pH = 5,3$ ). В случае чистой

водной субфазы и при добавлении  $H_3PO_4$  в водную субфазу ( $C_{H_3PO_4} = 10^{-3}$  М) изотермы сжатия имеют одну точку перегиба (рисунок 7, сверху) и на зависимостях  $C^{-1}$ -А

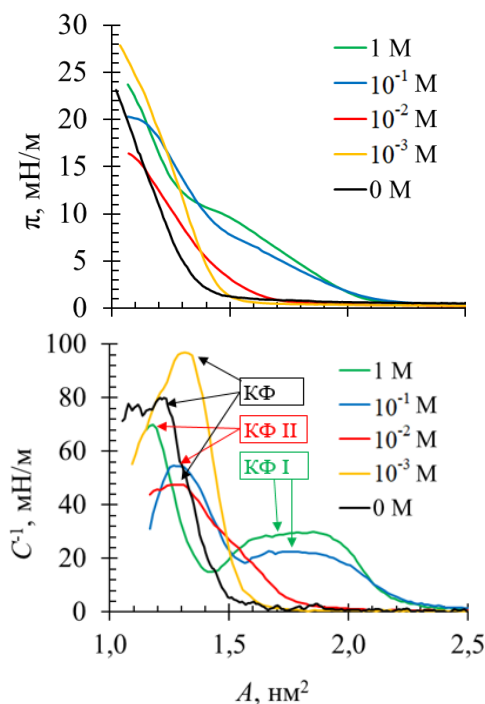


Рисунок 7 –  $\pi$ -А (сверху) и  $C^{-1}$ -А (снизу) зависимости ленгмюровских слоев Р-ОН, сформированных при различных концентрациях  $H_3PO_4$  в субфазе

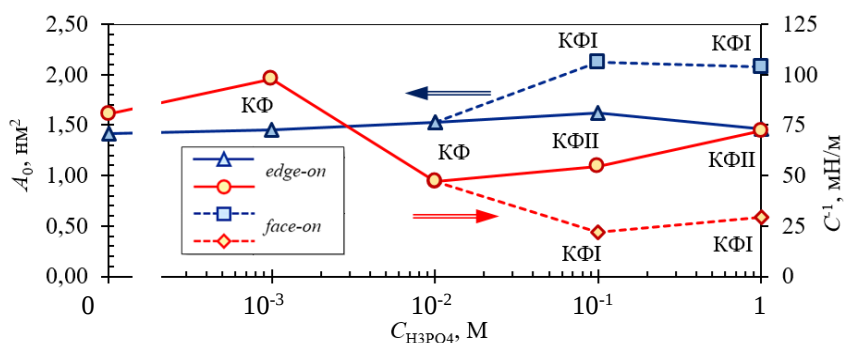


Рисунок 8 – Зависимости параметров ленгмюровских слоев от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в субфазе

КФ I (рисунок 7).

Случай концентрации  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-2}$  М может рассматриваться как переходное состояние, поскольку имеется один максимум на зависимости  $C^{-1}-A$  при  $A = 1,3 \text{ нм}^2$ , но значения модуля сжатия ( $C^{-1} = 47 \text{ мН/м}$ ) близко к значениям для более кислых субфаз.

Анализ зависимостей площади на молекулу порфирина  $A_0$  от концентрации кислоты в субфазе показал, что значения  $A_0$  находятся в диапазоне  $1,4-1,5 \text{ нм}^2$  вне зависимости от концентрации кислоты в субфазе (рисунок 8, синяя кривая) и площади на молекулу  $A_0$  близки *edge-on* ориентации молекул Р-ОН, а для КФ I близки к *face-on* ориентации типа 2 (рисунок 1б). По данным поверхностного потенциала 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 затрудниться. Для подтверждения этого факта, были проведены исследования оптических характеристик ленгмюровских слоев.

#### Оптические характеристики ленгмюровских слоев Р-ОН на субфазе $\text{H}_3\text{PO}_4$

При формировании ленгмюровских слоев регистрировались спектры поглощения при различных давлениях сжатия и концентрациях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в субфазе. Для ленгмюровских слоев, сформированных при концентрации  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-3}$  М и на субфазе дистиллированной воды (рисунок 9а,б), на ЭСП наблюдаются типичные для тетрафенилпорфиринов полосы, состоящие из интенсивной полосы Соре (438 нм) и ее плеча (394 нм), а также убывающих Q-полос.

Установлено, что на субфазе дистиллированной воды и при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-3}$  М увеличение давления сжатия не приводит к сильным перестройкам в спектре ленгмюровских слоев Р-ОН (появлению дополнительных полос и их смещению). Показано, что J-агрегаты существуют еще до сжатия слоя Р-ОН и сжатие не влияет на положение полос.

При увеличении концентрации кислоты в субфазе до  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-2}$  М (рисунок 9в) на полосе Соре появляется полоса В\* с малой интенсивностью при 465 нм. Эта полоса наблюдается при давлениях 0, 1 и 5 мН/м и обусловлена процессами протонирования. При более высоких давлениях сжатия 10 и 15 мН/м полоса В\* 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* упаковке молекул.

имеется один максимум (рисунок 7, снизу) при значениях  $A = 1,36$  и  $1,27 \text{ нм}^2$  т.е. формируется одна конденсированная фаза.

