

На правах рукописи

Галлямов Марат Олегович

**СКАНИРУЮЩАЯ СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОДЛОЖКЕ**

Специальность 02.00.06 — «Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва — 2009 г.

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, академик РАН
Бучаченко Анатолий Леонидович
- доктор физико-математических наук
Кудрявцев Ярослав Викторович
- доктор физико-математических наук,
профессор **Лезов Андрей Владимирович**

Ведущая организация:

- Институт синтетических полимерных материалов имени
Н. С. Ениколопова РАН

Защита состоится 16 сентября 2009 г. в _____ часов на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.01 в Московском Государственном Университете им. М. В. Ломоносова по адресу:
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан « _____ » июня 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

Т. В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сканирующая силовая микроскопия (ССМ, также часто называемая атомно-силовой микроскопией) в последние годы привлекла широкий интерес исследователей, работающих в самых различных областях науки. Это проявилось во взрывном росте числа научных публикаций (до уровня десятков тысяч статей), авторы которых используют данный метод анализа поверхности. Такие бесспорные преимущества метода, как сочетание нанометрового пространственного разрешения, неразрушающего характера анализа и возможности исследования диэлектрических материалов, оказались особенно востребованы при изучении наноразмерных объектов «мягкой материи» (soft matter): полимерных / органических структур, адсорбированных на поверхность твердой подложки. Тем не менее, проведенный в работе критический анализ показал, что во многих случаях применение ССМ не приводит к получению какой-либо новой и достоверной информации об исследуемом объекте, не доступной из анализа иными методами. Более того, в большинстве работ изображения ССМ играют второстепенную и иллюстративную роль.

На основании обзора литературных данных, а также собственного экспериментального опыта, автор вынужден признать, что метод ССМ, в целом, характеризуется меньшей универсальностью, чем методы электронной микроскопии, зачастую уступая им как в информативности, так и, при исследовании некоторых классов объектов, в пространственном разрешении. Поэтому, актуальным является вопрос: когда и применительно к исследованию каких систем «мягкой материи» использование именно ССМ может быть признано наиболее рекомендованным, а когда, напротив, целесообразнее предпочесть иные методы анализа. Проведенный анализ показал, что существует определенная ниша приложений, в рамках которой преимущества ССМ перед методами электронной микроскопии бесспорны и сохраняются на многие годы. В частности, как показали результаты работы, достоинства ССМ особенно выражены при наблюдении *in situ* с нанометровым пространственным разрешением процессов трансформации объектов на поверхности, стимулированных вариацией внешних условий (например, состава паровой фазы, окружающей образец).

Вторым актуальным аспектом работы является стремление автора уйти от иллюстративного характера результатов ССМ, с тем, чтобы привнести универсальные количественные характеристики, описывающие морфологию визуализированных наноразмерных объектов. Рассмотрены проблемы достоверности измеряемых значений, характеризующих размеры поверхностных структур, с учетом известных искажающих эффектов (артефактов) ССМ. Для частного типа объектов исследования ССМ — одиночных адсорбированных макромолекул на подложке — развит метод количественного описания их конформации,

что позволяет ставить в соответствие полученным изображениям макромолекул конкретные числовые значения характеристического параметра (с погрешностями), которые можно в дальнейшем сопоставлять в сравнительном анализе. Данный подход позволяет перейти от «визуальности» или «иллюстративности» результатов исследования ССМ к строгим математическим процедурам анализа, допускающим не только формулирование количественно обоснованных заключений, но и оценку степени их достоверности.

Иным актуальным аспектом работы является методично продемонстрированная возможность управлять конформацией отдельных макромолекул на твердой подложке вариацией паровой атмосферы вокруг образца. Проведенные систематические наблюдения индуцированных конформационных переходов на уровне отдельных макромолекул позволили сформулировать заключение о движущих силах процессов контролируемого растекания полимерных структур по подложке. Подобные явления были, в свое время, сравнительно хорошо изучены экспериментально и теоретически для макроскопических пленок на подложке. Однако, переход к ультратонким полимерным пленкам и, тем более, одиночным макромолекулам привносит совершенно новую специфику и, поэтому, требует методичного комплексного исследования, что актуально в связи с выраженной тенденцией к миниатюризации приборов и устройств, к использованию все более тонких полимерных покрытий и функциональных модифицирующих пленок, в том числе самоорганизованных. При этом особенно важна возможность прямого наблюдения с помощью ССМ процессов растекания по подложке (или, наоборот, обратного процесса потери смачиваемости подложки) ультратонких полимерных пленок с визуализацией одиночных макромолекул, как это продемонстрировано, в том числе, в настоящей работе. Проведенный комплекс исследований создает плацдарм для дальнейшего развития данного подхода применительно к исследованию взаимодействия макромолекул и подложки, в том числе, с целью разработки восприимчивых макромолекулярных систем, включая вопросы стимулированных конформационных переходов и направленного индуцированного смещения макромолекул, в частности, в рамках реализации концепции «молекулярных движителей».

Наконец, несомненно актуальным является развитый метод нанесения на твердые поверхности ультратонких полимерных пленок, супрамолекулярных структур и одиночных макромолекул из растворов в сверхкритической двуокиси углерода (СК CO_2). С одной стороны, СК CO_2 является растворителем для многих низкомолекулярных органических веществ и некоторых полимеров. С другой стороны, используя СК растворители, можно исключить реорганизуящие эффекты, связанных с градиентами поверхностного натяжения, капиллярными силами, перемещениями трехфазной границы при высыхании растворителя (действие этих эффектов является типичным осложняющим фактором

при использовании стандартных жидких растворителей), что позволяет достигать высокой однородности нанесения полимерных структур на подложку.

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы состояла в развитии методологии ССМ и проведении исследований наноразмерных полимерных структур, адсорбированных на поверхность подложки. При этом, особое внимание было уделено исследовательским проблемам такой направленности, в которых ССМ может играть не традиционно второстепенную, иллюстративную роль, а служить самостоятельным и самодостаточным инструментом исследования, позволяющим получать принципиально новую информацию, которую затруднительно или вообще невозможно, на данном этапе развития методологии эксперимента, получить с применением иных исследовательских методик. С учетом указанной цели работы были поставлены следующие задачи:

- Обозначить место ССМ в ряду родственных микроскопических методов анализа, в первую очередь — в сопоставлении с методами электронной микроскопии, чье развитие в последние годы было отмечено существенным прогрессом. На основании сравнительного анализа литературных данных, а также в сопоставлении с некоторыми оригинальными результатами автора, очертить круг исследовательских проблем, в наибольшей степени выигрышных для решения именно с помощью ССМ.
- Развить методологию достоверного количественного анализа морфологии наноразмерных структур на подложке с учетом известных искажающих эффектов ССМ. В частности, применительно к макромолекулярным объектам, разработать математически корректную процедуру количественного конформационного анализа, определить характерные параметры, которые могут быть получены из подобного анализа, и оценить степень их достоверности с учетом возможных погрешностей, специфичных для метода ССМ.
- Разработать методологию наблюдений трансформаций полимерных структур на подложке в режиме реального времени на уровне индивидуальных макромолекул с помощью ССМ. С этой целью реализовать способ прямого управления направленностью изменений за счет вариации состава паровой атмосферы вокруг образца — тем самым, используя одно из принципиальных преимуществ ССМ в сравнении с методами электронной микроскопии, состоящее в отсутствии жестких ограничений, налагаемых на среду проведения исследований.
- Объяснить закономерности наблюдаемых индуцированных трансформаций индивидуальных макромолекул на подложке в парах различных растворителей. При этом, в том числе, применить разработанную методоло-

гию количественного конформационного анализа и предложить интерпретацию получаемых значений определяемых параметров.

- Отработать процедуру нанесения наноразмерных полимерных структур на подложку из растворов в СК CO_2 , используя ССМ в качестве инструмента контроля их морфологии. Выявить основные достоинства, а также возможные методологические сложности данного способа нанесения объектов на подложку. Исследовать ряд типичных объектов и сопоставить результаты исследования со стандартными методами приготовления образцов осаждением из жидких растворителей. Количественно охарактеризовать морфологию осаждаемых из СК CO_2 структур.

Научная новизна. Новым, ранее малоизученным в экспериментальных работах эффектом, является продемонстрированное влияние *поверхностного натяжения*, а также *линейного натяжения*, на морфологию адсорбированных наноразмерных полимерных структур на подложке, включая индивидуальные макромолекулы. Полученный комплекс результатов показал, что именно баланс поверхностных натяжений определяет наблюдаемый в ССМ итог конкуренции в растекании по поверхности амфифильных макромолекул и жидкой пленки, соадсорбированной из паровой фазы. Данная гипотеза нашла полное подтверждение в систематических исследованиях направленности индуцируемых парами трансформаций при использовании различных по своим свойствам совместно адсорбированных (макро)молекул, разных подложек и паров. Влияние линейного натяжения проявлялось в ограничении периметра изолированных макромолекулярных островков при растекании (причем оно нивелировалось с ростом поверхностной плотности и степени перекрытия макромолекул), в снижении степени развитости периметра глобул, в контроле роста и стабилизации размера островковых структур из дендримеров при нанесении из растворов СК CO_2 . Новыми подходами являются развитие и реализованные концепции проведения ССМ экспериментов с наноразмерными полимерными объектами на подложке в атмосфере паров разных растворителей, в сочетании с количественным конформационным анализом индивидуальных макромолекул, а также нанесения полимерных структур на подложку из растворов в СК CO_2 для последующего исследования методами микроскопии.

Практическая ценность работы. Разработанные экспериментальные методики проведения ССМ экспериментов в контролируемой атмосфере паров и развитый метод количественного конформационного анализа статистики макромолекул, могут найти широкое применение в исследовательской лабораторной практике при изучении полимерных структур на подложке. Представленные в работе способы управления конформацией макромолекул путем экспозиции в парах существенно расширяют методологию эксперимента ССМ, об-

легкая задачи идентификации полимерных объектов и верификации заключений, сделанных по результатам наблюдений. Например, если макромолекулы адсорбированы на подложку из раствора в компактизованном состоянии, однозначное отождествление визуализируемых структур с компонентами раствора может быть затруднено. Однако, если такие адсорбированные макромолекулы удается перевести в расплавленное состояние путем экспозиции в парах адекватно подобранного растворителя, становится возможным провести измерения контурных длин, полидисперсности и сопоставить эти характеристики с результатами независимого анализа молекулярно-массового распределения. В таком случае, достоверность идентификации визуализированных объектов резко повышается. Разработанный способ нанесения высокооднородных тонкопленочных покрытий из среды СК CO_2 может быть востребован в прикладных задачах функциональной модификации поверхностей материалов, особенно, шероховатой и пористой структуры. Перспективным представляется обеспечиваемое сочетание глубокой модификации всей доступной поверхности подобных материалов с сохранением (ввиду нанометровой толщины наносимых покрытий) их морфологических особенностей, и, как следствие, таких характеристик, как свободный объем, газопроницаемость, иные транспортные свойства.

Методы исследований, достоверность и обоснованность результатов.

