Vũ Thị Thao, Technical Report – University of Engineering & Technology, December 2020

Màng nổi của 5,10,15-triphenylcorrole

Floating layers of 5,10,15-triphenylcorrole

Vũ Thị Thao

Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt

Đã nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết sự tạo màng nổi Langmuir-Blodgett của 5,10,15-triphenylcorrole H₃[(*ms*-Ph)₃Cor] từ dung dịch dichloromethane (c=1.2x10⁻⁴ mol/l) với tốc độ nén màng v= 2.3 cm²/phút. Kết quả cho thấy khi phủ từ 4.3 đến 92.8% bề mặt nước bằng các phân tử corrole và nén, các màng mỏng cấu trúc nano khác nhau (từ mono-(2D), đến bi- và tetralayer (3D)) mà thành phần tạo nên chúng là các nanoaggregates với sự định hướng của phân tử theo các cách khác nhau *face-on*, *edge-on* đã được hình thành. Điều kiện tồn tại ổn định của các lớp màng và các đặc tính cơ bản các loại màng nổi thu được đã được xác định cụ thể. Trên dữ liệu thực nghiệm và tính toán mô hình các thông số màng đã thiết lập được pasport về quá trình tạo màng nổi đặc trưng riêng cho ligand corrole và đây chính là cơ sở để kiểm soát tính chất màng nổi ở cấp độ phân tử theo yêu cầu trước khi chuyển chúng lên đế rắn để nghiên cứu và ứng dụng vào các lĩnh vực thực tiễn.

Từ khoá: Langmuir-Blodgett, monolayer, air-water interface, self-assembly, corrole

Đặt vấn đề

Phương pháp Langmuir-Blodgett là phương pháp cho phép tạo màng từ đơn lớp đến đa lớp được phát triển bởi Irving Langmuir và trợ lý của ông là Katharina Blodgett vào những năm 1930. Hiện nay, công nghệ này có tên là phương pháp Langmuir-Blodgett, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đặc biệt là sản xuất thiết bị điện tử [1,2,3,4,5].



Hình 1. Đường đẳng nhiệt áp suất bề mặt $\pi(A)$ đặc trưng cho đơn lớp axit stearic [1]

Bản chất của phương pháp là phủ các chất hoạt động bề mặt (amphiphilic) từ vô cơ, hữu cơ (acids, macrocycles, polymers, proteins, phospholipid, enzyme, peptide...) đến các hợp chất lai tạp lên bề mặt chất lỏng (chủ yếu dung môi là nước). Trong pha lỏng, các phân tử chất lưỡng tính này được sắp xếp trên mặt phân cách lỏng và khí. Để tao được các lớp trên bền mặt nước cần nén đẳng nhiệt bằng một hoặc hại thanh barriers. Trong quá trình nén, màng được tạo thành có thể tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau, từ đơn lớp (2D) đến đa lớp (3D), từ dạng giống các phân tử khí, lỏng, đến tinh thể lỏng, tinh thể rắn (xem hình 1). Khi nhìn vào sự phụ thuộc $\pi(A)$, $\pi A(\pi)$ của các đường nén đẳng nhiệt có thể xác định được trạng thái tồn tại (dự đoán cấu trúc, tính chất hoá lý) của màng. Sau khi tạo được màng nổi mong muốn có thể chuyển màng lên các đế (substrate) chất liệu và hình dạng mong muốn. Nếu nhúng đế theo phương vuông góc với mặt phẳng màng (có thể từ trên xuống hoặc từ dưới lên) ta thu được màng mỏng Langmuir-Blodgett (Langmuir-Blodgett films), còn nếu theo phương song song với mặt phẳng màng nổi thì thu được màng Langmuir-Schaefer (Langmuir-Schaefer films) (xem hình 2) [1]. Quá trình chuyển màng đơn phân tử lên để có thể được lặp lại nhiều lần để thu được các lớp đa phân tử khác nhau.



Hình 2. Sơ đồ của các phương pháp lắng đọng đơn lớp Langmuir khác nhau. (A) Lắng đọng dọc (Langmuir-Blodgett) và (B) lắng đọng ngang (Langmuir-Schaefer).

Langmuir-Blodgett là phương pháp cho phép tạo màng nano cấu trúc mong muốn theo cách tiếp cận bottom up, từ cấp độ phân tử. Phương pháp có nhiều ưu điểm so với các phương pháp tạo màng hoá lý khác (sol-gel, quay phủ, phún xạ,...) như công nghệ tạo màng đơn giản, thân thiện môi trường, tiết kiệm năng lượng (không cần nhiệt độ cao, áp suất cao, nhiều chi phí cho vận hành...).