При концентрациях  $10^{-1}$  и  $1 \text{ М}$ , на  $\pi$ -А изотермах появляется дополнительная точка перегиба при значениях  $A_{1,2} = 1,90$  и  $1,65 \text{ нм}^2$  – для

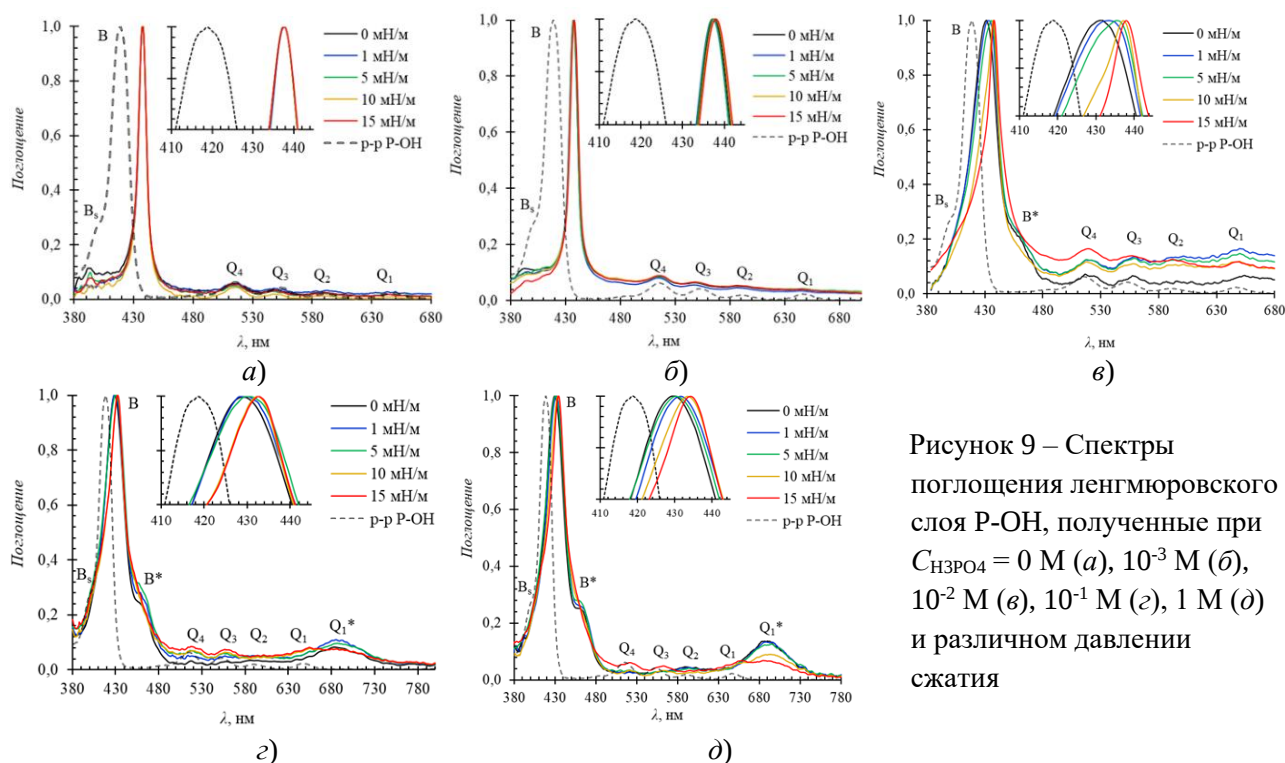


Рисунок 9 – Спектры поглощения ленгмюровского слоя Р-ОН, полученные при  $C_{H_3PO_4} = 0$  М (а),  $10^{-3}$  М (б),  $10^{-2}$  М (в),  $10^{-1}$  М (г), 1 М (д) и различном давлении сжатия

Установлено, что для образования протонированной формы Р-ОН требуется более концентрированные растворы  $H_3PO_4$  ( $C_{H_3PO_4} = 10^{-1}$ , 1 М) с рН ниже 1,6. При увеличении концентрации раствора кислоты в субфазе до  $C_{H_3PO_4} = 1$  М, при относительно низких давлениях сжатия (0-5 мН/м) интенсивность Q-полос близка к 0, при этом появляются более интенсивные полосы В\* при 465 нм и Q<sub>1</sub>\* при 691 нм (рисунок 10), которые соответствуют полосам протонированных J-агрегатов. Однако в пленке присутствуют неспецифические агрегаты, что проявляется уширением полосы Core. При давлениях сжатия 10, 15 мН/м интенсивность Q-полос увеличивается, интенсивность Q<sub>1</sub>\*-полосы уменьшается (рисунок 10а) на 75% и пик Q<sub>1</sub>\*-полосы смещается в коротковолновую область спектра на 8 нм (рисунок 10в). Полоса В\* становится неразличимой и начинается сливаться с В-полосой. Таким образом, при увеличении поверхностного давления, молекулы Р-ОН 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 Р-ОН перестают контактировать с кислой субфазой и протонирование ослабевает.

Можно отметить взаимосвязь между формирующимися состояниями ленгмюровского слоя, отраженными на изотермах сжатия, и сдвигами полос на спектрах поглощения. При формировании агрегатов в слое конкурируют два фактора: протонирование порфирина (внутренний фактор) и внешнее давление на слой (внешний фактор). Протонирование порфирина усиливает межмолекулярные взаимодействия порфирина-вода. Внешнее давление приводит к отрыву плоскости макроцикла от поверхности субфазы, вызывая переориентацию молекул из *face-on* в *edge-on* ориентацию. При этом нельзя исключить, что в ленгмюровском слое порфирина могут одновременно находиться протонированные и непротонированные

молекулы, что дает возможность переноса протона между молекулами порфирина в процессе увеличения давления сжатия. Поддержкой такого предположения могут служить изменения спектров поглощения (появление Q-полос и уменьшение полос  $V^*$  и  $Q_1^*$ ).