Основным методом исследования настоящей экспериментальной работы является ССМ, причем использованы микроскопы трех различных моделей, наиболее подходящие для решения тех или иных конкретных задач. Для проведения адсорбции из жидких растворителей применялся характеризующийся высокой воспроизводимостью метод нанесения на вращающуюся подложку. В ходе исследований исключительное внимание уделено чистоте растворов, используемых для нанесения полимерных объектов на подложку. Помимо визуализации исследуемых структур, нанесенных из растворов, как из жидких растворителей (Главы 2, 3), так и из СК CO_2 (Глава 4), с помощью ССМ всегда проводилось контрольное тестирование чистоты используемого растворителя. При необходимости, были реализованы процедуры очистки и фракционирования раствора полимерного материала, а также очистки системы нанесения из СК CO_2 . Обоснованность выводов и заключений подтверждается, в том числе, согласованностью результатов, полученных при использовании различных подложек (слода, пирографит, кремний, титанат стронция), а также, при решении задачи управления конформацией макромолекул, — широкого спектра паров жидкостей с различающимися свойствами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены автором лично на следующих *международных конференциях*:

девятом международном симпозиуме по сверхкритическим флюидам «New trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing» (г. Аркашон, Франция, май 2009, организатор: Международное общество содействия развитию сверхкритических флюидов);

Европейском полимерном конгрессе «European Polymer Congress 2005» (г. Москва, июнь – июль 2005, организаторы: Европейская полимерная федерация, Российская академия наук, Российский фонд фундаментальных исследований, Московский государственный университет);

конференции по микроскопии Microscopy Conference 2005 «6 Dreiländertagung» (п. Давос, Швейцария, август – сентябрь 2005, организаторы: Австрийское общество электронной микроскопии, Германское общество электронной микроскопии, Швейцарское общество оптики и микроскопии);

конференции по тенденциям в нанонауке «Trends in Nanoscience: Structure and Functions» (мон. Ирзее, Германия, октябрь 2005, организаторы: объединенные исследовательские центры SFB 569 университета г. Ульм и SFB 513 университета г. Констанц, исследовательская сеть «Функциональные наноструктуры», Германия);

летней школе по физике «мягкой материи» Scottish Universities Summer School in Physics 59 «Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology» (г. Эдинбург, Великобритания, март – апрель 2004, организаторы: Институт перспективной науки НАТО, Летние школы по физике шотландских университетов);

ознакомительной встрече «Мосты для научного исследования» фонда Гумбольдта «Brücken für die Forschung; Alexander von Humboldt Stiftung / Foundation; Einführungstagung» (г. Кайзерслаутерн, Германия, октябрь 2003, организатор: Фонд Александра фон Гумбольдта);

международном симпозиуме International Workshop «Scanning probe microscopy – 2002» (г. Нижний Новгород, март 2002, организаторы: Институт физики микроструктур РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, Министерство индустрии, науки и технологии РФ, Нижегородский государственный университет);

а также на *российских конференциях*:

первой Всероссийской школе-семинаре «Современные достижения бионауки» (г. Москва, июнь 2007, организатор: Московский государственный университет);

XIII, XIV и XVI симпозиумах «Современная химическая физика» (пансионат МГУ «Буревестник», г. Туапсе, Россия, сентябрь – октябрь 2001, сентябрь 2002, сентябрь – октябрь 2004, организаторы: Президиум Российской Академии Наук, Отделение химии и наук о материалах РАН, Российский фонд фундамен-

тальных исследований, Институт проблем химической физики РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН).

Публикации. Всего по теме диссертации автором опубликовано, либо в российских рецензируемых научных журналах, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора наук (согласно списку ВАК), либо в зарубежных научных изданиях, включенных в систему цитирования Web of Science — 45 статей. При этом, основные результаты работы, представляемые к защите, изложены в 25 из указанных публикаций (см. список в Заключении).

Личный вклад автора. Автором лично развиты методики конформационного анализа, а также получены все экспериментальные результаты ССМ, изложенные в тексте диссертации, публикациях по работе и представляемые к защите. Полимерные материалы для исследований были предоставлены партнерами по совместным работам. Вклад автора в постановки задач исследований и интерпретации результатов является определяющим.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, аналитического обзора литературы, включающего сопоставление с некоторыми оригинальными результатами (Глава 1), трех глав с изложением выносимых на защиту оригинальных результатов (Главы 2–4, при этом каждая глава содержит краткий литературный обзор по конкретной теме исследования), Заключения (содержащего общие Выводы), Библиографии (504 наименования) и Приложения. Работа изложена на 452 стр., содержит 70 рисунков и 12 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Вопросы применения сканирующей силовой микроскопии к исследованию полимерных объектов

В первой главе рассмотрены общие принципы формирования изображений ССМ в основных режимах сканирования: контакта и прерывистого контакта. Специальное внимание уделено эффектам, искажающим получаемые изображения: применительно к исследованию адсорбированных структур это касалось эффектов уширения и занижения высот профиля, прописываемого иглой микроскопа. Показано, что степень занижения высот адсорбированных объектов зависит от силы воздействия зондирующей иглы микроскопа и, при условии калибровки, позволяет количественно определять упругие параметры адсорбированных наноразмерных объектов.

Проанализировано достижимое латеральное пространственное разрешение ССМ. Обосновано утверждение, что визуализация двумерной упорядоченной структуры с субнанометровым периодом упаковки молекул еще не может служить индикатором достижимости субнанометрового разрешения в ССМ. По-

казано, что достижимое пространственное разрешение определяется характерным латеральным размером области взаимодействия зонда и образца, который, для стандартно используемых коммерческих игл и при исследованиях на воздухе, характеризуется нанометровым значением. Обсуждается, каким образом это значение сочетается с особенностями ССМ-визуализации двумерных упорядоченных молекулярных структур.

Подробно рассмотрена общая методология эксперимента с использованием ССМ. Проанализированы возможные варианты выбора подложки для адсорбции подлежащих исследованию наноразмерных полимерных объектов. Уделено внимание методам модификации поверхностных свойств подложек и возможным способам нанесения объектов на подложку из растворов. Рассмотрены условия приготовления растворов и требования к качеству растворителей. Описаны особенности некоторых моделей современных сканирующих силовых микроскопов.

Сопоставлены возможности ССМ и сканирующей туннельной микроскопии в исследованиях макромолекул. Проведено сопоставление ССМ и современных методов оптической микроскопии высокого разрешения: лазерной сканирующей конфокальной (флуоресцентной) микроскопии, многофотонной флуоресцентной микроскопии, STED микроскопии, микроскопии ближнего поля, а также микроскопии дифференциально-интерференционного контраста. Показано, что, хотя методы оптической микроскопии как ближнего, так и дальнего поля преодолели в своем развитии классический оптический предел разрешения и достигли разрешающей способности на уровне десятков нанометров, они все еще уступают по этому параметру ССМ и поэтому в меньшей степени применимы для задач прямого исследования пространственной структуры *наноразмерных* полимерных объектов. С другой стороны, отмечено принципиальное достоинство современных оптических методов, состоящее в возможности исследовать оптические характеристики даже одиночных макромолекул, что дает косвенную информацию о структуре, мобильности и взаимной ориентации витков цепи, а также о локальном окружении мономерных звеньев.

На основе анализа литературных данных и некоторых результатов проведенных автором исследований, дан анализ возможностей ССМ в противопоставлении с методологически наиболее близкими ему методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Подчеркивается актуальность такого анализа в свете достигнутого прогресса в развитии методов электронной микроскопии, обусловленного применением автоэмиссионных катодов, энергетических фильтров, крио-приставок, реализацией схем аппаратной коррекции аберраций, увеличением чувствительности детекторов, развитием математического аппарата анализа изображений и т.д.

По результатам проведенного сопоставления ССМ и СЭМ сделан вывод о целесообразности использования ССМ для исследования гладких поверхностей с фактором шероховатости, близком единице. К этой категории относится задача анализа морфологии наноразмерных структур, адсорбированных на поверхность гладких подложек. Именно такой класс объектов является предметом исследования в рамках настоящей научно-квалификационной работы. Показано, что, применительно к решению подобных задач, возможности ССМ целесообразно анализировать в противопоставлении с возможностями ПЭМ.

На основе анализа литературных данных сделано утверждение, что метод ПЭМ может быть более универсальным и более информативным, чем метод ССМ, если ставится задача рутинной визуализации статической морфологии наноразмерных полимерных структур, включая одиночные макромолекулы. Чувствительности и разрешающей способности современных просвечивающих микроскопов вполне достаточно для визуализации даже одиночных цепей гибкоцепных полимеров. Обсуждаются преимущества ПЭМ, касающиеся возможностей выполнения контрастирования (включая *селективное*), извлечения информации о *внутренней трехмерной структуре* исследуемых наноразмерных полимерных объектов, проведении локального *элементного анализа* и фиксации для наблюдений состояния полимерных структур в *растворах* методом быстрой заморозки (крио ПЭМ). Важным достоинством ПЭМ является большая производительность, обусловленная *экспрессностью* оценки общей морфологии поверхности пленки-подложки с нанесенными структурами и малым временем накопления каждого изображения. Отмечено, что, при визуализации статической морфологии, некоторые преимущества ССМ над ПЭМ могут проявиться в связи с маскирующим эффектом от гранулярного рельефа изображений чистой пленки-подложки на микрографиях ПЭМ при решении некоторых частных задач детектирования присутствия / отсутствия на подложке слабоконтрастных структур (например, одиночных полимерных цепей).

На основе проведенного анализа литературных данных и результатов ряда ранних работ автора формулируется утверждение о том, что бесспорно выигрышным нишевым применением метода ССМ является прямое наблюдение индуцированных трансформаций адсорбированных полимерных структур на подложке под внешним воздействием, особенно в жидком или паровом окружении. В качестве частных примеров таких приложений описаны результаты визуализации конформационных изменений молекул ДНК при вариации условий жидкого окружения (включая некоторые результаты, полученные автором), а также визуализации процессов взаимодействия и связывания молекул ДНК с белками. Другим примером являются результаты, изложенные в Главе 3, по визуализации конформационных переходов макромолекул на подложке, индуцированных влиянием паровой фазы.

В заключении первой главы, в целом, охарактеризована перспективность применения ССМ в ряде нишевых направлений и поставлены задачи настоящего исследования, решения которых изложены в последующих главах.

Глава 2. Количественный анализ конформации полимерных цепей

Полимерные цепи различной природы и строения в процессе адсорбции на подложку принимают разную конформацию. Эти отличия заметны «визуально» при наблюдении макромолекул с помощью ССМ. Более того, конформация молекул на подложке может изменяться с течением времени, в том числе, под воздействием внешних факторов (при экспозиции в парах, жидкостях, вариации температуры и т.п.). При интерпретации результатов подобных наблюдений удобно было бы оперировать каким-либо количественным параметром, характеризующим тип конформационного состояния макромолекул. Причем, в силу известных артефактов ССМ, проявляющихся в систематическом искажении характерных размеров визуализируемых объектов, желательно выбрать такой параметр, на определении которого аппаратные искажения и погрешности ССМ не сказывались бы.

Во второй главе, в сопоставлении с литературными данными, рассмотрены возможные способы количественного описания конформации полимерной цепи по результатам визуализации с помощью методов микроскопии высокого разрешения. Показано, что для сравнительного анализа ССМ изображений макромолекул достаточно удобным является оперирование показателем ν , определяющим характер соотношения средних значений квадратов расстояний между концами полимерных цепей \widehat{R}^2 и их контурных длин L :

$$\widehat{R}^2 = const \times L^{2\nu}. \quad (1)$$

Значения этого параметра могут быть рассчитаны, исходя из статистического анализа изображений макромолекул на микрографиях микроскопии высокого разрешения. Показано, что ограниченное пространственное разрешение ССМ, часто не позволяющее визуализировать тонкую конформационную структуру адсорбированных макромолекул и приводящее к систематическим занижениям измеряемых значений контурных длин, не приводит к ошибкам в определении показателя ν , в отличие от некоторых других параметров, количественно описывающих конформацию макромолекул, в частности, префактора $const$.