Màng tạo thành nhờ có các tính chất ưu việt như cấu trúc đồng nhất, có thể điều chỉnh hướng và bề dày, mật độ màng (hình thái và cấu trúc màng) theo mong muốn, tính chống nước, chịu lửa, bền hoá học, phát quang, vận chuyển hạt tải...[1,5,6]. Hiện nay các màng thu được bằng công nghệ LB không chỉ giúp các nhà nghiên cứu hiểu được tính chất hoá lý của vật liệu ở cấp độ phân tử mà còn khẳng định được vai trò quan trọng, sự có mặt của chúng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng như làm thiết bị quang điện, thiết bị vi điện tử, cảm biến hoá học, cảm biến sinh học, màng tế bào...[1,2,3,4,5,6].

Một trong những nhóm chất có khả năng tao màng theo phương pháp LB một cách dễ dàng và bền, có nhiều ứng dụng phải kể đến các ligands và phức chất họ corroles. Corroles được biết đến là các chất họ porphyrin có cấu trúc π liên hợp "oligopyrrole". Việc thay đổi các nhóm thế khác nhau trong và ngoài vòng liên hợp tại các vi trí meso-, betahay lai tao corroles với các hợp chất di vòng khác cũng như việc tao phức với phần lớn các nguyên tố trong bảng hệ



Corrole

thống tuần hoàn (xem bảng 1) đã làm cho số lượng các hợp chất ligands và phức chất của corroles vô cùng phong phú, đa dạng. Ngoài ra hợp chất corroles còn có thể tạo thành các cấu trúc siêu phân tử hay dang màng mỏng nano bền vững [7,8,9,10].

	_																
Η		_															He
Li	Be	Be										В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
Κ	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
En	Do	10	Ung	Linn	Linh	Line	Lino	Lino	Linn								

Bảng 1. Bảng hệ thống tuần hoàn phức chất Metallocorroles [9]

Ra Ac Unq Unp Unh Uns Uno Une Unn

Trong thập kỷ qua, số lương các nghiên cứu về tổng hợp, phân tích cấu trúc và tính chất, cũng như các lĩnh vực khác nhau của các hợp chất corroles ngày càng gia tăng. Nguyên nhân thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới về hợp chất này chính nằm ở tính chất ưu việt và khả năng ứng dụng đa dạng và của nó so với các chất tương tự họ porphyrin. Một số tính chất tiêu biểu khi nói đến các hợp chất này phải kể đến hoạt tính xúc tác và cảm quang, đặc điểm quang động lực học, khả năng tạo cấu trúc nano 2-3D, tạo phức kim loại bền ở nhiều hoá trị cao không đặc trung cho kim loại (noninnocent) khi tạo phức thông thường [7,8,9,10] như Fe(IV), Cu(III), Co(IV)...Nhờ có các tính chất có khả năng ứng dụng trên mà chúng có thể dùng làm xúc tác hoặc tham gia vào các phản ứng chuyển hóa năng lượng, pin nhiên liêu, pin mặt trời, các chất cảm quang và điều tri ung thư, làm thuốc trong các lĩnh vực sinh học và y tế...[7,8,9,10,11,12,13]. Đặc biệt là các ligands và phức chất của corroles có khả năng tạo màng mỏng đơn lớp bền vững và đã được ứng dụng trong lĩnh vực điện hoá làm xúc nano [14,15]. Mặt khác theo như công bố [16] các màng mỏng hữu cơ trong đó có corroles đang được các nhà nghiên cứu và phát triển trong những năm gần đây cho các thiết bị quang điện tử hữu cơ, mà LB là một trong những công cụ độc đáo để chế tạo Phim hữu cơ siêu mỏng [17]. Do vậy, việc bước đầu nghiên cứu và tạo màng trên các hợp chất của corroles định hướng cho ứng dụng làm linh kiện là một hướng đi nhiều tiềm năng và đầy hứa hẹn cho các nhà khoa học trẻ Việt Nam. Để có thể tạo màng mỏng (solid film) mong muốn theo công nghệ LB cần kiểm soát được cấu trúc và chất lượng màng mỏng nổi ngay từ khi chúng hình thành trên bề mặt phân cách nước-không khí. Tuy nhiên cho đến nay chưa có nghiên cứu định lượng nào về điều kiện hình thành, tồn tại và các đặc điểm của màng nổi H₃(*ms*-Ph)₃Cor và đây cũng chính là mục tiêu của chúng tôi khi thực hiện các nghiên cứu này.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tạo màng nổi đơn lớp cấu trúc nano (floating monolayers) và màng mỏng (solid films) Langmuir-Schaefer