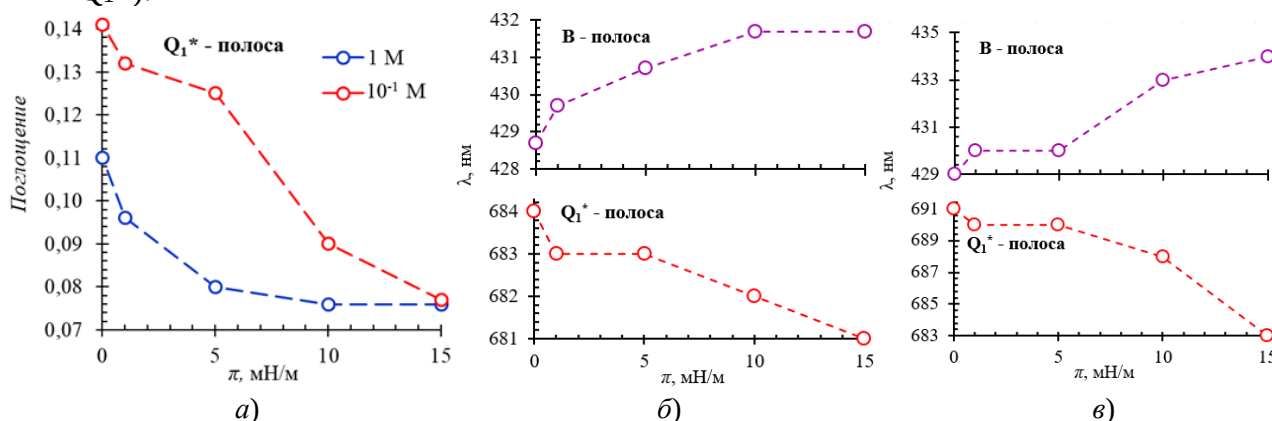


Рисунок 10 – Зависимости интенсивности поглощения от давления сжатия  $\pi$  (а) и зависимости длины волны  $\lambda$  от давления сжатия  $\pi$  (б, в) для ленгмюровских слоев Р-ОН, сформированных при различных концентрациях  $H_3PO_4$  в субфазе: б) -  $10^{-1}$  М, в) - 1 М.

Ленгмюровские слои переносили (8 переносов) на твердые подложки (стекло) при различной концентрации  $H_3PO_4$  в субфазе (рисунок 11). Для пленок Р-ОН полоса В-полоса смещена в длинноволновую область для всех спектров по сравнению с

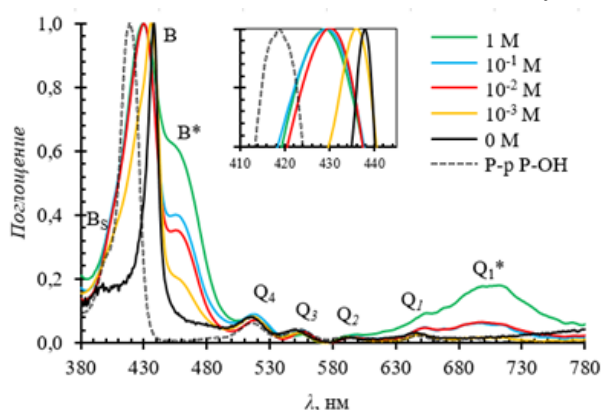


Рисунок 11 - Спектры поглощения пленок Р-ОН, полученных при различных концентрациях  $H_3PO_4$  в субфазе

раствором Р-ОН (в хлороформе). При концентрации  $C_{H_3PO_4} = 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 1 М на спектрах присутствуют Q-полосы, а также  $Q^*$ -полосы (при 710 нм), что может также свидетельствовать о наличии в пленке как непротонированных, так и протонированных молекул порфирина с преобладанием агрегатов J-типа.

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

#### Влияние концентрации $H_3PO_4$ в субфазе на морфологию пленок Р-ОН на твердых подложках

На АСМ изображениях (рисунок 12) при концентрации кислоты  $C_{H_3PO_4} = 10^{-3}$  М нанобъекты имеют длину и ширину, различающуюся более чем в 2 раза (в длину  $L_1 = 300-630$  нм в ширину  $L_2 = 130-160$  нм) с максимальной высотой нанобъектов  $z_{\max} = 8$  нм. При концентрации  $C_{H_3PO_4} = 10^{-2}$  М максимальная высота нанобъектов повышается и составляет  $z_{\max} = 12$  нм. Нанобъекты укрупняются и образуют «острова» порядка 3 мкм в диаметре.

При высоких концентрациях кислоты  $C_{H_3PO_4} = 10^{-1}$  и 1 М характер структуры пленки сохраняется, но промежутки между «островами» с высотой  $z_{\max} = 2,3$  нм заполняются мелкими наноагрегатами округлой формы с латеральными размерами  $L_1 = L_2 = 100 \pm 10$  нм и высотой 4 нм. Бимодальное распределение высот подтверждает формирование агрегатов различной структуры.

С целью определения наличия ортофосфорной кислоты в пленке на твердых подложках был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX). По данным EDX обнаружено наличие атомов фосфора и азота в образцах, что подтверждает наличие кислоты в пленках при переносе на твердые подложки. Наличие атомов азота подтверждает наличие молекул Р-ОН в пленках.

