



Nye nanomaterialer

Ioniske selvsamlende materialer udgør en klasse af stoffer med høj orden på nanoskala. På et førsteårskursus i nanovidenskab på Københavns Universitet er en serie af disse stoffer undersøgt i samarbejde med ph.d.-stipendiater, der har hjulpet med at udføre og tolke de mere avancerede målinger.

Af bl.a.*) Thomas J. Sørensen og Bo W. Laursen, Nano-Science Center og Kemisk Institut, Københavns Universitet

En væsentlig udfordring i nanovidenskab er at forstå og udnytte de intermolekulære kræfter, der skaber orden og funktion i molekulære aggregater og materialer. Et fokusområde er udviklingen af materialer til organiske elektroniske komponenter, eksempelvis organiske halvledere.

Organiske halvledere består typisk af stakke af konjugerede oligo- eller polymerer, hvor ladningen transporteres af elektroner, der bevæger sig i og imellem de enkelte molekylers π -systemer. For disse materialer er den vigtigste strukturelle egenskab en høj grad af orden i pakningen af molekylerne samt især en tæt kontakt mellem π -systemerne. Systemer, der opfylder disse kriterier kan dannes ved ionisk selvsamling, hvor coulombkræfter former større ordnede strukturer. Ved rigtigt valg af anioner og kationer er det muligt at fremstille materialer med meget høj orden.

Vi har fokuseret på at beskrive sammenhængen mellem strukturen af de molekulære byggeblokke og de nano- og mikroskopiske strukturer. Vi følger processen fra kommercielt

tilgængelige udgangsstoffer til en strukturel karakterisering af en række nye materialer.

De ionisk selvsamlende systemer består her af anioniske β -naphtholfarvestoffer og kationiske tetraalkylammoniumtensider. Deres grundlæggende struktur er vist i figur 1.

β -naphtholfarvestoffer er kraftigt farvede molekyler, der har vist gode ikkelineære optiske egenskaber. Tetraalkylammoniumtensiderne fungerer som en apolær matrix for den funktionelle enhed. Materialerne har en høj indre orden, og det er muligt at skabe makroskopisk orden i tyndfilm af dem. Det viser sig, at β -naphtholfarvestofferne ordner sig i en tyndfilmsstruktur, hvor alle molekyler har samme orientering ift. substratet.

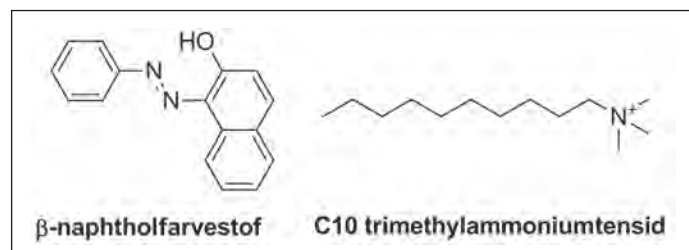
Resultater og diskussion

Ni forskellige farvestoffer blev undersøgt i kombination med et af fire forskellige tensider (figur 2). Femten kombinationer blev prøvet. Materialerne blev fremstillet ved at blande natrium- og klorid/bromidsalte af de to komponenter i vandig opløsning, hvor de fældede ud. Farvestoffernes mest almindelige trivialnavn er angivet i tabel 1, tensiderne er trimethylmyristylammonium (C_{14}), dimethyldimyristylammonium ($2C_{14}$), trimethylstearylammmonium (C_{18}) og dimethyldistearylammmonium ($2C_{18}$). Tensider-