Để tạo màng nổi H₃[(ms-Ph)₃Cor] ta dùng xilanh 1, 10, 20 và 100 µl (Hamilton, Thuỵ Điển) mang dung dịch corrole $1.2.10^{-4}$ mol/l trong CH₂Cl₂ lên bề mặt nước ở nhiệt độ 20 ± 1 ° C. Sau 15 phút bắt đầu nén các lớp với tốc độ 2,3 cm²/phút. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị tạo màng NT (MDT) (Zelenograd) (sơ đồ cấu tạo của máy tại Hình 3) Áp suất bề mặt được đo bằng cách sử dụng cân Wilhelmy với độ chính xác 0,02 mN/m.



Hình 3. Sơ đồ cấu tạo cơ bản của thiết bị tạo màng Langmuir - Blodgett.

1 – bể tạo màng; 2 - khung giảm xóc; 3 - vỏ bảo vệ trong suốt; 4 - cơ cấu nâng và hạ đế, 5; 6 - Cân điện Wilhelmy; 7 - mạch điều khiển động cơ; 8 - động cơ truyền chuyển động cho thanh chắn 9.

Phương pháp phân tích định lượng các đường nén đẳng nhiệt trong quá trình tạo màng nổi

Coi màng nổi như lớp khí 2D mà trong đó thành phần của lớp khí không phải là các phân tử riêng lẻ mà mà quần thể aggregates của chúng A_{aggr} và áp dụng phương trình nén đẳng nhiệt Volmer bằng cách cho thêm hệ số tính đến sự tương tác giữa các phân tử trong aggregate ta có phương trình trạng thái.

$$\pi(A_{total} - N_{aggr} \cdot A_{aggr}) = N_{aggr} kT \tag{1}$$

Trong đó A_{total} -tổng diện tích mặt nước; N_{aggr} -số aggregates trong một aggregate, A_{agg} – diện tích của aggregate



Hình 4. a) Đường đẳng nhiệt $\pi A - \pi$ của 5,10,15-triphenylcorrole. b) Sơ đồ minh hoạ một phần của lớp màng nổi M-monolayer.

Sau khi chia cả hai vế của phương trình cho N (số phân tử trong một lớp) và tính đến $A=A_{total}/N$ là số diện tích chiếm bởi một phân tử trong lớp, $n=N/N_{aggr}$ là số aggregates trong một lớp, $A_{mol}=A_{aggr}/n$ – diện tích chiếm bởi 1 mol aggregate ta được phương trình trạng thái cho màng nổi đơn lớp trong hệ đồng pha:

$$\pi \cdot (A - A_{mol}) = n^{-1} kT \tag{2.7}$$

Các đoạn đường thẳng trong sự phụ thuộc đẳng nhiệt $\pi A - \pi$ tương ứng với các trạng thái một pha của màng nổi đơn lớp, tag của góc nghiêng chính bằng A_{mol} (hình 4) và từ giao điểm β của đoạn thẳng với trục πA cho phép xác định đại lượng n (β =kT/n).