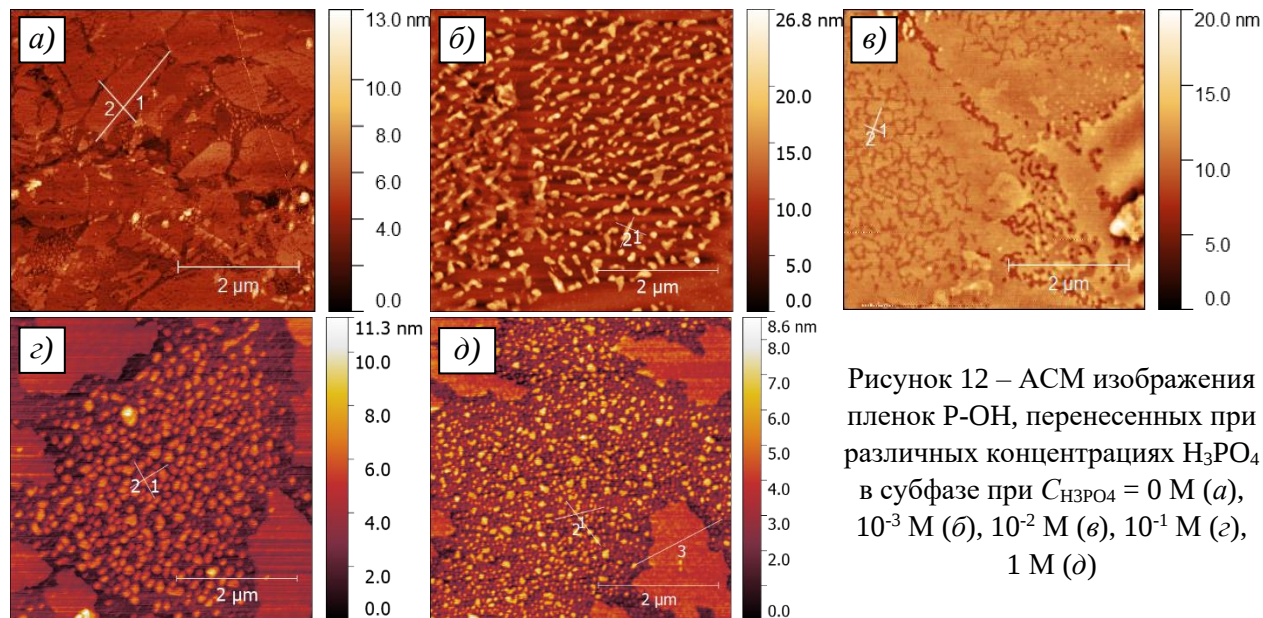


Рисунок 12 – АСМ изображения пленок Р-ОН, перенесенных при различных концентрациях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в субфазе при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0 \text{ M}$  (а),  $10^{-3} \text{ M}$  (б),  $10^{-2} \text{ M}$  (в),  $10^{-1} \text{ M}$  (г),  $1 \text{ M}$  (д)

#### Фотоэлектрические свойства структур с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы $\text{H}_3\text{PO}_4$

Для планарных структур наблюдается значительное увеличение тока на ВАХ относительно пленок перенесенных 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 быть 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.

На ВАХ зарегистрированы положительные значения фототока: при напряжении  $U = 100 \text{ В}$  он составляет  $I_{\text{ф}} = 63,3 \text{ нА}$ , тогда как при напряжении  $U = -100 \text{ В}$  фототок равен  $I_{\text{ф}} = 80,2 \text{ нА}$ . Максимальная кратность изменения сопротивления  $R_{\text{T}}/R_{\text{C}}$  составила 2,38.

Для сэндвич-структуры ИТО/Р-ОН/УНТ, ВАХ отличаются от предыдущих максимальным током. 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 и гистерезис. Можно отметить также положительную реакцию на свет: при освещении

уровень токов становится выше темновых в 3 раза. Значение фототока для  $U = 1$  В составило  $I_{\text{ф}} = 153$  нА, а для  $U = -1$  В значение фототока увеличивается до  $I_{\text{ф}} = 210$  нА, что указывает на нелинейность. Максимальная кратность изменения сопротивления  $R_{\text{T}}/R_{\text{с}}$  составила 6,6.

**В четвёртой главе** рассматривается влияние анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и перенесённых пленках Р-ОН, а также на фотоэлектрические свойства плёночных структур с различной конфигурацией электродов. Проведено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры единичных молекул Р-ОН, а также его димеров J-типа с различным количеством протонов в макроцикле.

ПАВ, присутствующие в водной субфазе, могут существенно изменять значение константы диссоциации порфиринов. Известно, что вблизи молекул анионных ПАВ достигается высокая локальная концентрация протонов, что может быть достаточно для протонирования молекул порфирина. В этой связи было проведено исследование по влиянию концентрации ДСН в субфазе, которая варьировалась в ряду  $C_{\text{ДСН}} = 0, 10^{-5}, 5 \times 10^{-5}, 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  М и  $\text{pH} = 5,3$  на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и перенесённых пленках на твердых подложках.

При минимальной концентрации ДСН в субфазе  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-5}$  М на зависимости  $C^{-1}$ - $A$  имеется две конденсированные фазы КФ I и КФ II в диапазонах  $A = 1,28$ - $1,23$  нм<sup>2</sup> и  $A = 0,97$ - $0,9$  нм<sup>2</sup>, соответственно (*edge-on* ориентация молекул). Для  $C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$  также формируется две конденсированные фазы, но площадь соответствующая КФ I сдвигается в сторону больших площадей  $A = 1,34$ - $1,26$  нм<sup>2</sup>.

При концентрации  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М в субфазе также наблюдается две КФ и площадь на молекулу Р-ОН в КФ I составляет  $A_0 = 3,32$  нм<sup>2</sup>. Для этой концентрации ДСН в субфазе площади для КФ I близки к *face-on* ориентации молекул типа 1, а для КФ II к ориентации *face-on* типа 2.

Показано, что при концентрации  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-3}$  М на изотерме сжатия отсутствует газовая фаза, что свидетельствует о сильном взаимодействии и высокой поверхностной концентрации молекул порфирина. Эти изменения могут быть обусловлены частичным образованием мицелл ДСН в субфазе, которые могут встраиваться в ленгмюровский слой Р-ОН. Для подтверждения этого были проведены измерения спектров поглощения ленгмюровских слоев.

#### Оптические характеристики ленгмюровских слоев Р-ОН на субфазе с ДСН

Спектры поглощения ленгмюровских слоев регистрировались для различных молярных концентраций (рисунок 13) ДСН в субфазе:  $C_{\text{ДСН}} = 0, 10^{-5}, 5 \times 10^{-5}, 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  М и  $\text{pH} = 5,3$ .

Спектры поглощения демонстрируют взаимодействие порфирина с ДСН и образование протонированных агрегатов J-типа. При этом максимально такое взаимодействие проявляется при  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М (рисунок 13в). В этом случае на спектре наблюдается две интенсивные полосы  $V^*$  на длине волны 455 нм и  $Q_1^*$  при 705 нм. При давлениях 19, 20, 21 мН/м слева от полосы  $V^*$  начинает проявляться дополнительная полоса  $V$  на длине волны 430 нм, что аналогично случаю с кислотой

может являться признаком изменения ориентации молекул относительно субфазы. Однако, при высоких давлениях признаки протонирования сохраняются.