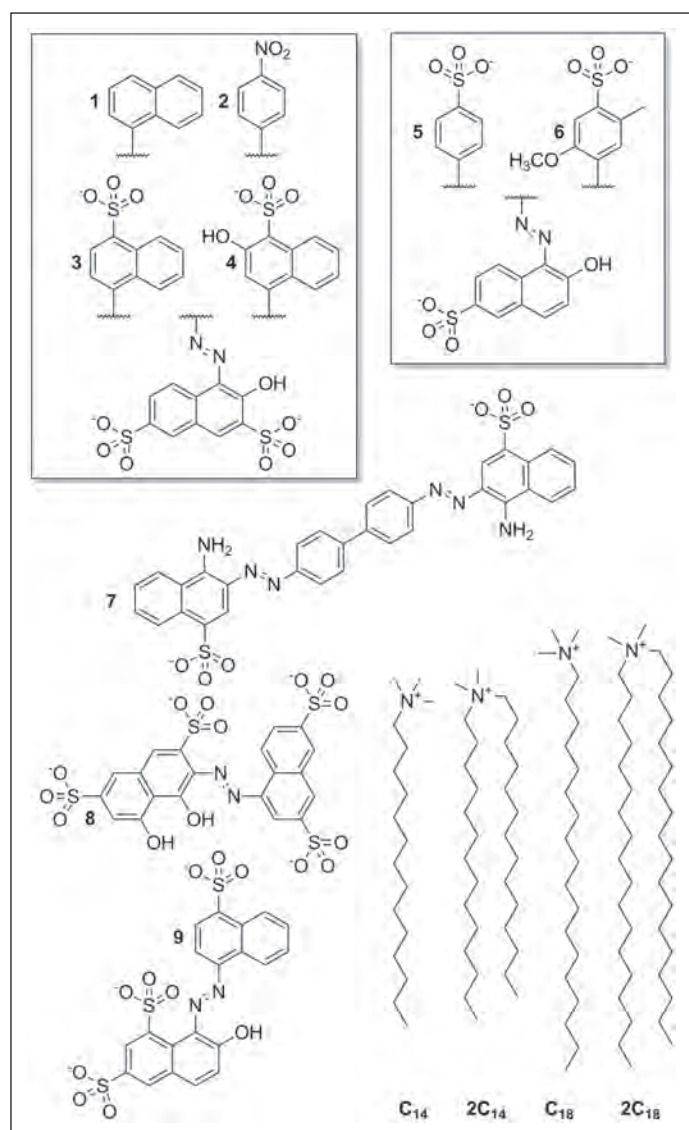
ne er parvis lige lange og har en eller to lange alkylkæder. Tabel 1 viser stofkombinationerne. Synteserne gav varierende udbytte fra 3-5% op til 96%. Produkternes sammensætning og renhed blev kontrolleret ved massespektrometri og elementaranalyse.

For at bestemme de nye materials nanoskopiske struktur blev der optaget et pulverrøntgenspektrum. Alle er ordnede og mindst tre karakteristiske pakningsafstande kunne bestemmes for alle stoffer. Ud fra røntgendataene kunne der opstilles enhedsceller for alle stofkombinationer, der er vist i tabel 2.

Farvestof-tensidmaterialernes sammensætning (støkiometri) fremgår af elementaranalyser, mens dimensioner og volumen af de molekulære byggeblokke bestemmes vha. geometriske over-



Figur 1. Det simpleste β -naphtholfarvestof og et kort tetralkylammoniumtensid.



Figur 2. β -naphtholfarvestoffer og tensider benyttet i dette arbejde. De syntetiserede kombinationer er angivet i tabel 1.

vejelser (tabel 2). Ved at kombinere dem med pulverrøntgendata kan den overordnede pakningsstruktur af de selvsamlede materialerne bestemmes.

Faul *et al.* har tidligere undersøgt lignende systemer og fundet at de pakker i en lagdelt struktur, bestående af farvestoffer isoleret mellem lag af tensider. Vi finder generelt den samme struktur for alle stofferne. Der er variationer i, om tensiderne vender den ladede ende skiftevis mod det ene eller det andet lag farvestoffer, eller altid vender den ladede ende mod det samme farvestoflag. Men ellers er strukturen ens.