Значение показателя ν , измеренное для ансамбля макромолекул, в сочетании с оценкой степени подавленности самопересечений адсорбированных полимерных цепей, может служить критерием отнесения их конформации к тому или иному типу: жестких стержней ($\nu = 1$), двумерного клубка с исключенным объемом — модель самоизбегающих блужданий ($\nu = 3/4$, самопересечения

подавлены), двумерной (квази)проекции трехмерного клубка ($\nu \simeq 0.59$, самопересечения разрешены), двумерного θ -состояния ($\nu \sim 4/7$, самопересечения подавлены), двумерной компактной глобулы ($\nu = 1/2$, самопересечения подавлены), трехмерной компактной глобулы ($\nu = 1/3$) и т.п.

Развитая в работе процедура определения показателя ν основана на анализе микрографий, когда для каждой индивидуальной визуализированной полимерной цепи измеряется контурная длина L_i и расстояние между концами R_i . Затем используется способ усреднения, который включает, на первом шаге, сортировку массива N экспериментально измеренных пар L_i, R_i^2 по возрастанию значений L_i , далее, на втором шаге, разбиение отсортированного массива на группы по n пар значений в каждой и усреднение значений L_i и R_i^2 в пределах каждой группы. Это позволяет определить набор усредненных значений квадрата расстояния между концами цепи \widehat{R}_k^2 , соответствующий ему набор средних значений контурной длины \widehat{L}_k , а также соответствующие наборы стандартных ошибок средних арифметических.

Таким образом, введенная процедура усреднения редуцирует исходный массив N пар экспериментально измеренных значений L_i, R_i^2 до нового массива с меньшим общим числом элементов N/n , которое определяется глубиной усреднения (редуцирования) n . В работе рассмотрена проблема выбора оптимальных значений глубины усреднения n , исходя из следующего критерия:

$$1 \ll n \ll N. \quad (2)$$

Поскольку оказывается, что для подавления флуктуаций усредненных точек (и флуктуаций их аппроксимаций) желательно, чтобы значение n удовлетворяло, по крайней мере, условию $n \geq 20$, из соотношения (2) следует, что необходимо измерить параметры, по крайней мере, нескольких сотен макромолекул. Такая выборка позволяет снизить погрешность определения ν до единиц процентов.

Задача нахождения ν сводится к проблеме поиска корректной аппроксимации зависимости значений \widehat{R}_k^2 от \widehat{L}_k функцией вида (1), где ν фигурирует в качестве варьируемого параметра аппроксимации. В работе сопоставлены три процедуры поиска аппроксимации, различающиеся, с одной стороны, удобством использования, а с другой — степенью учета при построении аппроксимации стандартных ошибок рассчитанных средних значений: $\Delta \widehat{R}_k^2$ и $\Delta \widehat{L}_k$. Наиболее полный учет этих погрешностей реализован в процедуре, которая состоит в численной минимизации взвешенной χ^2 -функции относительно значений $const$ и ν :

$$\chi^2(const, \nu) = \sum_{k=1}^{N/n} \left(\frac{\left(\widehat{R}_k^2 - const \times \widehat{L}_k^{2\nu} \right)^2}{\left(const \times 2\nu \widehat{L}_k^{2\nu-1} \Delta \widehat{L}_k \right)^2 + \left(\Delta \widehat{R}_k^2 \right)^2} \right) \quad (3)$$

Погрешность рассчитываемой величины ν определяется минимальным и максимальным значениями этого параметра, при которых зависящая от него функция $\chi^2(const, \nu)$ отличается от своего найденного минимума χ_{\min}^2 не более, чем на единицу:

$$\chi^2(const, \nu) - \chi_{\min}^2 = \Delta\chi^2 \leq 1, \quad (4)$$

причем при *всех возможных* значениях $const$. Рассчитанные границы доверительного интервала оказываются, фактически, симметричными и представлены в работе в форме относительной погрешности $\hat{\varepsilon}$, характеризующей ошибку найденных значений ν . Оказывается, что флуктуации значений ν при вариации степеней редуцирования исходного массива (если $n \geq 20$) заметно меньше, чем погрешности $\hat{\varepsilon}$. Значения ν , рассчитанные по разным процедурам аппроксимации, также совпадают в пределах погрешности $\hat{\varepsilon}$.

Определяемые значения показателя ν , являясь индикатором типа конформации полимерных цепей, позволяют получить косвенную информацию о характере взаимодействия полимерных цепей с подложкой при адсорбции, возможности релаксации макромолекул на подложке, особенностях взаимодействия адсорбированных мономерных звеньев друг с другом и с возможными соадсорбированными низкомолекулярными молекулами.

Развитая методология далее широко используется в работе, а в Главе 2 проиллюстрирована на примере количественного конформационного анализа модельного набора полимерных образцов, состоящего из линейных молекул П4ВП, а также их гребнеобразных производных, различающихся количеством боковых цепей гидрофобной природы (в ряду: 0, 1, 2, 3)¹. При адсорбции на слюде, макромолекулы различной степени модификации из данной совокупности принимают конформации, качественные различия которых заметны визуально на микрографиях ССМ, см. Рис. 1 (исходные линейные цепи П4ВП) и Рис. 2 (гидрофобно-модифицированные гребнеобразные структуры на основе тех же цепей П4ВП).

Результаты расчетов значений ν для исходных молекул П4ВП и их гидрофобно-модифицированных производных приведены в Табл. 1. Оказалось, что исходные макромолекулы П4ВП адсорбируются на слюде в конформации, близкой двумерной проекции трехмерного клубка, о чем свидетельствуют найденные значения $\nu = 0.56 \pm 0.03$, близкие характерному значению 0.59 для подобного состояния. В сочетании с наблюдаемыми самопересечениями адсорбированных цепей, это является индикатором сильной и необратимой адсорбции макромолекул на слюде, возможность их реорганизации подавлена.

¹Полимерные материалы синтезированы д.х.н. С.Г. Стародубцевым (физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова)

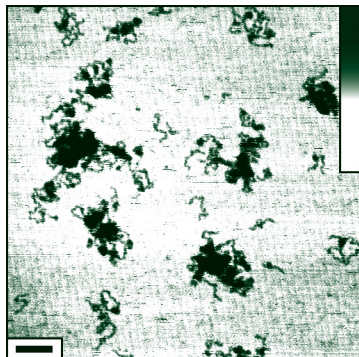


Рис. 1. ССМ микрография исходных (немодифицированных) линейных цепей П4ВП, адсорбированных на слюду из раствора в хлороформе по методу нанесения на вращающуюся подложку. Размер масштабной линии: 50 нм; размер кадра: 500×500 нм²; шкала высот: 2 нм.

Для конформации всех гидрофобно-модифицированных гребнеобразных производных П4ВП был детектирован, по-видимому, один и тот же тип ста-

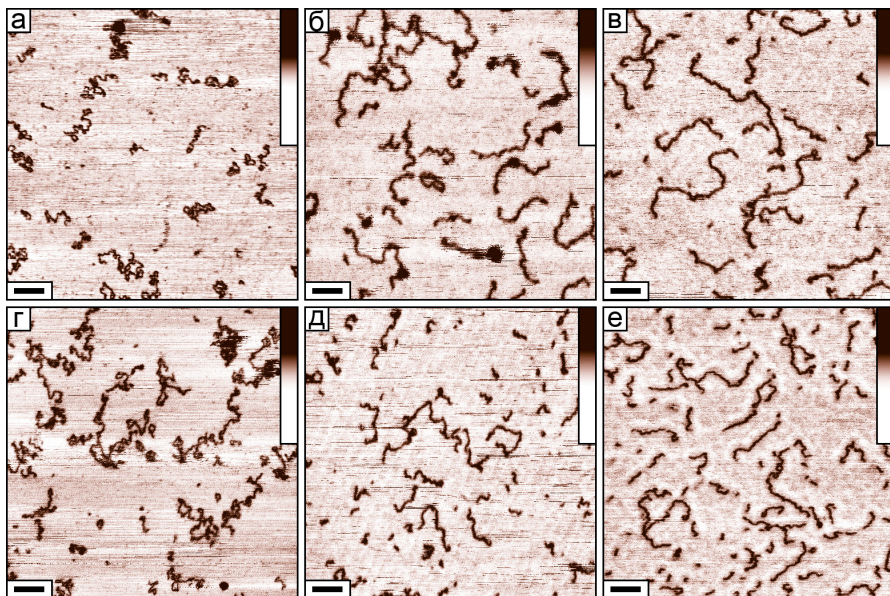


Рис. 2. Серия микрографий ССМ гидрофобно-модифицированных молекул П4ВП, адсорбированных на поверхности слюды из раствора в хлороформе. Длина алкилирующих углеводородных цепочек составляет 8 (вверху) или 12 (внизу) мономерных звеньев. Слева направо возрастает количество боковых цепей, приходящихся на каждое мономерное звено гребнеобразной структуры, в ряду: один (алкилированные молекулы П4ВП-С8 (а) и П4ВП-С12 (г)), два (их комплексы с додецилсульфатом натрия П4ВП-С8-SDS (б) и П4ВП-С12-SDS (д)) и три (их комплексы с бис-2-этилгексилсульфосукцинатом П4ВП-С8-АОТ (в) и П4ВП-С12-АОТ (е)). Размер масштабной линии: 50 нм; размер кадра: 500×500 нм²; шкала высот: 2 нм

Таблица 1. Значения показателя ν для исходных макромолекул П4ВП и их гидрофобно-модифицированных производных. Приведенные значения $\hat{\nu}$ усреднены для различных глубин редуцирования исходного массива $20 \leq n \leq 90$; $\hat{\varepsilon}$ — рассчитанные относительные погрешности определения ν из аппроксимации; N — общее число проанализированных изображений отдельных макромолекул данного типа.

	П4ВП	П4ВП- C8	П4ВП- C8- SDS	П4ВП- C8- AOT	П4ВП- C12	П4ВП- C12- SDS	П4ВП- C12- AOT
$\hat{\nu}$	0.56	0.71	0.80	0.70	0.73	0.75	0.76
$\hat{\varepsilon}$	6%	2%	2%	3%	2%	2%	1%
N	950	1890	800	850	1890	1200	800

тистики, соответствующий модели двумерных самоизбегающих блужданий со значением $\nu = 3/4$. Действительно, все рассчитанные по разработанной методологии значения ν для этих макромолекул, адсорбированных на слюде, лежат в диапазоне 0.7–0.8. Отклонения некоторых значений ν от величины $3/4$, превышающие погрешности $\hat{\varepsilon}$ (для производных П4ВП-C8), могут быть обусловлены возможным различием условий нанесения макромолекул. Регулярное наблюдение статистики самоизбегающих блужданий для адсорбированных гидрофобно-модифицированных макромолекул, в отличие от исходных линейных цепей П4ВП, свидетельствует, что гидрофобная «щуба» снижает интенсивность взаимодействия макромолекул с гидрофильной подложкой (слюдой) и обуславливает возможность реорганизации молекул в момент адсорбции.