Таким образом, можно предположить самосборку связанных комплексов агрегат Р-ОН/ДСН с их встраиванием в ленгмюровский слой. Такая самосборка наблюдалась ранее и для водных растворов других производных порфирина с ДСН. Увеличение концентрации ДСН практически домицеллярной (рисунок 13а) при  $C_{ДСН} = 10^{-3}$  М приводит к уменьшению признаков протонирования и к смещению полосы Соре в коротковолновую область спектра. 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.

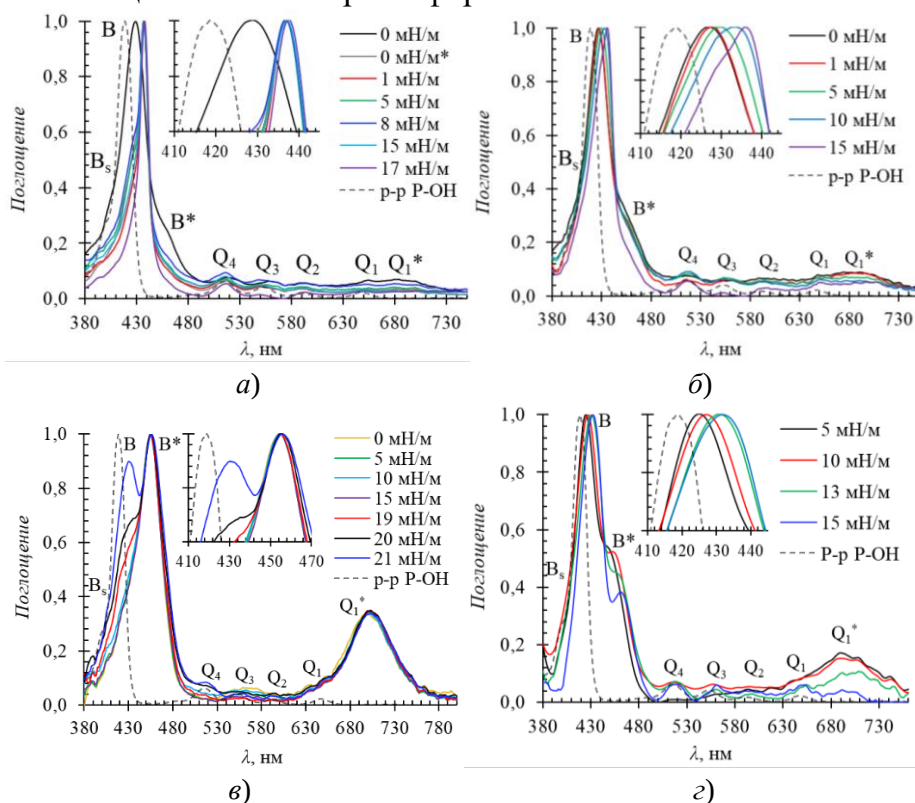


Рисунок 13 – Спектры поглощения ленгмюровского слоя Р-ОН, полученные при различной концентрации ДСН в субфазе  $C_{ДСН}$ : (а)  $1 \times 10^{-5}$  М, (б)  $5 \times 10^{-2}$  М, (в)  $1 \times 10^{-4}$  М, (г)  $1 \times 10^{-3}$  М и при различном давлении сжатия

Ленгмюровские слои переносили на твердые подложки (стекло). Из анализа

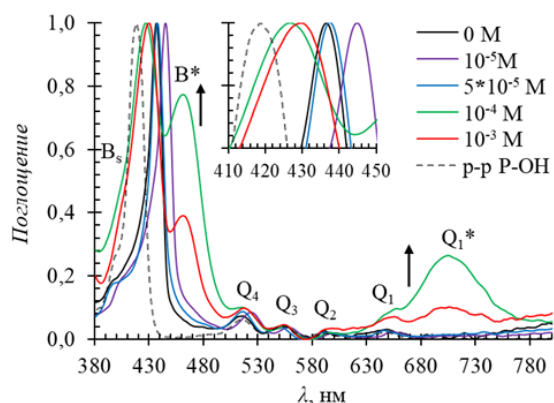


Рисунок 14 – Спектры поглощения пленок Р-ОН, полученных при различных концентрациях ДСН в субфазе

спектров поглощения пленок на твердых подложках (8 переносов) установлено, что при низкой концентрации  $C_{ДСН} = 10^{-5}$  и  $5 \times 10^{-5}$  М на спектре поглощения не наблюдаются полосы соответствующие протонированию молекул Р-ОН (рисунок 14). 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 пленках как непротонированных, так и протонированных молекул.

Установлено, что на спектре поглощения пленки Р-ОН, перенесенной с субфазы ДСН

при  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М наблюдаются наиболее выраженные признаки протонирования. Однако интенсивность полосы  $V^*$  значительно ниже, чем на спектрах в ленгмюровских слоях.

#### Влияние концентрации ДСН в субфазе на морфологию пленок Р-ОН

При низкой концентрации  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-5}$  М на АСМ изображениях (рисунок 15а) наблюдаются нанообъекты с характерными размерами в длину  $L_1 = 100$ -130 нм в ширину  $L_2 = 50$ -80 нм и максимумом распределения высоты  $z_{\text{макс}} = 1,8$  нм.