Materialerne blev processeret til tyndfilm, ved at spincaste en 5 mg/ml opløsning i metanol på et roterende glassubstrat. Filmene blev undersøgt vha. optisk mikroskopi, absorptionspektroskopi, atomar kraftmikroskopi (AFM) og røntgenreflektometri. Der observeredes flere forskellige morfologier: i) helt flade film, ii) film af nåleformede krystaller, iii) film med sfæriske øer og iv) film med større øer/plateauer (figur 3). Filmens morfologi er meget afhængig af fremstillingsmetoden. Forskellige rotationshastigheder, koncentrationer og opløsningsmidler giver forskellige morfologier.

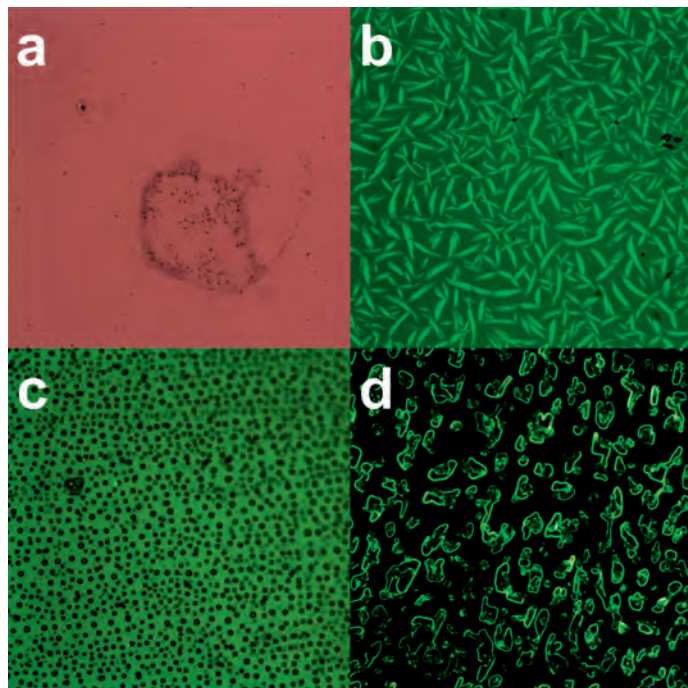
Farvestof	#	Tensider
Bordeaux rød	1	(C ₁₄) ₂ (2C ₁₄) ₂
β -naphthol violet	2	(C ₁₄) ₂
Amaranth	3	(2C ₁₄) ₃ (C ₁₈) ₃ (2C ₁₈) ₃
Hydroxynaphthol	4	(2C ₁₄) ₃ (2C ₁₈) ₃
Sunset gul	5	(C ₁₄) ₂
Allura rød	6	(C ₁₈) ₂
Congo rød	7	(2C ₁₈) ₂
Beryllon II	8	(2C ₁₄) ₄ (C ₁₈) ₄ (2C ₁₈) ₄
Ponceau 4R	9	(C ₁₈) ₃

Tabel 1. Farvestoffernes trivialnavne (for struktur se figur 2) og angivelse af de syntetiserede komplekser.