Theo mô hình sử dụng, M-aggregate có hình tròn với diện tích Saggr=Amol.n (nm²) (2) и bán kính $D_{aggr} = \sqrt{4S_{aggr/\pi}}$ (nm) (3). Khả năng nén của một lớp ở trạng thái ổn định được xác định là: B= $\frac{A_i - A_f}{(\pi_f - \pi_i) \cdot A_i}$ (m/N) (4), trong đó π_i μ π_f -tương ứng là áp suất nén tại điểm đầu và cuối của trạng thái ổn định của màng đơn lớp, $A_i \bowtie A_f$ – hoành độ điểm đầu và cuối của đường đẳng nhiệt π -A. Khoảng cách trung bình giữa các aggregates có thể tính theo công thức: $d_i = \sqrt{\frac{4A_i \cdot n}{\pi}} \sqrt{\frac{4A_{mol} \cdot n}{\pi}}$ (nm) (5). Khoảng cách trung bình giữa các phân tử phân bố dọc theo mặt nước theo face-on trong Mface-aggregate bằng $r = \sqrt{\frac{4A_{mol}}{\pi}} - \sqrt{\frac{4A_{proj}}{\pi}}$ (nm) (6). Độ che phủ mặt nước tại điểm đầu của trạng thái ổn định màng được xác định theo công thức $c_{i-face} = A_{proj-face}/A_i \cdot 100\% \cdot (7)$ và theo hướng edge-on $c_{i-edge} = A_{proj-edge}/A_i \cdot 100\%$ (8), trong đó $A_{proj-face}$ và $A_{proj-edge}$ – diện tích hình chiếu của phân tử theo các mặt *face-on* và *edge-on*. Trong giới hạn của đoạn thẳng phụ thuộc $\pi A - \pi$, góc nghiêng của các phân tử (có hình dạng dị hướng) trong đóng gói pack-edge (không có nước) được xác định theo công thức $\psi = \arcsin(A_{pack-edge}/A_{mol})$ (9), trong đó $A_{pack-edge}$ diện tích của một phân tử trong đóng gói chặt theo mặt edge của phân tử. Tỉ lệ phần trăm của nước trong M-aggr (trên một phân tử chất) và giữa các aggregates tại điểm đầu của trạng thái ốn định được tính theo công thức tương ứng là $w_{in-M}=A_{mol}-A_{proj}$ (10) và *winter M-i*=A_i-A_{mol} (11). Các giá trị lớn nhất của sai số trong việc xác định các đại lượng đặc trưng của màng nổi đơn lớp là: A_{mol} và $\Delta \pi - 3\%$, c_{face} và $\psi - 5\%$, D và $w_{inter-M-i} - 7\%$, B, ci-face, cf-face, ci-edge, cf-edge, n, Win-M và di-10%.

Đế xác định tỉ lệ che phủ màng trên mặt nước tại thời điểm bắt đầu nén màng và phân tích dữ liệu thực nghiệm sử dụng mô hình phân tử và mô hình đóng gói (HyperChem). Kết quả tính toán mô hình (hình 4 và 5) thu được như sau:

 $A_{proj(face)}=1.6 \text{ nm}^2, A_{proj-I(edge)}=0.8 \text{ nm}^2, A_{proj-II(edge)}=1.0 \text{ nm}^2; A_{mod(face)}=3.2 \text{ nm}^2 \text{ và}$ $A_{mod-I(edge)}=1.1 \text{ nm}^2, A_{mod-II(edge)}=1.4 \text{ nm}^2$ (hình 5). Diện tích của một phân tử trong đóng gói chặt theo mặt cắt face, edge tương ứng là $A_{pack(face)}=1.9 \text{ nm}^2$ và $A_{pack(edge-I)}=1.0 \text{ nm}^2$, $A_{pac(edge-II)}=1.2 \text{ nm}^2$ (hình 6).



Hình 4. Cấu tạo phân tử (a) và mô hình phân tử $H_3[(ms-Ph)_3Cor]$ (b). A_{mod} – diện tích hình chữ nhật chứa phân tử.



Hình 5. Sơ đồ đóng gói theo «*face-on*» và «*edge-on*» của H₃[(*ms*-Ph)₃Cor] $A_{pak(face)}=1.9 \text{ nm}^2$ (a=1.5nm; b=1.5 nm; $\alpha=59.7^{\circ}$)(I), $A_{pak(edge-I)}=1.0 \text{ nm}^2$ (a=1.6 nm; b=0.6 nm; $\alpha=85.5^{\circ}$)(II); $A_{pak(edge-II)}=1.2 \text{ nm}^2$ (a=0.6 nm; b=2.0 nm; $\alpha=107.5^{\circ}$)(III).

Kết quả và thảo luận

Các lớp màng nổi của H₃(*ms*-Ph)₃Cor được hình thành từ dung dịch trong CH₂Cl₂ (C = 1,2 × 10⁻⁴ mol/l) với tốc độ nén v = 2,3 cm²/phút. Bằng phương pháp phân tích định lượng các đường đẳng nhiệt π -A (Hình 6 a) và π A- π (Hình 6 b) cho thấy, trong khoảng nghiên cứu độ phủ màng ban đầu c_{face} từ 4 đến 93% trên bề mặt nước hình thành các màng từ mono, đến bi và tetralayers theo các hướng từ *face-on* đến *edge-on*. Kết quả phân tích từ các đường đẳng nhiệt cho phép xác định các đặc điểm cơ bản của màng nổi H₃(*ms*-Ph)₃Cor (bảng 1.).