С увеличением числа присоединенных к каждому мономерному звену основной цепи боковых цепей (в ряду 0, 1, 2, 3) возрастает среднее значение расстояния между концами макромолекулы. Это наглядно иллюстрирует Рис. 3, где приведены полученные по описанной процедуре усреднения точки, отображающие соотношение между линейными и средними латеральными размерами цепей. Из рисунка видно, что точки, соответствующие исходным макромолекулам П4ВП, лежат ниже всего, выше них локализованы точки, соответствующие алкилированным цепям П4ВП-C8, еще выше — точки, соответствующие их комплексам с SDS и AOT. Таким образом, прослеживается корреляция: по мере увеличения количества гидрофобных хвостов на мономерное звено возрастает величина префактора $const$ в уравнении (1), т.е. цепи становятся все более расправленными. Это значение префактора $const$ может быть сопоставлено с эффективной жесткостью адсорбированных цепей, однако, как обсуждается в работе, подобный анализ осложнен систематическими занижениями рассчитываемых значений $const$ в силу ограниченного пространственного разрешения ССМ. Для корректности сопоставления необходима дополнительная априор-

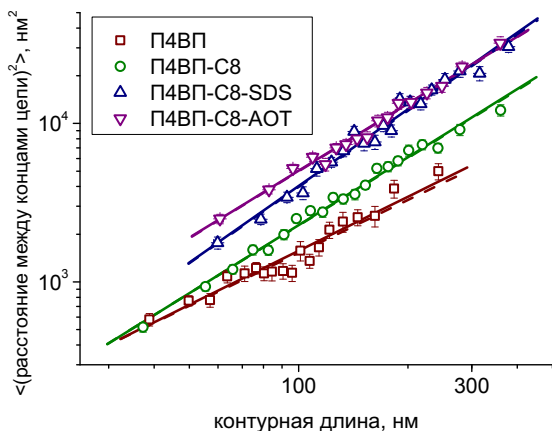


Рис. 3. Соотношение между контурной длиной и средним квадратом расстояния между концами цепи исходных и гидрофобно-модифицированных макромолекул П4ВП с длиной алкильного хвоста 8 мономеров. Различные символы соответствуют разным образцам: П4ВП, П4ВП-С8, П4ВП-С8-SDS, П4ВП-С8-АОТ.

ная информация о контурной длине, что, для анализируемого модельного набора макромолекул, было обеспечено исходной тождественностью всех цепей П4ВП. Это позволило провести количественный анализ, который продемонстрировал степень возрастания эффективной жесткости макромолекул (в адсорбированном состоянии) при увеличении числа боковых цепей, приходящихся на мономерное звено гидрофобно-модифицированных производных П4ВП.

Глава 3. Визуализация индуцированных трансформаций адсорбированных макромолекул в режиме реального времени

В третьей главе проиллюстрирована выигрышная ниша применимости ССМ для прямой визуализации *in situ* на уровне отдельных молекул трансформаций адсорбированных полимерных структур на подложке. Показано, что, наряду с традиционным способом индуцирования реорганизации адсорбированных структур, состоящем в вариации состава жидкой среды исследования, альтернативным мощным и удобным инструментом воздействия на морфологию полимерных молекул на подложке является их экспозиция в различных парах непосредственно в процессе получения микрографий ССМ. При этом, направленность визуализируемых трансформаций индивидуальных макромолекул — как изолированных, так и в составе плотных пленок — можно контролировать воздействием паров жидкостей с теми или иными свойствами. Концепция индуцирования морфологических изменений наноразмерных полимерных структур на подложке путем их экспозиции в различных парах для последовательной визуализации с помощью ССМ стадий индуцированных трансформаций нашла определенное отражение в литературе. Однако, реализация этой кон-

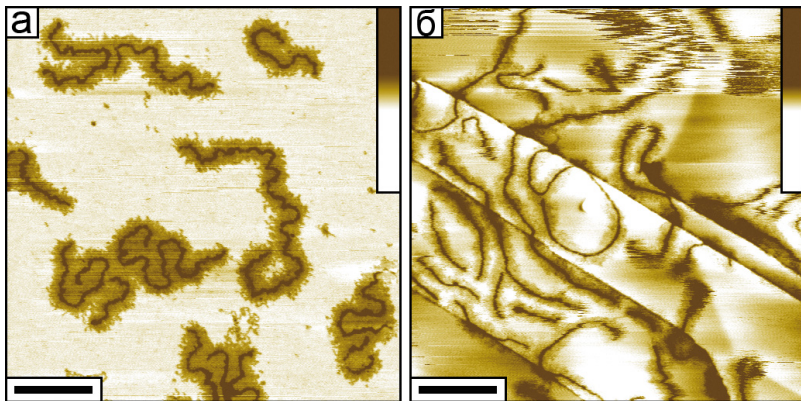


Рис. 4. Микрография ССМ высокого разрешения гребнеобразных макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде (а) и пирографите (б). Можно видеть двумерную корону боковых звеньев, окружающих основную цепь. Размер масштабной линии: 150 нм; шкала высот: 5 нм.

цепици применительно к одномолекулярным объектам была наиболее полно и систематически проработана в цикле иницированных автором работ, отраженных в серии публикаций, результаты которых составляют основу Главы 3.

Было исследовано влияние экспозиции в различных парах на конформацию линейных и гребнеобразных макромолекул, адсорбированных на различных подложках. Используемые в работе *гребнеобразные* макромолекулы поли-2-2-бромпропионилоксиэтилметакрилат-*graft*-поли-*n*-бутилакрилата (ПБПЭМ-*g*-ПнБА)² представляют собой удобную модельную систему для ССМ визуализации. Корона адсорбированных боковых звеньев вокруг основных цепей макромолекул, нанесенных как на слюду, так и на пирографит (во всех случаях был использован метод нанесения на вращающуюся подложку из растворов в хлороформе), может наблюдаться на изображениях ССМ высокого разрешения, например, на Рис. 4. Однако, как правило, при визуализации в парах боковые цепи не видны, различим только общий макромолекулярный контур.

На Рис. 5 приведена серия микрографий, записанных в различные моменты времени, на которых отображены макромолекулы, исходно нанесенные на подложку слюды в расплавленной конформации и экспонированные в парах этанола. При экспозиции в парах увлажненного этанола, по мере соадсорбции молекул паровой фазы на подложку, сначала более маленькие макромолекулы начинали коллапсировать, главным образом, с их концов. Данный эффект проявляется на Рис. 5в–д в форме наблюдаемого образования маленьких округлых

²Синтезированы в научной группе проф. К. Матиашевского (Carnegie Mellon University, США)

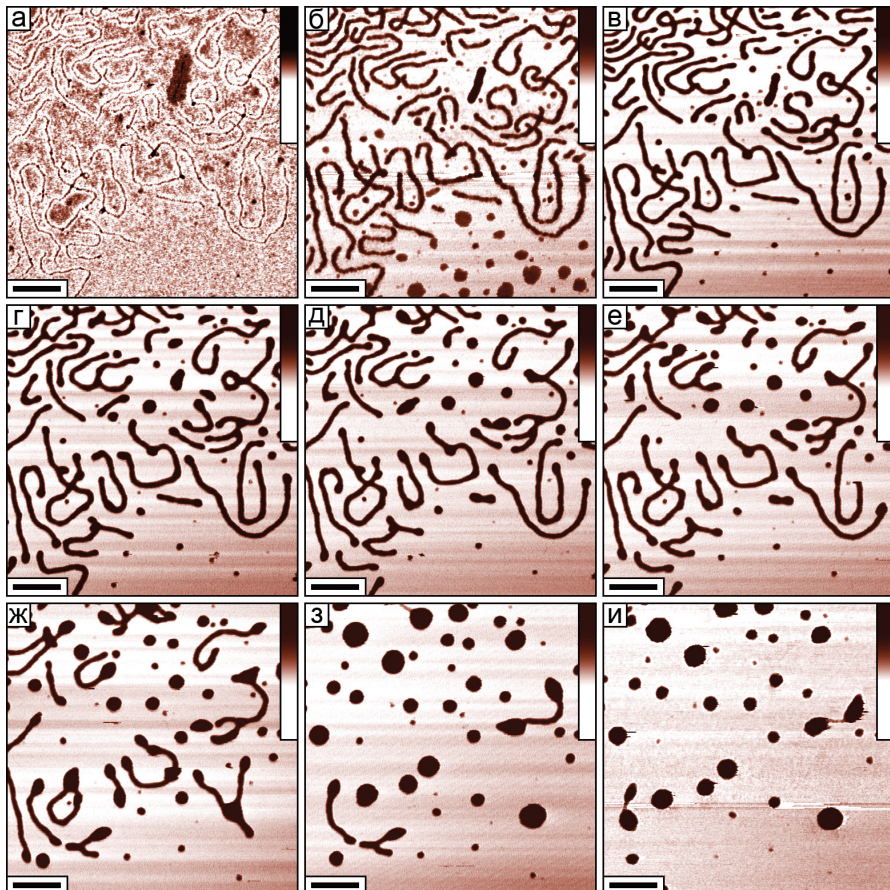


Рис. 5. Последовательность микрографий ССМ для стадий коллапса гребнеобразных молекул ПВПЭМ-*g*-ПнБА на слюде в парах этанола. а: Начальное состояние макромолекул после нанесения; б–д: замедленная (3 ч) динамика коллапса в парах этанола (абс.) и в присутствии небольшого количества воды (в недостатке); е–з: более выраженная динамика коллапса в парах увлажненного этанола — изображения, полученные спустя 9 мин (е), 18 мин (з) и 27 мин (и) после начала экспозиции; и: финальное изображение в атмосфере азота. Масштабная линия: 300 нм; шкала высот: 10 нм.

утолщений на концах цепей. Эти центры компактизации смещаются к центрам макромолекул, увеличиваясь в размере по мере поглощения расплавленных участков цепей (Рис. 5д–з). Процесс такого коллапса оканчивается встречей и слиянием двух движущихся навстречу друг другу с противоположных концов макромолекул центров компактизации с формированием единой компактной мономолекулярной глобулы округлой формы.