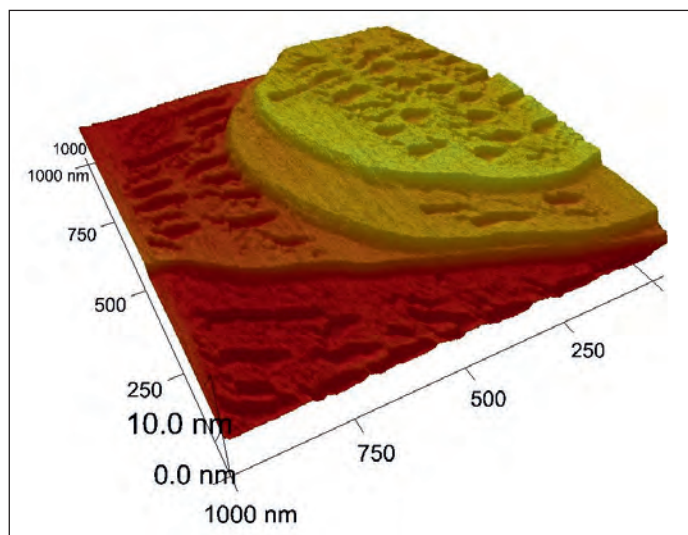
Kompleks	Røntgendata / Å			Geometri		
	a	b	c	θ	n	o
1·(C ₁₄) ₂	30	4	50	0°	2	↑↓
1·(2C ₁₄) ₂	34	4	30	0°	4	↑↓
2·(C ₁₄) ₂	32	4	25	0°	2	↑↓
3·(2C ₁₄) ₃	23	4	29	60°	6	↑↓
3·(C ₁₈) ₃	47	4	36	0°	3	↑↓
3·(2C ₁₈) ₃	39	4	51	0°	6	↑↓
4·(2C ₁₄) ₃	32	4	22	0°	6	↑↓
4·(2C ₁₈) ₃	37	4	15	0°	6	↑↓
5·(C ₁₄) ₂	20	4	12	60°	2	↑↓
6·(C ₁₈) ₂	37	4	25	0°	2	↑↓
7·(2C ₁₈) ₂	34	4	24	60°	4	↑↓
8·(2C ₁₄) ₄	34	4	46	0°	8	↑↓
8·(C ₁₈) ₄	49	4	30	0°	4	↑↓
8·(2C ₁₈) ₄	34	4	46	0°	8	↑↓
9·(C ₁₈) ₃	37	4	30	0°	3	↑↓

θ , hældningen af alkylkæderne i forhold til planet defineret af farvestofferne. n, antal af alkylkæder per farvestof. o, tensidernes retning, ens (↑) eller skiftende (↑↓).

Tabel 2. Pulverrøntgendata fra β -naphtholfarvestof-tensid komplekserne. Enhedscellerne har alle vinklerne a = 90°, b = 100-120° og c = 90°.



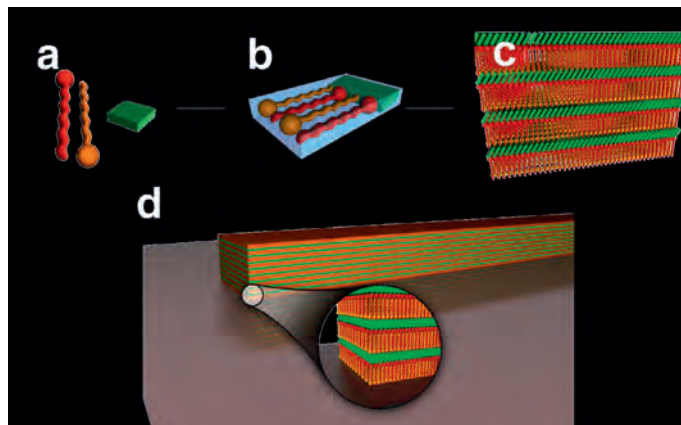
Figur 3. Mikroskopibilleder af tyndfilm af β -naphtholfarvestof-tensid komplekser med karakteristiske morfologier. a) flade uniforme film (Widefield, $5 \cdot (\text{C}_{14})_2$), b) film af nålekrystaller (Widefield, $9 \cdot (\text{C}_{18})_3$), c) film med sfæriske øer (Widefield, $4 \cdot (\text{C}_{18})_3$), d) film med større øer/plateauer (Darkfield, $1 \cdot (\text{C}_{14})_2$).



Figur 4. Topografi af spincoasted tyndfilm af $1 \cdot (\text{C}_{14})_2$, målt med AFM. Huller og plateauer har en dybde/højde på ca. 2 nm.

AFM viser, at alle film bibeholder den lagdelte struktur. Kombinationen af røntgenreflektometri og AFM viser, at alle materialer ordner sig ift. substratet. Det betyder, at den lagdelte struktur lægger sig parallelt med substratet som illustreret i figur 4 og 5. Figur 4 viser et 3D-plot af AFM-data, der afslører lagdelingen (laghøjde = 2 nm). Røntgenreflektometrien viste, at der kun er én ud-af-planet repetitionsafstand i filmene. Det betyder, at materialet er ordnet i lag parallelt med substratet. AFM bekræfter dette, da den samme repetitionsafstand direkte kan måles på nogle film.