Hình 6. Đường đẳng nhiệt π-A (a) và πA-π (b) của H₃[(*ms*-Ph)₃Cor] thu được ở v = 2,3 cm²min⁻¹ và các mức độ phủ bề mặt ban đầu khác nhau c_{face} = 10,9% (1), 17,5% (2), 27,2% (3), 37,1% (4), 61,9% (5), 92,8% (6), C = $1,2 \times 10^{-4}$ mol/l (CH₂Cl₂).

Bảng 1. Các đặc điểm cơ bản của các lớp màng nổi $H_3[(ms-Ph)_3Cor]$ thu được ở các mức độ phủ bề mặt ban đầu khác nhau.

c _{face} (c _{edge)} (%)	Trạng thái màng	c_{i-face} c_{f-face} $(\Delta c_{j-}$ $face$ $(\%)$	c _{i-aggr} (%)	$(\Delta \pi)$ $\pi_{i} - \pi_{f}$ (mN/m)	A _{mol} (nm ²)	n	D _{aggr} (S _{aggr}) (HM) (nm ²)	Ψ _{min} -Ψ _{max} (°)	r (nm)	W _{in-} M [/] A _m ol (%)	w _{inter-M-} (nm ²⁾	d _i (nm)	B (m/N)
H ₃ [(<i>ms</i> -Ph) ₃ Cor], C= $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l (tốc độ nén màng v= 2.3 cm^2 /phút)													
4.3 (2.7)	Mana	17-22 (5)	68	0.1-0.4	6.39	14	10.8 (92)	0	1.4	75	2.96	2.3	680
7.6 (4.8)	layers Man	29-35 (6)	74	0.1-0.4	4.13	24	11.2 (98)	0	0.9	61	1.47	1.8	600
10.9 (6.8)	. Ivijace	47-59 (12)	69	0.1-0.6	2.33	40	11.0 (94)	0	0.3	31	1.07	2.3	410
17.5 (10.9)	Mono	80-109 (29)	73	0.1-2.2	1.46	20	6.1 (29)	55*- 90	-	18 ^Δ	0.54	1.1	130
20.7 (13.0)		86-114 (28)	77	0.1-2.2	1.42	40	8.6 (57)	58*- 90	-	15^	0.43	1.2	120
24.0 (15.0)	Medge-II	91-117 (26)	78	0.1-2.2	1.35	53	9.6 (72)	62*- 90	-	12^	0.39	1.3	110
27.2 (17.0)		97-123 (26)	79	0.1-2.2	1.31	69	10.7 (90)	66*- 90	-	8	0.34	1.3	100
37.1 (23.2)	bilayers M _{bi}	123- 147 (24)	83	0.1-2.1	1.08	101	8.3 (54)	-	-	-	0.2	0.8	80
43.3 (27.1)		122- 144 (22)	84	0.1-1.9	1.10	106	8.7 (59)	-	-	-	0.2	0.8	90
49.5 (30.9)		133- 168 (35)	82	0.1-2.2	0.98	109	8.3 (54)	-	-	-	0.2	0.9	100

61.9 (38.7)		145- 174 (29)	84	0.0-1.9	0.92	119	8.3 (55)	-	-	-	0.2	0.8	90
92.8 (58.0)	tetralayers M _{tetra}	229- 267 (38)	81	0.0-2.2	0.57	202	6.1 (29)	-	-	-	0.1	0.7	70

Phân tích đồ thị phụ thuộc các đặc điểm của màng nổi ở trạng thái ổn định vào tỉ lệ phủ màng ban đầu c_{face} (%) ta thu được các phương trình sau:

Đối với monolayers M_{face}:

$$A_{mol} = -0.59 \cdot c_{face} + 8.79 \tag{12}$$

$$n=-2+4 \cdot c_{face} \tag{13}$$

$$W_{in-M}/A_{mol} = 110.1 - 7.2 \cdot c_{face}$$
 (14)

$$\mathbf{c}_{i\text{-face}} = -2.8 + 4.5 \cdot \mathbf{c}_{face} \tag{15}$$

$$\mathbf{c}_{f\text{-}face} = -4.8 + 6.1 \cdot \mathbf{c}_{face} \tag{16}$$

$$r=2.2-0.2 \cdot c_{face}$$
 (17)

$$D_{aggr} = \text{const} (11 \text{ nm}) \tag{18}$$

$$\mathbf{c}_{i\text{-}aggr} = \text{const} (75\%) \tag{19}$$

Đối với monolayers Medge:

$$A_{mol} = -0.016 \cdot c_{face} + 1.74 \tag{20}$$

$$n = -62 + 5 \cdot c_{face} \tag{21}$$

$$\mathbf{D}_{aggr} = -2.3 + 0.5 \cdot \mathbf{c}_{face} \tag{22}$$

$$W_{in-M}/A_{mol}=36.8-1.0 \cdot c_{face}$$

$$\tag{23}$$

$$W_{inter M-i} = 0.84 - 0.02 \cdot c_{face}$$
 (24)

$$c_{i-edge}=30.7+1.1 \cdot c_{face} \tag{25}$$

$$c_{f\text{-}edge} = 52.4 + 0.9 \cdot c_{face} \tag{26}$$

$$B=184.0-3.1 \cdot c_{face}$$
(27)

$$\psi_{min} = 34.89 + 1.14 \cdot c_{face} \tag{28}$$

$$c_{i-aggr} = \text{const} (75\%)$$
⁽²⁹⁾

Đối với M_{bi} 3D-layers:

$$A_{mol} = -0.01 \cdot c_{face} + 1.37 \tag{30}$$

- n = const (109) (31)
- B = const (90 m/N)(32)
- $D_{aggr} = \text{const} (8.4 \text{ nm}) \tag{33}$

$$c_{i\text{-}aggr} = \text{const} (75\%) \tag{34}$$

$$W_{inter M-i=const} (0.2 \text{ nm})$$

$$(35)$$





Hình 7. Sự phụ thuộc của diện tích mỗi phân tử H₃(*ms*-Ph)₃Cor trong tập hợp M-aggregate (Amol, a), số lượng aggregates (n, b), đường kính của M-aggregates (D_{aggr}, c), hàm lượng nước trong M-aggregates (w_{in-M}/A_{mol}, d) và giữa các aggregates (w_{in-M-i}, e), mức độ bao phủ bề mặt của M-aggregates (c_{i-aggr}, f) theo mức độ phủ bề mặt ban đầu. Đối với d, f - tại điểm ban đầu của trạng thái ổn định.

Từ sự phụ thuộc thu được từ thực nghiệm (hình 7) và tính toán theo mô hình (12-35) cho phép xác định các hằng số đặc trưng màng nổi của chất nghiên cứu. Các hằng số này không phụ thuộc vào điều kiện tạo màng, ví dụ như số aggregates cực đại, hàm lượng nước cực tiểu bên trong aggregate và giữa các aggregates.... Từ kết quả thu được có thể xây dựng pasport của màng nổi $H_3(ms-Ph)_3Cor - những thông số kỹ thuật của$ quá trình tạo màng và các đặc điểm của màng ở trạng thái ổn định (bảng 2)

Bảng 2. Pasport của màng nổi $H_3(ms-Ph)_3Cor - những thông số kỹ thuật của quá trình tạo màng và các đặc điểm của màng ở trạng thái ổn định$

Dạng nanoaggregate	Định hướng của phân tử trong M- aggregate	Điều kiện tạo màng, c _{face} (%) (từ mô hình)	Sự phụ thuộc các tính chất của màng vào c _{face} (mô hình)	Các hằng số (từ mô hình)				
$H_3(ms-Ph)_3Cor, C = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; v=2.3 \text{ cm}^2/\text{phút}; t = 20\pm 1^{\circ}C$								
2D, <i>M_{face-aqua}</i> (hai chiều)	face-on (dọc theo mặt nước)	c _{face} ≤11.7	$n=-2+4 \cdot c_{face}$ $w_{in-M}/A_{mol}=110.1-7.2 \cdot c_{face}$ $c_{i-face}=-2.8+4.5 \cdot c_{face}$ $c_{f-face}=-4.8+6.1 \cdot c_{face}$	$n^{max}=45$ $D_{aggr}^{const}=11 \text{ nm}$ $w_{in-M}/A_{mol}^{min}=26\%$				