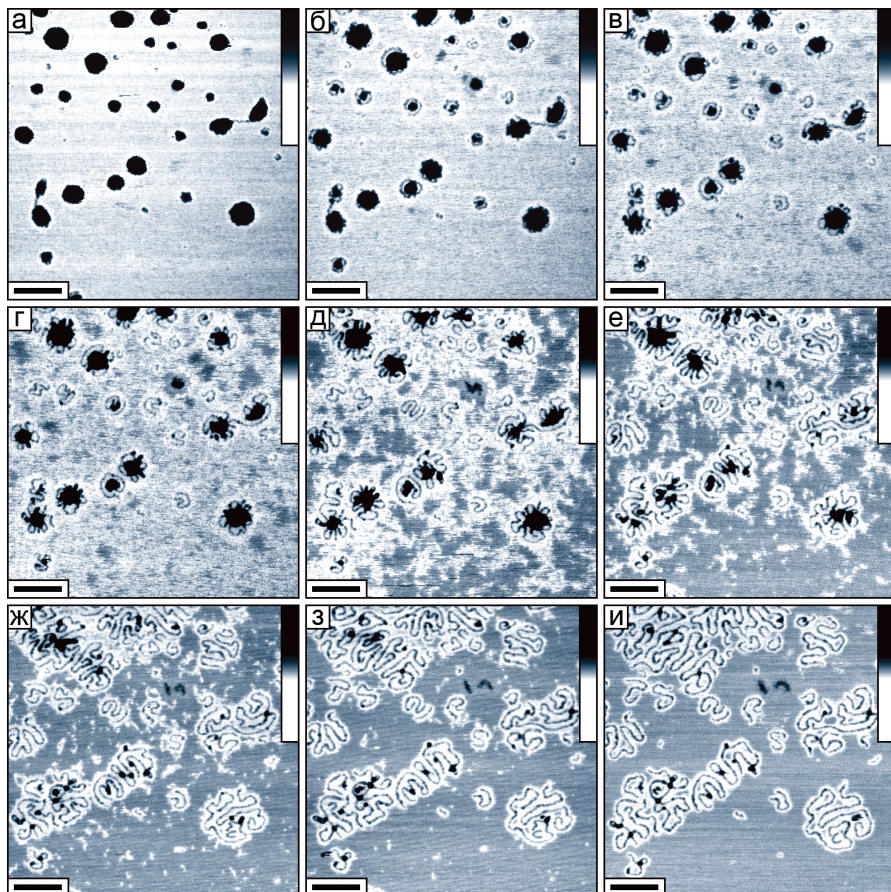


Рис. 6. Последовательность микрографий ССМ для стадий разворачивания гребнеобразных молекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде в парах воды. Рисунок показывает те же макромолекулы, что и на Рис. 5; а-и: изображения, полученные спустя 13 мин (а), 22 мин (б), 30 мин (в), 39 мин (г), 1 ч (д), 1.5 ч (е), 2 ч (ж), 4 ч (з) и 15 ч (и) после начала экспозиции в парах воды. Размер масштабной линии: 300 нм; шкала высот: 10 нм.

Гребнеобразные макромолекулы ПБПЭМ-*g*-ПнБА «расползаются» из глобул и расправляются на подложке в присутствии молекул воды, адсорбирующихся на слюде, если атмосферу вокруг образца насытить водяными парами. На Рис. 6 показана серия микрографий, записанных на различных стадиях процесса расправления тех же молекул, коллапс которых показан на Рис. 5. По прошествии нескольких часов экспозиции в парах воды движение и расправление макромолекул прекращается.

Индукцируемые парами конформационные переходы являются одномолекулярными процессами и не обусловлены возможными кооперативными эффектами, поскольку наблюдаются и для заведомо одиночных изолированных макромолекул, см. Рис. 7. Серия представленных на Рис. 7 изображений иллюстрирует также возможность циклических манипуляций с одиночными макромолекулами, когда, по завершении одного цикла трансформаций компактизация – разворачивание, можно проводить второй цикл, третий, и т.д.

Некоторые примеры наблюдаемых равновесных конформаций одних и тех же макромолекул в смешанных водно-спиртовых парах приведены на Рис. 8. Если концентрация этанола в жидкой смеси, используемой для генерации паров, составляет 30% (об.), макромолекулы формируют типичные глобулы. Если снижать концентрацию этанола до 25%, глобулы становятся плоскими, т.е., в этих условиях они демонстрируют переход из состояния трехмерной округлой глобулы в состояние двумерной глобулы. Если дальше снижать концентрацию этанола до 20%, плоские монослойные структуры демонстрируют все меньшую степень компактности и их периметр становится все более развитым. Морфология этих объектов подобна двумерной «разветвленной» фазе макромолекул, находящихся в промежуточном состоянии частичного коллапса. Таким образом, точка конформационного перехода макромолекул из одного состояния в другое наблюдается, по-видимому, вблизи 30% (об.) концентрации этанола в жидкой водно-спиртовой смеси, формирующей паровую фазу. По результатам этих наблюдений была сформулирована гипотеза о влиянии на наблюдаемые трансформации баланса поверхностных натяжений пленки полимера (в форме отдельных макромолекул с плотноадсорбированными боковыми цепями) и соадсорбированной из паровой фазы жидкой пленки смешанного состава.

С целью проверки данной гипотезы, были проведены систематические исследования поведения макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде при их экспозиции в парах различных жидкостей. По проявленному влиянию на конформацию макромолекул, все протестированные вещества, использованные для генерации паров, можно поделить на три группы. В первую группу вошли полярные жидкости с амфифильными молекулами (типичным примером являются спирты), характеризующиеся низким поверхностным натяжением (менее 25 мН/м). Вторую группу формируют полярные вещества с высоким поверхностным натяжением (более 35 мН/м), например, вода, этиленгликоль, диметилсульфоксид. Третья группа включает неполярные растворители, такие, как хлороформ, гексан, перфторгексан, которые, хотя и имеют низкие поверхностные натяжения, но не характеризуются амфифильностью молекул. Следует отметить, что из всех протестированных жидкостей макромолекулы ПБПЭМ-*g*-ПнБА в объеме растворяются только в некоторых веществах третьей группы.

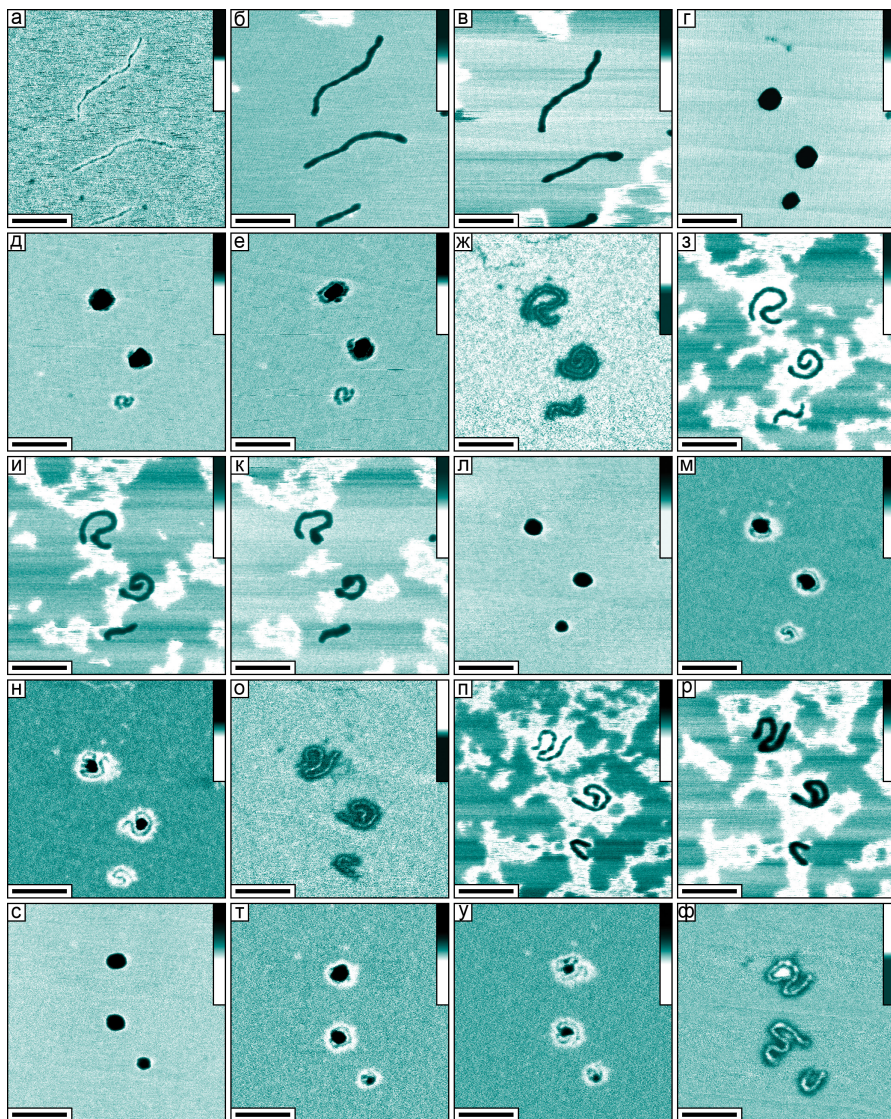


Рис. 7. Последовательность микрографий, демонстрирующая три цикла коллапса и последующего распрямления для трех одиночных макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде. а: Начальное изображение нанесенных на подложку молекул; б, в, з, и, к, п, р: изображения, полученные спустя 9 мин (п), 18 мин (б, з, р), 27 мин (в, и) и 36 мин (к) после начала экспозиции в парах увлажненного этанола; а, г, ж, л, о, с, ф: изображения, записанные в атмосфере азота; д, е, м, н, т, у: изображения, записанные спустя 27 мин (д, т), 36 мин (е, м, у) и 54 мин (н) после начала экспозиции в парах воды. Размер масштабной линии: 250 нм; шкала высот: 10 нм.

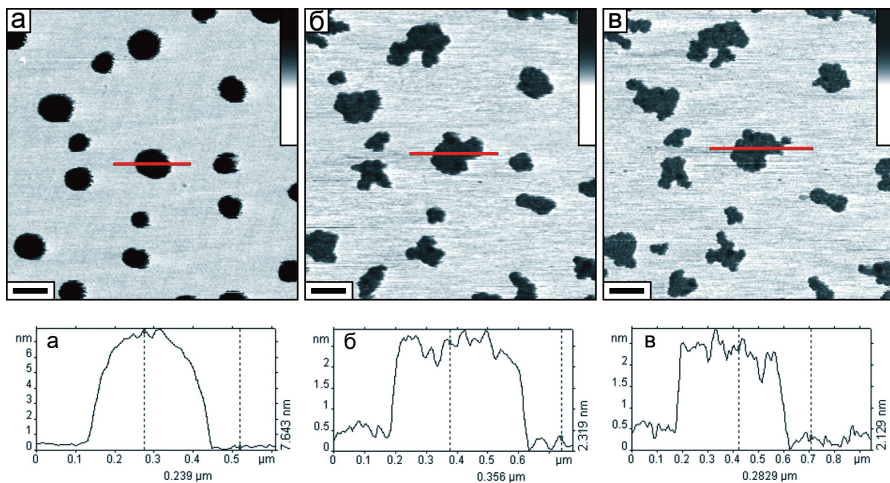


Рис. 8. Микрографии ССМ сколлапсировавших и частично сколлапсировавших гребнеобразных молекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде после продолжительных экспозиций в водно-спиртовых парах промежуточной концентрации. Изображения одних и тех же макромолекул, полученные спустя: (а) 60 ч экспозиции в парах жидкой смеси с 30% об. этанола; (б) 24 ч экспозиции в парах жидкой смеси с 25% об. этанола; (в) 8 ч экспозиции в парах жидкой смеси с 20% об. этанола. Размер масштабной линии: 300 нм; шкала высот: 10 нм.

Закономерности конформационных переходов макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде в парах жидкостей из первой и второй групп суммированы в Табл. 2. При экспозиции в парах жидкостей первой группы макромолекулы принимают компактную конформацию на подложке. После удаления таких паров (потоком азота), макромолекулы сохраняют компактную конформацию. В ходе последующей экспозиции в парах веществ второй группы компактные глобулы разворачиваются и макромолекулы опять принимают расплавленную конформацию. После удаления паров второй группы, макромолекулы сохраняют расплавленную конформацию. Экспозиция расплавленных или скомпактизованных макромолекул в парах соединений третьей группы (в том числе, в парах растворителей для данных молекул) не приводит к каким-либо детектируемым конформационным изменениям.