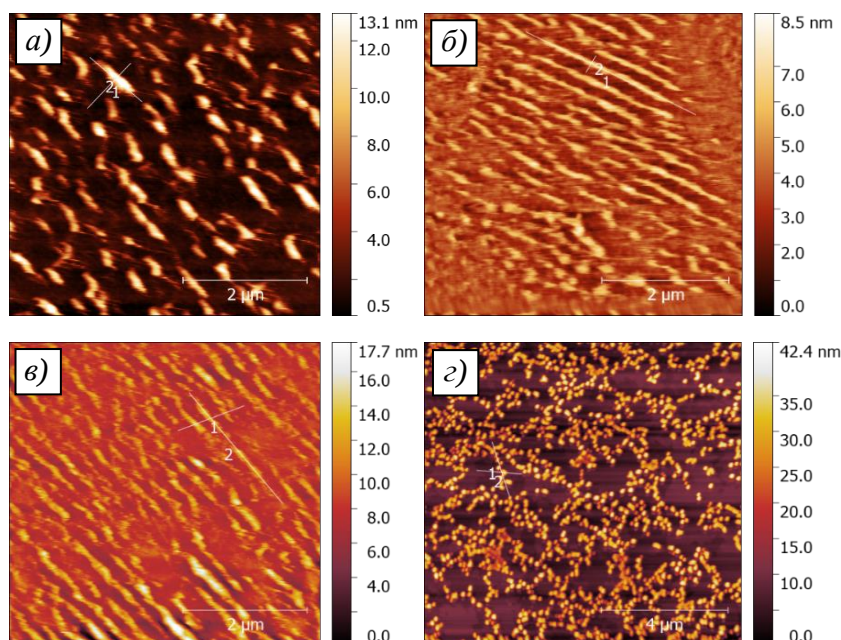


Рисунок 15 –  
АСМ изображения пленок  
Р-ОН, перенесенных при  
различных концентрациях  
ДСН в субфазе:  
а)  $10^{-5}$  М,  
б)  $5 \times 10^{-5}$  М  
в)  $10^{-4}$  М  
г)  $10^{-3}$  М

При концентрации  $C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$  М (рисунок 15б) нанообъекты удлиняются  $L_1 = 2,5$ -3 мкм, а их ширина уменьшается  $L_2 = 20$ -30 нм. Максимум распределения высоты  $z_{\text{макс}}$  составляет 3,6 нм. В случае  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М тенденции к формированию вытянутых упорядоченных нанообъектов в пленке сохраняются. Нанообъекты еще более удлиняются  $L_1 = 2$ -5 мкм,  $L_2 = 20$ -40 нм, а высота нанообъектов увеличивается до 6 нм.

При  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-3}$  М на АСМ изображениях можно отчетливо видеть зернистую структуру пленки, нанообъекты с характерными размерами  $L_1 = L_2 = 100 \pm 10$  нм, а на зависимости распределение нанообъектов по размерам  $z$ - $p$  появляется два максимума  $z_{\text{макс}}$  равные 23 и 35 нм. Установлено, что при добавлении в субфазу ДСН в концентрации  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-3}$  М форма и размер нанообъектов сильно изменяется. Нанообъекты трансформируются в наноагрегаты округлой формы с характерными размерами в длину  $L_1 = L_2 = 100 \pm 10$  нм, а на зависимости распределение нанообъектов по размерам  $z$ - $p$  появляется два максимума  $z_{\text{макс}}$  равные 23 и 35 нм. EDX анализ показал наличие атомов серы (0,48 вес %), в перенесенных пленках ( $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4}$  М), что свидетельствует о наличии молекул додецилсульфата в пленках.

#### Фотоэлектрические свойства структур с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы ДСН

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

При освещении структуры с пленкой ДСН наблюдаются положительные значения фототока. В частности, при напряжении  $U = 100$  В фототок составляет  $I_{\text{ф}} =$

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

Для сэндвич-структуры ИТО/Р-ОН/УНТ с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы ДСН кривые ВАХ линейны и симметричны. Несимметричность структуры практически не сказывается на симметричности ВАХ. 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. В данном случае максимальный фототок для напряжения  $U = 1$  В составил  $I_{\Phi} = 217$  нА, а для напряжения  $U = -1$  В максимальное значение фототока составило  $I_{\Phi} = 192$  нА. Максимальная кратность изменения сопротивления  $R_T/R_C$  составила 2,38.

Установлено, что в целом фототок повышается для плёнок, содержащих протонированные молекулы порфирина и делает материал перспективным для применения в фотоэлектрических и сенсорных устройствах.

#### Квантово-химическое моделирование свойств молекул Р-ОН

С целью изучения геометрической структуры и энергетического спектра единичных молекул Р-ОН, а также их димеров J-типа с различным количеством протонов в макроцикле было проведено квантово-химическое моделирование этих систем (рисунок 16).

Исследования проводили в программном пакете Orca-4.2.1 с применением теории функционала плотности DFT функционала/базиса B3LYP/6-31G для единичных молекул Р-ОН. Для исследования димеров Р-ОН || Р-ОН был использован функционал B3LYP-D3, в который добавлены эмпирические члены для учета дисперсионных взаимодействий. Этот функционал позволяет учитывать гидрофобные взаимодействия, возникающие между заместителями порфирина Р-ОН и более точно описать модель. Для димеров J-типа системы состояли из двух молекул порфирина с различным количеством протонов в макроцикле. Были исследованы три системы: 1) Р-ОН || Р-ОН; 2) Р-ОН || Р-ОН<sup>1+</sup>; 3) Р-ОН<sup>2+</sup> || Р-ОН<sup>2+</sup>.

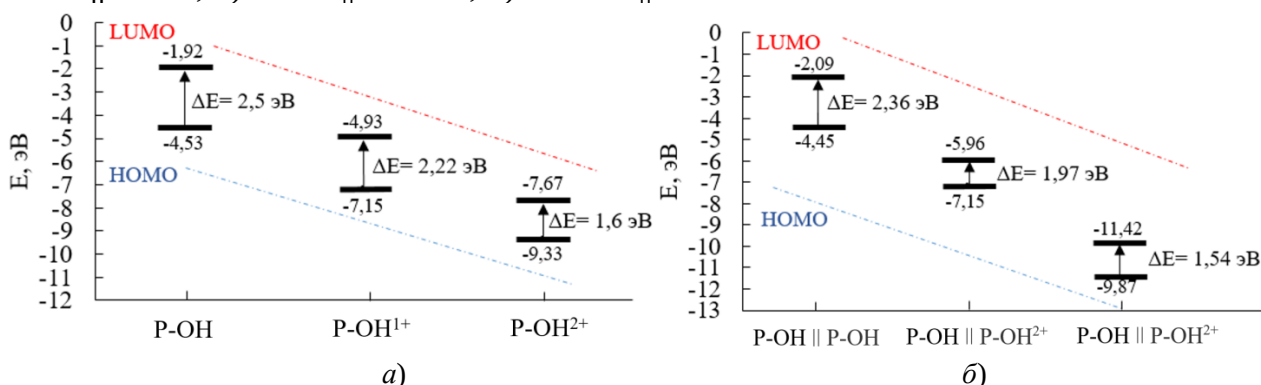


Рисунок 16 - Энергия граничных орбиталей единичных молекул Р-ОН (а) и их димеров J-типа с различным количеством протонов в макроцикле (б)