			$r=2.2-0.2 \cdot c_{face}$ D _{aggr} =const (11 nm) c _{i-aggr} =const (75%)	$c_{i-aggr}^{const} = 75\%$ $(c_{i-face})^{max} = 50\%$ $(c_{f-face})^{max} = 66\%$
2D, <i>M_{edge-aqua}</i> (hai chiều)	edge-on (nằm nghiêng theo mặt nước)	12.5≤c _{face} ≤33.8	$\begin{array}{l} n=-62+5 \cdot c_{face} \\ D_{aggr}=-2.3+0.5 \cdot c_{face} \\ w_{in-M}/A_{mol}=36.8-1.0 \cdot c_{face} \\ w_{inter M-i}=0.8402 \cdot c_{face} \\ c_{i-edge}=30.7+1.1 \cdot c_{face} \\ c_{f-edge}=52.4+0.9 \cdot c_{face} \\ B=184.0-3.1 \cdot c_{face} \\ \psi_{min}=34.89+1.14 \cdot c_{face} \\ c_{i-aggr}=const (75\%) \end{array}$	$n^{max}=107$ $(D_{aggr})^{max}=14.3 \text{ nm}$ $(w_{in-M}/A_{mol})^{min}=3\%;$ $(w_{inter-M-i})^{min}=0.16 \text{ nm};$ $c_{i-aggr}^{const}=75\%$ $(c_{i-edge})^{max}=68\%$ $(c_{f-edge})^{max}=79\%$ $B^{min}=80 \text{ mN/m}$ $(\psi_{min})^{max}=73^{0}$
3D, bilayers (ba chiều)	edge-on (nằm nghiêng theo mặt nước)	35.8≤c _{face} ≤76.9	n=const (109) B=const (90 m/N) c_{i-aggr} =const (75%) $W_{inter M-i}$ = const (0.2 nm)	n ^{const} =109 B ^{const} =90 m/N $c_{i-aggr}^{const}=75\%$ $(W_{inter M-i})^{const}=0.2 \text{ nm}$
3D, tetralayers (ba chiều)	edge-on (nằm nghiêng theo mặt nước)	c _{<i>face</i>} ≥81.7	-	-

Như vậy từ thực nghiệm và tính toán mô hình đã xác định được các phân tử 5,10,15-triphenylcorrole (H₃(*ms*-Ph)₃Cor) có thể tạo màng mổi khác nhau: mono, bi, tetralayers. Điều kiện hình thành màng, khoảng tồn tại màng ổn định và các đặc điểm của chúng cũng được xác định. Tại điều kiện nghiên cứu (C = 1,2 x 10⁻⁴ mol/l trong dichloromethane và tốc độ nén màng v = 2,3 cm²/phút), triphenylcorrole tạo thành các đơn lớp ở cả hai dạng nằm của phân tử trên mặt nước theo face-on và edge-on với khoảng rộng tỉ lệ bao phủ bề mặt nước ban đầu $4 \le c_{face} \le 33,8\%$. Khi tăng c_{face} lên 76,9%, màng đơn lớp (bilayers) hình thành và và với c_{face} $\ge 81,7\%$, màng tetralayers được hình thành. Một số đặc điểm nổi bật của màng nổi H₃(*ms*-Ph)₃Cor phải kể đến là với cả màng 2D và 3D khi màng phủ 75% bề mặt bể bắt đầu xuất hiện điểm ổn định

của màng và khoảng tồn tại ổn định này là khá rộng, đặc biệt là màng bilayers. Kích thước của aggregate, số phân tử trong aggregate và khoảng cách giữa các aggregate trong lớp màng không phụ thuộc vào thể tích dung dịch phủ mặt nước (tức c_{face}). Từ kết quả thu được đã xây dựng được mô hình và pasport cho màng nổi H₃(*ms*-Ph)₃Cor.

Kết luận

Lần đầu tiên nhóm nghiên cứu đã tổng hợp màng nổi từ các phân tử mesotriphenylcorrole trên bề mặt phân cách nước-không khí với cấu trúc khác nhau: từ đơn lớp (2D M_{face} và M_{edge}) đến màng đa lớp (3D). Bằng phương pháp phân tích địch lượng sự phụ thuộc đẳng nhiệt $\pi(A)$ và $\pi A(\pi)$ đã xác định được các thông số của các nano aggregates như kích thước aggregate, số phân tử trong một aggregate, khoảng cách giữa các aggregates, tỉ lệ nước chứa trong mỗi aggregate và giữa các aggregates, khả năng chịu nén, khoảng tồn tại màng theo áp suất nén và nồng độ phủ bề mặt bể...Từ đó xây dựng được mô hình và pasport cho màng nổi của ligand corroles trên bề mặt phân cách. Dựa vào pasport thu được ta có thể xác định được điều kiện tạo màng theo mong muốn trước khi chuyển lên đế để nghiên cứu và ứng dụng trong những lĩnh vực khác nhau.