Типичный пример индуцированных различными парами конформационных переходов одиночных молекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА проиллюстрирован на Рис. 9. Основные особенности процессов коллапса и растекания, наблюдаемых в парах жидкостей с разными свойствами, в точности совпадали с теми, что наблюдались для макромолекул, экспонируемых в парах воды и этанола. Таким образом, конформационными переходами адсорбированных макромолекул можно

Таблица 2. Закономерности конформационных переходов макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде в различных парах. Приведены молекулярные структуры и значения поверхностного натяжения σ для жидкостей, формирующих пары.

Первая группа: коллапс			Вторая группа: растекание		
Пары	Молекулярная структура	σ , мН/м	Пары	Молекулярная структура	σ , мН/м
диэтиловый эфир	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	17	вода	H ₂ O	72
изопропанол	(CH ₃) ₂ CHOH	22	этилен-гликоль	HOCH ₂ CH ₂ OH	48
этанол	C ₂ H ₅ OH	22	диметил-сульфоксид	(CH ₃) ₂ SO	44
метанол	CH ₃ OH	23	N,N-диметил-формаид	(CH ₃) ₂ NCHO	37
этил-ацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	24	циклогексанон	C ₆ H ₁₀ O	35

управлять в прямом или обратном направлении, выбирая для генерации паров широкий спектр различных веществ.

Растекание и разворачивание макромолекул в парах циклогексанона (Рис. 9е–м) было менее выраженным, чем это наблюдалось для всех остальных паров второй группы. Даже после 60 ч непрерывной экспозиции молекулы остались частично компактизованными. В ходе экспозиции наблюдались только очень медленные и ограниченные изменения (Рис. 9е–л) и итоговая частично компактизованная конформация, по-видимому, близка равновесной в данных парах (Рис. 9м), поскольку ее изменения прекратились. Это наблюдение показывает, что в парах циклогексанона движущая сила, индуцирующая разворачивание макромолекул, фактически, исчезает.

Аккумулированные результаты позволили предложить модель, объясняющую наблюдаемые закономерности, см. Рис. 10. Эффективность растекания адсорбированного слоя по подложке определяется коэффициентом растекания S :

$$S = \sigma_{\text{surf/vap}} - \sigma_{\text{adsorb/surf}} - \sigma_{\text{adsorb/vap}}, \quad (5)$$

где коэффициенты σ — значения межфазных натяжений для поверхностей раздела контактирующих подложки, паровой фазы и слоя адсорбата. И адсорбированный слой молекул полимера, и соадсорбированный слой молекул паровой фазы, каждый, характеризуется своей эффективностью растекания, определяемой соответствующим коэффициентом S , который является мерой эффективности снижения суммарной поверхностной энергии границ раздела. Прини-

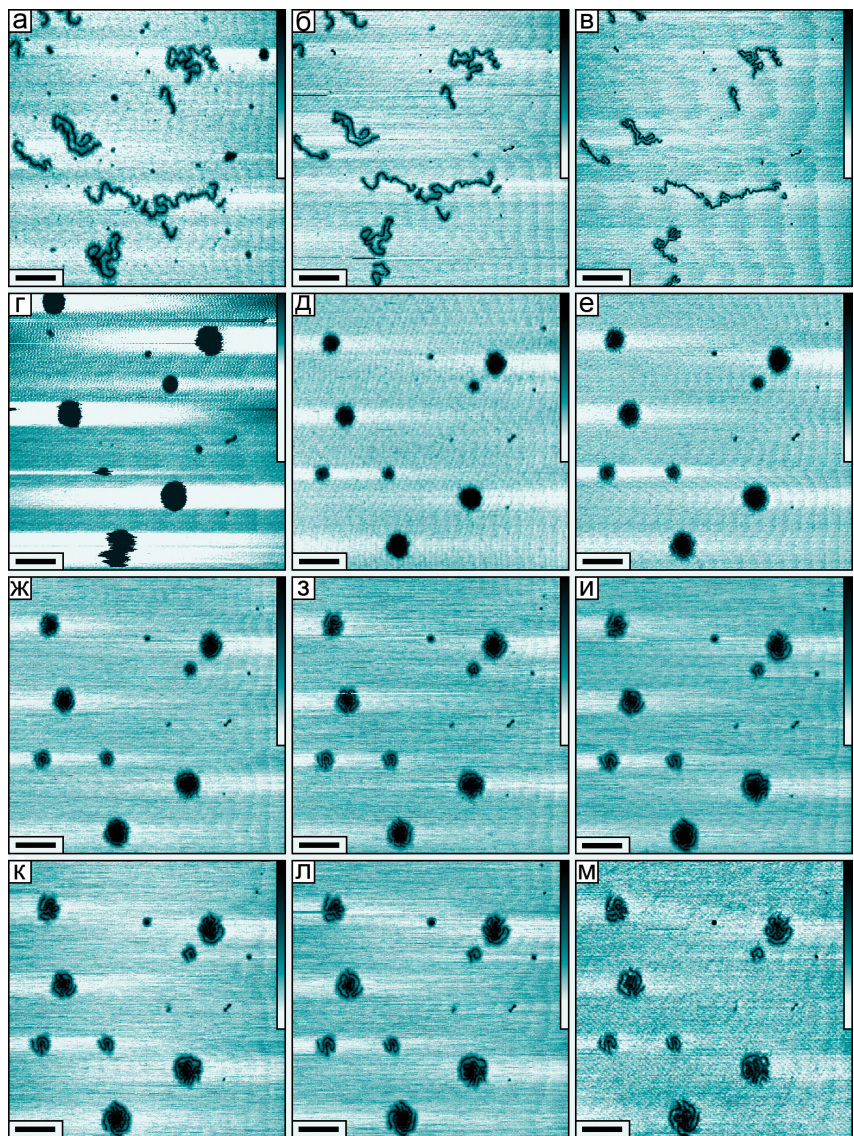


Рис. 9. Последовательность микрографий ССМ, демонстрирующая динамику конформационных изменений молекул ПВПЭМ-*g*-ПнБА на слюде в парах этилацетата и циклогексана. а: Начальное изображение макромолекул в атмосфере N₂; б, в: изображения, полученные спустя 15 мин (б) и 1 ч (в) после начала экспозиции в парах этилацетата. г: Быстрый коллапс достигается увлажнением паров; д: изображение в атмосфере азота; е–м: изображения, записанные спустя 1 ч (е), 3 ч (ж), 6 ч (з), 9 ч (и), 12 ч (к), 18 ч (л), 60 ч (м) после начала экспозиции в парах циклогексана. Масштабная линия: 200 нм, шкалы высот: 1.5–2 нм.

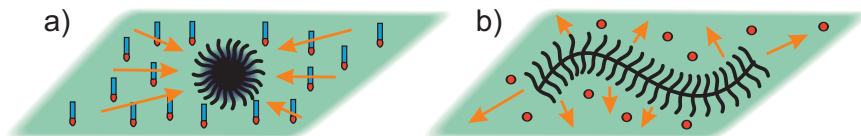


Рис. 10. Схематическая иллюстрация конкуренции в растекании между адсорбированной гребнеобразной макромолекулой и молекулами, соадсорбированными из паровой фазы; а: соадсорбированный слой амфифильных молекул эффективно понижает поверхностную энергию границы раздела и вытесняет макромолекулы с подложки, приводя к их коллапсу; б: соадсорбированный слой полярных молекул не эффективен в снижении поверхностной энергии, поэтому более поверхностно-активные макромолекулы растекаются по подложке.

мая во внимание известные значения поверхностного натяжения ПнБА (31–34 мН/м), а также амфифильную природу ПнБА боковых звеньев, можно сделать вывод, что адсорбированные гребнеобразные молекулы ПБПЭМ-*g*-ПнБА на слюде будут иметь больший коэффициент растекания, чем любое соединение второй группы (см. Табл. 2), за исключением, возможно, циклогексанона. Напротив, амфифильные соединения первой группы, имеющие меньшие значения поверхностного натяжения, должны быть более эффективны в растекании (в снижении поверхностной энергии интерфейса), т.е. более поверхностно-активны на слюде, чем макромолекулы ПБПЭМ-*g*-ПнБА.

Таким образом, будучи окруженной соадсорбированным слоем жидкости с высоким поверхностным натяжением, гребнеобразная макромолекула с амфифильными звеньями выигрывает конкуренцию в растекании и максимизирует площадь занимаемой ею поверхности. Это соответствует конформации основной цепи в достаточной степени расправленной, чтобы обеспечить максимальное количество расправленных и адсорбированных боковых цепей с минимальным количеством взаимопересечений. Напротив, будучи окруженной амфифильными молекулами соединения с низким поверхностным натяжением, макромолекула проигрывает конкуренцию в растекании и вынуждена минимизировать площадь занимаемой ею поверхности. Это достигается переходом макромолекулы из адсорбированного (квази)двумерного состояния, в состояние трехмерной глобулы с малой площадью контакта с подложкой, т.е. макромолекула частично вытесняется с поверхности раздела. Рассмотренные две противоположные тенденции проиллюстрированы Рис. 10.

Некоторые из жидкостей третьей группы являются растворителями для макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА, однако экспозиция скомпактизованных молекул в парах этих соединений не привела к их разворачиванию. Это показывает, что взаимодействие макромолекулы и растворителя в двумерном случае

(на подложке) существенно отличается от взаимодействий в объеме растворителя — в первую очередь, описанным вкладом сил поверхностного натяжения в общий баланс взаимодействий.

Для расправленных макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА, адсорбированных на пирографите (Рис. 4б), ни один из паров протестированных соединений из всех трех групп не вызвал компактизации. По-видимому, среди набора использованных жидкостей, не было веществ, проявляющих поверхностно-активные свойства для неполярной поверхности пирографита (хотя были дополнительно протестированы некоторые фторсодержащие растворители, включая перфтордекалин и гексафторксилол), поэтому на пирографите схема конкуренции в растекании, проиллюстрированная Рис. 10а, не работает.

Представлялось интересным проверить в какой степени специфичная структура гребнеобразных молекул может обуславливать наблюдаемые закономерности. В ходе проведенных экспериментов для линейных макромолекул П2ВП (Рис. 11) наблюдались те же особенности конформационных переходов на слюде в парах этанола и воды, что и для гребнеобразных макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА. Это позволяет сделать заключение, по крайней мере, о сходстве движущих сил, индуцирующих наблюдаемые трансформации обоих типов макромолекул. Стоит отметить высокую степень расправленности макромолекул П2ВП на стадии экспозиции в парах воды после завершения цикла коллапс – расправление, в отличие от гребнеобразных макромолекул ПБПЭМ-*g*-ПнБА, сохраняющих определенную локальную кривизну и, в целом, компактность на этой стадии.

В силу специфической химической структуры поверхности слюды нельзя было исключать возможного влияния, например, катионов калия на конформацию макромолекул, что могло бы быть альтернативным объяснением природы наблюдаемых трансформаций. Поэтому, с целью верификации предложенной в работе модели конкуренции соадсорбированных слоев в растекании (Рис. 10), было необходимо провести аналогичные эксперименты с химически отличными типами подложек: кремния и титаната стронция. Последняя подложка дополнительно интересна тем, что отжиг поверхности (305) титаната стронция приводит к ее переорганизации в структуру с пилообразным профилем. Это позволяет получать наноструктурированные подложки с ориентированным нанорельефом³.