По результатам квантово-химических расчетов было установлено влияние протонирования молекул Р-ОН на их донорно-акцепторные свойства (рисунок 16). Наивысшая занятая молекулярная орбиталь – НОМО характеризует способность отдавать электрон, а низшая незанятая молекулярная орбиталь – ЛУМО выступает в качестве акцептора электронов и характеризует способность получать электроны. Таким образом, донорно-акцепторные свойства определяются главным образом

орбиталью LUMO, причем электроноакцепторные свойства молекул тем сильнее, чем ниже по шкале энергий лежит уровень LUMO.

Установлено, что энергия LUMO протонированных молекул находится ниже ( $E_{\text{LUMO}} = -4,93; -7,67$  эВ), чем энергии LUMO непротонированной молекулы Р-ОН ( $E_{\text{LUMO}} = -1,92$  эВ), что свидетельствует об усилении акцепторных свойств протонированных молекул (рисунок 16, таблица 1). Также при увеличении протонов, наблюдается уменьшение зазора  $\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$ , что согласуется с результатами эксперимента - смещением положения полосы поглощения  $Q_1^*$  в длинноволновую область спектра.

Таблица 1. Параметры моделирования исследуемых структур

| Соединение                               | $r$ , Å | $\mu$ , Д | $E_{\text{НОМО}}$ , эВ | $E_{\text{LUMO}}$ , эВ | $\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$ , эВ | $E_{\text{Хартри}}$ , а.е. | $E_{\text{дим}}$ , ккал/моль |
|------------------------------------------|---------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Единичная молекула                       |         |           |                        |                        |                                    |                            |                              |
| Р-ОН                                     | -       | 1,03      | -4,53                  | -1,92                  | 2,6                                | -2684,66                   | -                            |
| Р-ОН <sup>1+</sup>                       | -       | 1,95      | -7,15                  | -4,93                  | 2,22                               | -2685,09                   | -                            |
| Р-ОН <sup>2+</sup>                       | -       | 4,16      | -9,33                  | -7,67                  | 1,66                               | -2685,42                   | -                            |
| Димер                                    |         |           |                        |                        |                                    |                            |                              |
| Р-ОН    Р-ОН                             | 3,15    | 1,86      | -4,45                  | -2,09                  | 2,36                               | -5369,93                   | -41,06                       |
| Р-ОН    Р-ОН <sup>2+</sup>               | 2,95    | 28,09     | -7,68                  | -5,96                  | 1,97                               | -5370,73                   | -67,84                       |
| Р-ОН <sup>2+</sup>    Р-ОН <sup>2+</sup> | 3,42    | 6,65      | -11,42                 | -9,87                  | 1,54                               | -5371,29                   | 67,60                        |

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

Аналогичные изменения в энергетическом спектре наблюдались и для димеров Р-ОН. Результаты показали, что комплекс Р-ОН || Р-ОН<sup>2+</sup> имеет наименьшую энергию взаимодействия  $\Delta E_{\text{дим}} = -67,84$  ккал/моль и является наиболее энергетически выгодным. Установлено, что при протонировании молекулы Р-ОН её акцепторные свойства увеличиваются.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выявлены физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул Р-ОН 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 °С в ленгмюровском слое образуется только одно конденсированное состояние (КФ), а при повышении температуры до 30, 40°С 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 °С на спектрах пленок ширина полосы Соре увеличивается на 5,5 нм, что связано с усилением взаимодействия между молекулами Р-ОН. Формирование ленгмюровских слоев и перенос слоев при температуре субфазы 20 °С позволяет получить сплошные пленки на твердых подложках, имеющие минимальную шероховатость.

2. При высоких концентрациях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в субфазе  $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}$ , 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 Р-ОН, перенесенными с субфазы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1 \text{ M}$ ), на ВАХ наблюдаются самые высокие значения фоточувствительности ( $R_T/R_C = 6,6$ ), по сравнению с другими исследованными пленочными структурами, где пленки Р-ОН 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  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4} \text{ M}$  и  $T = 20^\circ\text{C}$ . При  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-5}, 5 \times 10^{-5}, 10^{-4} \text{ M}$ , на АСМ изображении нанобъекты имеют ориентацию в определенном направлении (перпендикулярно направлению сжатия ленгмюровского слоя). При  $C_{\text{ДСН}} = 10^{-3} \text{ M}$  нанобъекты имеют округлую форму. Установлено наличие атомов серы, в перенесенных пленках Р-ОН, что свидетельствует о наличии додецилсульфата в пленках. При освещении структур с пленками Р-ОН, перенесенными с субфазы ДСН ( $C_{\text{ДСН}} = 10^{-4} \text{ M}$ ), наблюдаются положительные значения фототока.

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

### Список работ по теме диссертации

1. **Mironyuk V.N.**, Al-Alwani A.J.K., Karatyshova T. Ya., Smirnova A. I., Vyalba, F.Yu., Ezhov A.V. Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Influence of Subphase Temperature on Langmuir Layers and Thin Films of A3B-Type Porphyrine Derivative // Surfaces and Interfaces, 2024, 52, 104880.