Dropcastede film blev undersøgt med "transmission"- og "scanning"-elektronmikroskopi (TEM og SEM). Resultaterne var varierende. Dog kunne der tages SEM-billeder uden at pådampe et ledende metallag, hvilket tyder på, at materialerne i sig selv er ledende.



Figur 5. Pakningsmodel og struktur af ionisk selv samlede materialer. a) den molekylære sammensætning, b) enhedscelle (blå boks) fra Røntgendata og molekylernes struktur passet ind i denne. Dermed dannes en pakningsmodel: c) materialets lagdelte opbygning (defineret af pakningen i enhedscellen), d) retningen af den lamellare struktur styres af substratet.

Konklusion

De eksperimentelle resultater viser, at ionisk selv samlede materialer af β -naphtholfarvestof og tetraalkylammoniumtensider kan fremstilles rene i væsentlige mængder. Stofferne er krystallinske og så velordnede, at en model for deres molekylære pakning kan opstilles (figur 5). Alle stoffer har en lagdelte struktur, hvor farvestof og tensid danner parallelle lag, med en høj grad af krystallinitet særligt i pakningen af π -systemerne. Det er i overensstemmelse med tidligere observationer i lignende systemer.

De nye ionisk selv samlede materialer kan danne tyndfilm. Den lagdelte struktur i materialet ses også i tyndfilmene og er fuldstændigt ordnet ift. underlaget (figur 5). Det er muligt at opnå flade film med høj orden over store arealer.

Det er også muligt, at ordenen alene forekommer på mikroskopisk niveau i filmene. Det vil sige, at de makroskopisk er uordnede, men er ordnet i nanoskopiske enheder som krystaller, øer m.v. Videre studier vil vise, hvordan morfologien kontrolleres under filmfremstillingen, således at orden opnås både i nanoskopisk, mikroskopisk og makroskopisk målestok.

De ionisk selv samlede materialer viste sig i SEM at være mere ledende end de fleste traditionelle organiske materialer.

E-mail-adresse

Thomas J. Sørensen: tjs@kemi.dtu.dk

Videre læsning

C.F.J. Faul & M. Antonietti, Ionic self-assembly: Facile synthesis of supramolecular materials *Adv. Mater.* **2003**, 15, 673-683

Y. Guan, M. Antonietti & C.F.J. Faul, Ionic self-assembly of dye-surfactant complexes: Influence of tail lengths and dye architecture on the phase morphology *Langmuir* **2002**, 18, 5939-5945

**) Fuldforfatterliste: Camilla Adelhart, Mustapha C. Ahmed, Liridon Aliti, Markus K. Back, Anton Bischoff, Mads K. von Borries, Simon Brink, Halim Cazimi, Jes N. Clausen, Simon H. J. Eiby, Christoffer D. Florentsen, Eda Gogbulut, Marina Hesselberg, Morten L. Hilligsøe, Titoo Jain, Daniel S. Jensen, Jonas M. H. Jonsson, Amalie K. Jørgensen, Maher M. Kassem, Kasper S. Kjær, Nadja S. B. Knudsen, Patrick M. F. Krolmark, Mathias E. Kaae, Kasper Th. Langkjer, Kristoffer Laugesen, Alexander L. T. F. Mirsky, Matias E. Moses, Imane Mounib, Yanki Muslu, Andreas B. Nielsen, Jacob O. Nielsen, Jens R. Nikolajsen, Mikkel J. Nørgaard, Michael P. Pedersen, Anders G. Petersen, Rasmus Purkhús, Sadaf Qayum, Nicolai C. Rantzau, Kennie L. Rothmann, Pedram Sadeghi, Birgitte M. Severinsen, Emma L. N. Stadshjerg, Merlin von Soosten, Aleksander Søltøft-Jensen, Erling Thyraug, Joakim B. Villumsen, Maria H. Wadsäter, Anna K. L. Åkesson, Thomas J. Sørensen og Bo W. Laursen.*