В результате проведенных исследований оказалось, что общие закономерности индуцированных парами обратимых конформационных переходов клубок ↔ глобула адсорбированных гребнеобразных макромолекул проявляются на

³Идея использования данных подложек была предложена проф. М. Мёллером (Universität Ulm & DWI an der RWTH Aachen e.V., Германия)

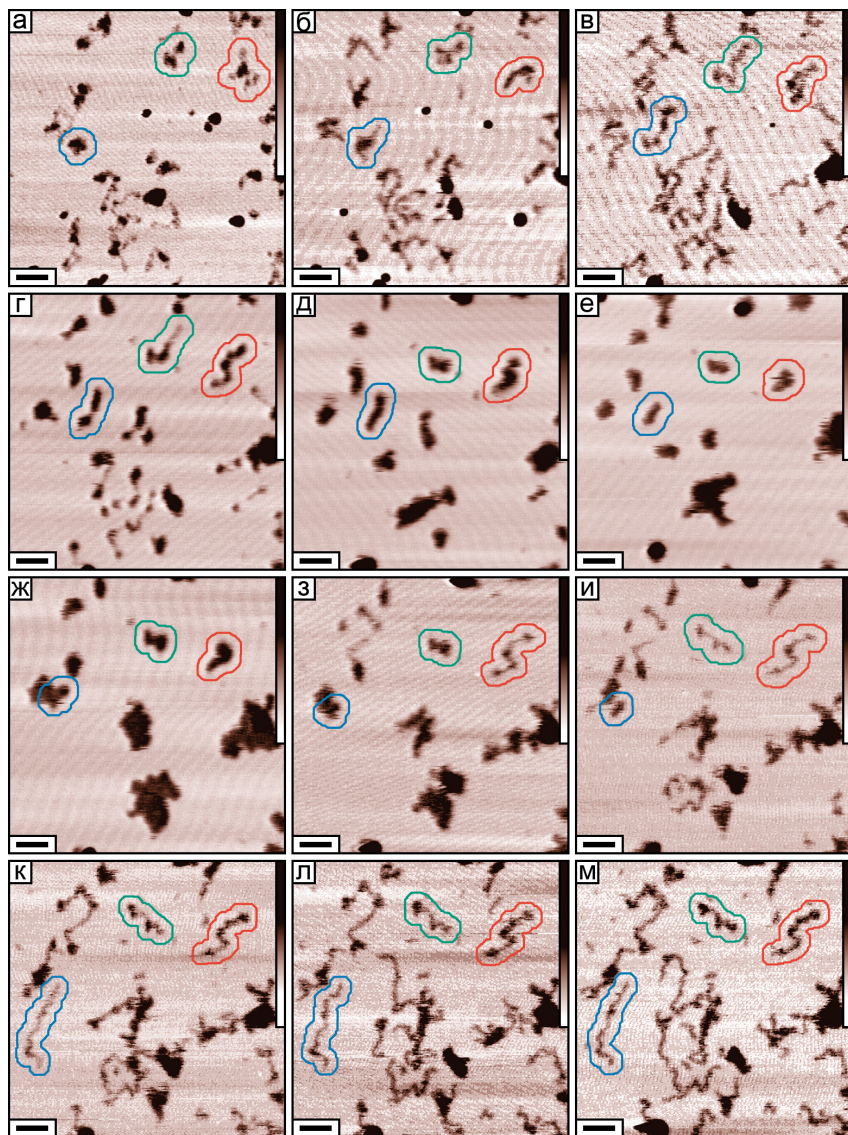


Рис. 11. Серия микрографий ССМ стадий конформационных переходов цепей П2ВП на слюде при экспозиции в парах этанола и воды. а: Начальное изображение частично расправленных макромолекул после нанесения; б, в: расправление полимерных цепей при экспозиции 1 ч (б) и 2 ч (в) в парах воды; г, д: экспозиция в парах этанола переводит макромолекулы в компактное состояние, изображения получены спустя 15 мин (г) и 30 мин (д) после начала экспозиции; е–м: расправление цепей в парах воды, 15 мин (е), 1 ч (ж), 2 ч (з), 3 (и), 5 ч (к), 7 ч (л), 10 ч (м) после начала экспозиции. Масштабная линия: 50 нм, шкалы высот: 1–4 нм.

подложках из кремния (с окисленной поверхностью) и титаната стронция также, как на слюде. Это согласуется с предложенной моделью (Рис. 10), объясняющей наблюдаемые закономерности конкуренцией в растекании по подложке с высокой поверхностной энергией амфифильных макромолекул и соадсорбированной из паровой фазы пленки полярной жидкости, молекулы которой либо амфифильны (спирты и т.п.), либо не амфифильны (вода и т.п.).

В свете полученных результатов, вызывала интерес разработка подхода к реализации стимулированного направленного смещения одиночных макромолекул по подложке, с целью создания систем, являющихся прототипом искусственных «молекулярных моторов» или «молекулярных движителей». Идея реализации подобных структур, известная из литературы, основана на циклическом управляемом изменении конформационного состояния макромолекул с выраженной внутренней асимметрией, локализованных на структурированной поверхности, на которой присутствуют наноразмерные направляющие, что может привести к достижению направленности смещения макромолекулярных объектов по поверхности подложки.

При реализации последовательных циклов стимулированных конформационных переходов одиночных гребнеобразных макромолекул, они несколько смещаются, как целое, по подложке. На бесструктурных подложках (гладкие поверхности слюды, кремния, титаната стронция) эти латеральные смещения ориентированы случайно. Поэтому, в качестве первого шага, было решено использовать наноструктурированную поверхность с ориентированным рельефом, ограничивающую возможность перемещения макромолекул выделенным направлением, что фактически, означает переход от двумерных случайных смещений к одномерным случайным смещениям. Вторым шагом является привнесение внутренней асимметрии в структуру самой макромолекулы — прототипа молекулярного мотора. В этом случае можно ожидать именно ориентированного смещения вдоль выделенного направления.

Последовательно повторяемые циклы конформационных переходов макромолекул на подложке титаната стронция с наноразмерным рельефом не привели к детектируемому смещению макромолекул по подложке. Было отмечено лишь ограниченное ориентирующее воздействие подложки данного типа на конформацию полимерных цепей. Пилообразный рельеф поверхности титаната стронция не является резко выраженным, что, возможно, ослабляло наблюдаемый ориентирующий эффект на движение макромолекул.

Поэтому были использованы подложки иного типа, где ориентированный нанорельеф был создан фрикционным нанесением наноразмерных полосок ПТФЭ на поверхность слюды³. В качестве объекта исследований были выбраны диблочные гребнеобразные макромолекулы полиоктадецилметакрилат-*b*-поли-2-2-бромпропионилоксиэтилметакрилат-*graft*-поли-*n*-бутилакрилата (аббре-

виатура ПОДМА-*b*-ПБПЭМ-*g*-ПнБА)⁴. Химически диблочные макромолекулы ПОДМА-*b*-ПБПЭМ-*g*-ПнБА отличает наличие гидрофобного блока с октадецильными боковыми группами, что привносит выраженную асимметрию в структуру макромолекул.

В целом, протекание индуцированных переходов для диблочных макромолекул следовало ранее описанному сценарию для гомополимерных макромолекул, за исключением одной интересной особенности. Оказалось, что диблочные макромолекулы на стадии распрямления в парах воды в некоторых относительно частых случаях демонстрируют характерное вращательное движение по поверхности подложки, см. Рис. 12, не наблюдавшееся столь выражено для макромолекул иной структуры. На этом рисунке для лучшего восприятия обводкой выделены те молекулы, которые, на стадии распрямления в парах воды, демонстрируют заметный поворот. Причина наблюдаемого движения, по-видимому, состоит в том, что центры приложения сил адгезии макромолекулы к подложке и сил, обуславливающих растекание макромолекулы по подложке, не совпадают, что должно приводить к возникновению крутящего момента сил.

При анализе влияния ПТФЭ полосок на процесс перемещения макромолекул по подложке был детектирован специфический тип направленного движения для больших групп молекул. Основной движущей силой, ответственной за этот тип движения, является конкуренция, с одной стороны, тенденции к агрегации мобильных полосок ПТФЭ и, с другой стороны, индуцированных парами конформационных переходов гребнеобразных молекул. На Рис. 13 видно, что две полоски ПТФЭ, находящиеся в центре кадра, стремятся объединиться, но им препятствуют локализованные между ними макромолекулы. Эти макромолекулы коллапсируют и распрямляются в каждом цикле индуцированных трансформаций. Тем не менее, тенденция к слиянию двух полосок ПТФЭ столь сильна, что они, с каждым циклом, агрегируют все в большей и большей степени, постепенно вытесняя и смещая локализованные между ними макромолекулы. В результате, вся группа макромолекул «выдавливается» соединяющимися полосками ПТФЭ и смещается как целое в выделенном направлении, фактически, на микронное расстояние.

Макромолекулы, растекающиеся в парах воды, индуцируют деформации ограничивающей ПТФЭ нано-изгороди, заметные на изображениях Рис. 13. Действительно, на стадиях, когда макромолекулы сколлапсированы, две стремящиеся соединиться полоски ПТФЭ являются более прямыми, т.е. заметно менее деформированными, ср. изображения Рис. 13б, Рис. 13г, Рис. 13ж и Рис. 13з. Интенсивность деформации однозначно зависит от величины действу-

⁴Синтезированы в научной группе проф. К. Матиашевского (Carnegie Mellon University, США)

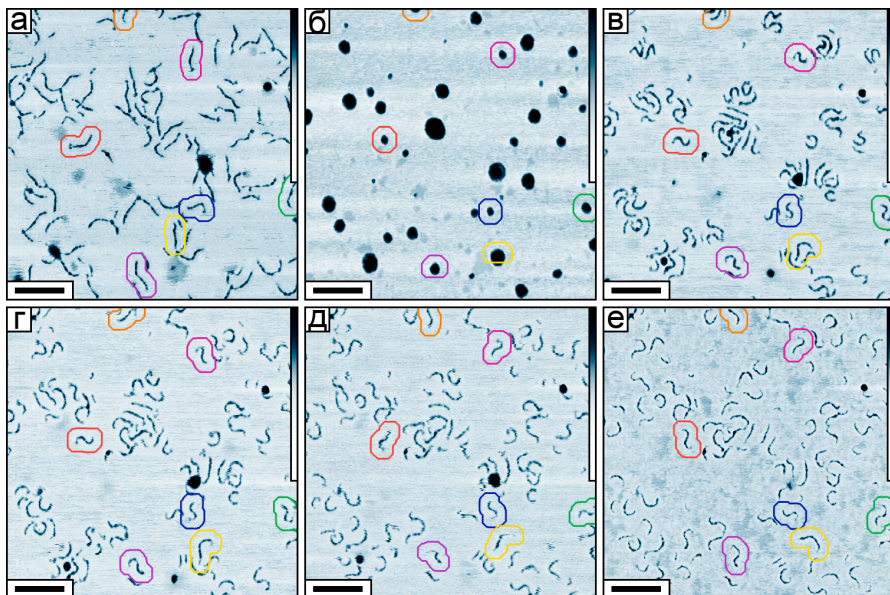


Рис. 12. Трансформации диблочных гребнеобразных молекул на слюде при экспозиции в парах увлажненного этанола и воды. (а) Начальное изображение молекул после нанесения; (б) коллапс после экспозиции в парах этанола (15 мин); (в)–(д) расправление тех же молекул в парах воды: 17 мин (в), 34 мин (г) и 51 мин (д) экспозиции; (е) изображение записано после 1 ч экспозиции и смены паров воды на атмосферу азота. Размер кадра: $1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$, масштабная линия: 250 нм, шкала высот: 5 нм. Некоторые молекулы, демонстрирующие наиболее выраженное вращательное движение по поверхности, выделены обводкой.