2. **Mironyuk V.N.**, Al-Hassani A.J.R., Al-Alwani A.J.K., Begletsova N.N., Gavrikov M.V., Kolesnikova A.S., Pozharov M.V., Glukhovskoy E.G. Modeling of the interaction of porphyrin molecules in a nonpolar solvent // J. Phys.: Conf. Ser. 2021, 2086(1):012194.

3. **Mironyuk V.N.**, Al-Alwani A.J.K., Begletsova N.N., Gavrikov M.V., Kolesnikova A.S., Pozharov M.V., Glukhovskoy E.G. Study of Langmuir monolayers and Langmuir-Schaefer films based on symmetrical meso-aryl-substituted porphyrin derivative. // J. Phys: Conf. Ser. 2021, 2086(1):012195.

4. Al-Alwani A.J.K., **Mironyuk V.N.**, Pozharov M.V., Gavrikov M.V., Glukhovskoy E.G. Formation and phase behavior of porphyrin/arachidic acid mixed systems and morphology study of Langmuir-Schaefer thin films // *Soft Materials*, 2022, 20 (3), 310-321.
5. 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, 97, 3, 192-200.

#### Статьи в сборниках, тезисы докладов

1. Миронюк В.Н., Каратышова Т.Я., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Глуховской Е.Г. Исследование процессов протонирования молекул порфирина в плавающих слоях Ленгмюра и пленках на твердых подложках // *Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (X Чистяковские чтения): тезисы докладов*. Иваново, 2024. – 24 с. ISBN 978-5-7807-1466-8. – С 85.
2. Миронюк В.Н., Касаткина М.А., Каратышова Т.Я., Гавриков М.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Глуховской Е.Г. Исследование влияния условий формирования ленгмюровских слоев порфина АЗВ-типа на жидкой субфазе на электронные спектры поглощения мультислойных пленок Ленгмюра-Шеффера на твердой подложке // *Актуальные проблемы физической и функциональной электроники*. Ульяновск: УлГТУ, 2023. – 343 с. ISBN 978-5-9795-2325-5. – С. 142-144.
3. Миронюк В.Н., Касаткина М.А., Каратышова Т.Я., Гавриков М.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Глуховской Е.Г. Исследование методами DFT электронных свойств систем на основе молекул производного порфина АЗВ-типа // *Актуальные проблемы физической и функциональной электроники: материалы 26-й Всероссийской молодежной научной конференции*. Ульяновск: УлГТУ, 2023. – 343 с. ISBN 978-5-9795-2325-5. – С. 139-141.
4. Миронюк В.Н., Каратышова Т.Я., Гавриков М.В., Глуховской Е.Г. Структура пленок Ленгмюра-Шеффера производного порфина, полученных при различной температуре // *«Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (IX Чистяковские чтения)*, Иваново, 10-28 апреля 2023 г. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 1036 с. С. 218.
5. Миронюк В.Н., Ткачев Д.В., Гавриков М.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Глуховской Е.Г. Особенности формирования плавающих слоев и пленок порфирина на твердых подложках, сформированных при различной pH субфазы // XXXV Симпозиум "Современная химическая физика": сборник тезисов (г. Туапсе, 18-28 сентября 2023 года). - Туапсе: ООО "Издательство Доблесть", 2023. - 311 с. ISBN 978-5-9909431-4-8. – С. 259.
6. Миронюк В.Н., Касаткина М.А., Каратышова Т.Я., Гавриков М.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Глуховской Е.Г. Влияние кислотности субфазы на формирование плавающих слоев производных порфирина // *ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ»: тезисы докладов* (г. Москва, 2-6 октября 2023 года). - Москва, 2023. - 270 с. – С. 215.
7. Миронюк, В. Н. Аль-Альвани, А. Ж. К. Кочубей, В. И. Смирнова, А. И. Усольцева, Н. В. Глуховской Е. Г. Влияние ортофосфорной кислоты на агрегацию молекул производного порфина АЗВ-типа в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера // *Нанопизика и наноэлектроника. Труды XXVII Международного симпозиума* (Нижний Новгород, 13–16 марта 2023 г.). Н-25 В 2 томах. Том 1-й. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2023. – 496 с. ISBN 978-5-8048-0120-6. – С. 389-390.

8. Миронюк В.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Кузнецова В.А., Соловей Д.А., Глуховской Е.Г. Теоретическое исследование влияния температуры на взаимодействие молекул производных порфирина в растворителе // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: традиции и инновации: материалы Международного научно-практического фестиваля, Иваново, 19–29 апреля 2022 г. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2022. – 765 с. ISBN 978-5-7807-1401-9. – С. 182-187.

9. Миронюк В.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Гавриков М.В., Глуховской Е.Г. Влияние температуры субфазы на формирование монослоев Ленгмюра производного порфирина push-pull типа // Современная Химическая Физика: XXXIV Симпозиум. Сборник тезисов. - Туапсе: Изд-во "Доблесть", 16-25 сентября 2022 г. – 294 с. ISBN 978-5-6045095-6-2. – С. 184.

10. Миронюк В.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Глуховской Е.Г. Атомно-силовая микроскопия плавающих монослоев на основе порфирина push-pull типа // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник статей девятой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Ал.В. Скрипаля – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2022. – 378 с.: ил. ISBN 978-5-6048371-1-5

11. Миронюк В.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Беглецова Н.Н., Гавриков М.В., Колесникова А.С., Пожаров М.В., Глуховской Е.Г. Моделирование взаимодействия молекул порфирина в неполярном растворителе // XXXIII Симпозиум: Современная Химическая Физика, Туапсе, 24 сентября – 4 октября 2021 года. – Москва: Доблесть, 2021. – 331 с. ISBN 978-5-6045095-8. – С. 203.

12. Глуховской Е.Г., Смирнова А.И., Миронюк В.Н., Беглецова Н.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Ежов А.В., Усольцева Н.В. Плавающие слои соединений с дискотической и каламитной формой молекул на различных субфазах // Органические и гибридные наноматериалы: VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Россия, Иваново, 1-4 июля 2021 г. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021. – 260 с. ISBN 978-5-7807-1361-6. – С. 41-44.