Tài liệu tham khảo

- R.F. de Oliveira, A. de Barros, M. Ferreira, Nanostructured Films: Langmuir– Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques, Chapter 4: Nanostructured Films, 105-123.
- 2. S.A. Hussain, D. Bhattacharjee. Langmuir Blodgett films and molecular electronics, *Modern Phys. Letts. B.*, 23, 3437, 2009.
- Syed Arshad Hussain, Bapi Dey, D. Bhattacharjee, N. Mehta. Unique supramolecular assembly through Langmuir Blodgett (LB) technique. *Heliyon* 4, e01038, 2018.
- K. Ariga, Y. Yamamuchi, T. Mori, J.P. Hill. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mater.*, 25, 6477, 2013.
- 5. S. Acharya, J.P. Hill, K. Ariga. Soft Langmuir–Blodgett technique for hard nanomaterials, *Adv. Mater.*, 21, 959, 2009.
- 6. A. Kausar, Survey on Langmuir–Blodgett Films of Polymer and Polymeric Composite, J. Polymer-Plastics Tech. & Eng., 56(9), 932-945, 2017.

- DB Berezin, DR Karimov, AV Kustov Corroles and Their Derivatives: Synthesis, Properties, Prospects for Practical Application, *LENAND*, Moscow, 2018.
- J.H. Palmer, Transition Metal Corrole. In: Molecular electronic structure of transition metal complexes I, Ed. by D.M.P. Mingos, P. Day, J.P. Dahl, *Springer Berlin Heidelberg*. - 2012, V. 142. - P. 49-90.
- Ch. Erben, S. Will, K.M. Kadish, Metallocorroles: molecular structure, spectroscopy and electronic states. In: The porphyrin handbook. - Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. - *Academic Press.* - New York. - 2000. - V. 2. - P. 235-300.
- 10. I. Aviv-Harel, Z. Gros Coordination chemistry of corroles with focus on main group elements, *Coord. Chem. Reviews*, 255, 717-736, 2011.
- S. Nardis, F. Mandoj, M. Stefanelli, R. Paoless. Metal complexes of corrole, Coord. Chem. Reviews, 388, 360-405, 2019.
- 12. Aviv I., Gross Z. Corrole-based applications, Chem. Commun, 2007, 1987-1999.
- P. Salvatori, A. Amat, M. Pastore, G. Vitillaro, K. Sudhakar, Li. Giribabu, Y. Soujanya, F. D. Angelis, Corrole dyes for dye-sensitized solar cells: The crucial role of the dye/semiconductor energy level alignment, *Com and Theor. Chem.*, 1030, 59-66, 2014.
- Thao T. Vu, Nadezhda V. Kharitonova, Larissa A. Maiorova, Olga A. Gromova, Ivan Yu. Torshin, and Oskar I. Koifman, Compression Speed as a Parameter Changing the Dimensionality of Corrole Nanostructures in Layers at the Air-Water Interface // Macroheterocycles. 11 (3), 286-292, 2018.
- 15. Nadezhda M. Berzina, Thao T. Vu, Nadezhda V. Kharitonova, Larisa A. Maiorova, Oskar I. Koifman, and Sergei V. Zyablov, An Influence of Copper Cation in the Complex on Structure of the Nanostructured Layers, Spectral and Electrocatalytic Characteristics of Langmuir-Schaeffer Films of Triphenylcorrole // Macroheterocycles. 12(3), 282-291, 2019.
- Nguyen Nang Dinh*, Tran Si Trong Khanh, Lam Minh Long, Nguyen Duc Cuong*, Nguyen Phuong Hoai Nam, Nanomaterials for Organic Optoelectronic Devices: Organic Light-Emitting Diodes, *Organics Solar Cells and Organic Gas Sensors*, Mater. Trans. 61(8), 3-11, 2020.
- 17. S.A. Hussain, S Deb, D. Bhattacharjee, Langmuir-Blodgett technique a unique tool for fabrication of Ultrathin Organic Films, *J. Sc. Dev. Env. Res.*, 4, 1-8, 2005.