ющей силы со стороны макромолекул, благодаря чему деформированная полоска ПТФЭ может служить своеобразным нано-динамометром.

Анализируя полученные изображения можно измерить глубину прогиба нано-балки с двумя «заделанными» (несмещаемыми) концами в результате такой деформации: $\zeta = 75 \text{ нм}$, см. Рис. 13. Геометрические размеры балки также можно измерить: высота над уровнем подложки $a = 2.5 \text{ нм}$, ширина $b \simeq 45 \text{ нм}$ (восстановленное значение с учетом эффекта уширения). В некотором приближении, сечение балки можно считать прямоугольным ($a \times b$). Расстояние между двумя несмещаемыми участками (l) составляет около 1200 нм, см. Рис. 13. Этих данных достаточно для оценки силы (f) вызывающей наблюдаемую деформацию:

$$f = \frac{16ab^3\zeta E}{l^3}, \quad (6)$$

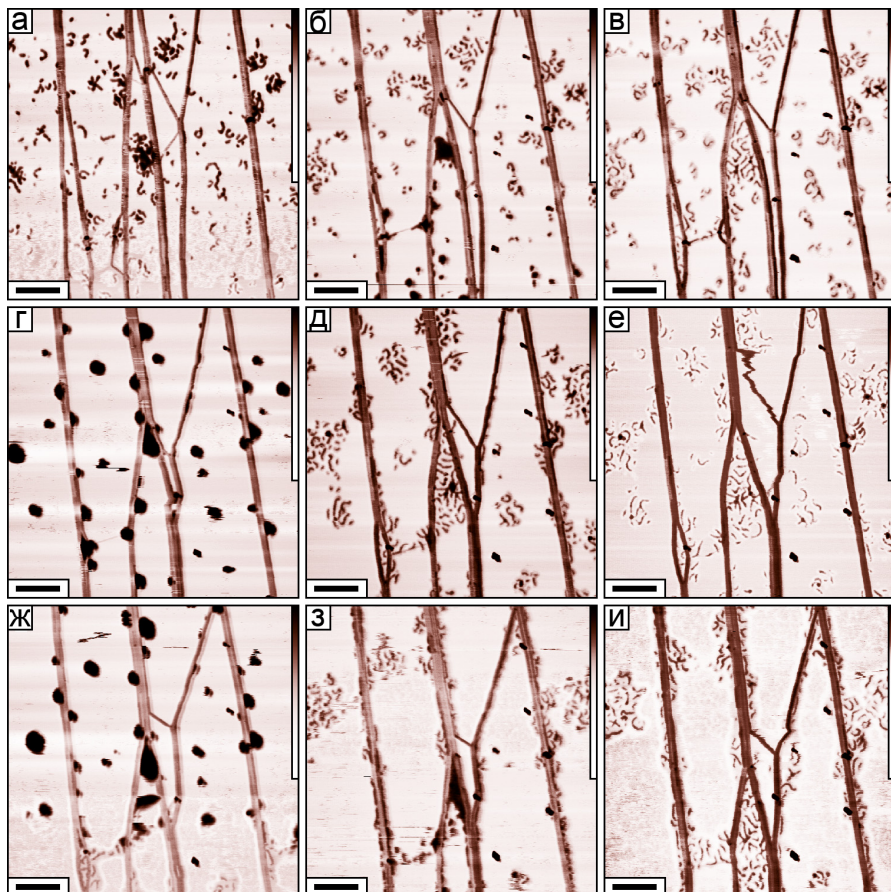


Рис. 13. Трансформации диблочных макромолекул на слюде с полосками ПТФЭ во время циклической экспозиции в парах (три цикла); (а) начало первого коллапса при экспозиции в парах этанола; (б) начало первого распрямления в парах воды; (в) макромолекулы после 35 мин экспозиции в парах воды; (г) второй коллапс после 17 мин экспозиции в парах этанола; (д, е) второе распрямление после 17 мин (д) и 55 мин (е) экспозиции в парах воды; (ж) третий коллапс при экспозиции в парах этанола; (з) начало третьего распрямления при экспозиции в парах воды; (и) макромолекулы после 55 мин экспозиции в парах воды. Размер кадра: $2 \times 2 \text{ мкм}^2$, масштабная линия: 300 нм, шкала высот: 10 нм.

где E — модуль Юнга ПТФЭ ($\sim 0.5 \text{ ГПа}$). Используя уравнение (6) и геометрические значения, указанные выше, можно оценить, что искомая сила f составляет около 80 пН. Очевидно, это сравнительно небольшая сила, приложенная к ПТФЭ-изгороди целой группой растекающихся макромолекул, причем вклад каждой молекулы составляет нескольких пиконьютонов. Таким образом, ис-

пользуя ПТФЭ нано-изгородь в роли динамометра можно оценить весьма малые силы (на уровне нескольких пН), прикладываемые к ограничивающему барьеру индивидуальными молекулами ПОДМА-*b*-ПВПЭМ-*g*-ПнБА, растекающимися в парах воды по слюде.

Поскольку характер процесса расправления гребнеобразных (Рис. 5–7, 9) и линейных (Рис. 11) макромолекул в парах воды демонстрировал некоторые различия, для сопоставления основных закономерностей особенно интересно было применить развитую методику количественного конформационного анализа, изложенную в Главе 2. В то время, как расправление пред-компатизованных гребнеобразных молекул является непрерывным монотонным процессом «разматывания» и «раскручивания» на поверхности, линейные цепи демонстрируют флуктуационную немонотонную динамику, в которой этапы расправления могут сопровождаться кратковременными периодами локальной компактизации. Причем, некоторая флуктуационная мобильность сегментов линейных цепей не прекращается и после длительной экспозиции в парах воды, когда занимаемая макромолекулой площадь поверхности достигла заведомо максимального значения минимизацией самопересечений. Количественный конформационный анализ был проведен для гребнеобразных макромолекул после осаждения на слюду из раствора в хлороформе, а также после индуцированного парами цикла компактизации и расправления. Линейные макромолекулы были проанализированы только в уравновешенном расправленном состоянии после долгого (многочасового) экспонирования в парах воды (как до коллапса, так и после были получены тождественные результаты). Рассчитанные значения ν для обоих типов молекул приведены в Табл. 3.

Полученные результаты количественного конформационного анализа, суммированные в Табл. 3, показывают следующее. Линейные макромолекулы П2ВП адсорбируются на подложку из раствора в хлороформе в относительно компактном состоянии, представляющем собой, по-видимому, двумерную (квази)проекцию трехмерного клубка с исключенным объемом (подобно макромолекулам П4ВП, см. Главу 2). При экспозиции в парах воды они могут быть расправлены и переведены в конформацию со статистикой, близкой модели двумерных самоизбегающих блужданий. После цикла коллапса в парах этанола и расправления в парах воды они вновь оказываются в таком расправленном конформационном состоянии. Напротив, гребнеобразные макромолекулы ПВПЭМ-*g*-ПнБА адсорбируются на подложку из раствора в хлороформе в расправленном состоянии со статистикой, близкой модели двумерных самоизбегающих блужданий. Это указывает на возможность релаксации макромолекулярной структуры в момент адсорбции. После коллапса и последующего расправления в парах они остаются менее расправленными, в значительной степени сохраняя конформацию двумерной компактной глобулы. Различия степени

Таблица 3. Значения показателя ν для гребнеобразных ПБПЭМ- g -ПнБА (после нанесения и после цикла коллапса / де-коллапса) и линейных П2ВП цепей (после расправления в парах). Значения $\hat{\nu}$ усреднены для $15 \leq n \leq 30$, $\hat{\varepsilon}$ — относительная погрешность определения ν , N — число проанализированных изображений отдельных макромолекул данного типа.

	ПБПЭМ- g -ПнБА, после нанесения	ПБПЭМ- g -ПнБА, после цикла	линейные П2ВП, расправленные
$\hat{\nu}$	0.77	0.53	0.73
$\hat{\varepsilon}$	5%	8%	5%
N	300	300	250

расправления гребнеобразных и линейных макромолекул могут быть объяснены существенно отличающейся макромолекулярной мобильностью на фоне также разной степени энергетической подавленности само- (и взаимно-) пересечений этих объектов. Дополнительной возможной причиной ограничения степени расправленности гребнеобразных макромолекул, представляющих собой на подложке плотноупакованные структуры с ореолом адсорбированных боковых звеньев (Рис. 4), является влияние линейного натяжения, действующего по периметру таких плотных островковых структур.

Влияние линейного натяжения должно быть особенно выражено для изолированных макромолекулярных островков, сформированных плотноупакованными боковыми звеньями гребнеобразных макромолекул, но будет исчезать, если отдельные расправляющиеся макромолекулярные островки начинают периферийными участками касаться друг друга. Реализовать такую ситуацию можно за счет увеличения количества островков на поверхности, т.е. повышением поверхностной плотности макромолекул. Наиболее контролируемым способом получения плотных двумерных слоев на подложке является технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Поэтому была изучена специфика индуцированных парами морфологических трансформаций индивидуальных гребнеобразных молекул ПБПЭМ- g -ПнБА в составе плотных ЛБ монослоев и проведен количественный конформационный анализ для таких макромолекул, см. Табл. 4. Важным достоинством гребнеобразных макромолекул является то, что их контуры могут быть различимы в плотной монослойной ЛБ пленке. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что в составе такой пленки макромолекулы демонстрируют высокую степень расправленности, взаимоперекрывания и взаимоналожения макромолекулярных контуров без какой-либо сегрегации. Начальное состояние макромолекул в приготовленной пленке характеризуется высокими значениями показателя ν , см. Табл. 4. По-видимому, ввиду подавленности возможности релаксации гребнеобразных структур при сжатии ленгмюровского монослоя, макромолекулы в плотной пленке сохраняют конформацию, которая коррелирует с исходной конформацией, прини-

Таблица 4. Значения показателя ν , рассчитанные для гребнеобразных макромолекул ПБПЭМ- g -ПнБА в плотном ЛБ монослое до и после цикла индуцированных трансформаций. Приведены: среднее значение $\bar{\nu}$, усредненное для $20 \leq n \leq 90$; $\hat{\varepsilon}$ — относительная погрешность поиска ν ; N — число проанализированных изображений отдельных макромолекул данного типа.

	ПБПЭМ- g -ПнБА, после нанесения	ПБПЭМ- g -ПнБА, после цикла
$\bar{\nu}$	0.75	0.73
$\hat{\varepsilon}$	3%	3%
N	760	790

маемой полимерными цепями в момент их нанесения на поверхность водной субфазы при меньшей поверхностной плотности.

При экспозиции в парах этанола, а затем воды, плотная пленка макромолекул на подложке, в целом, демонстрирует те же закономерности коллапса и последующего растекания, что наблюдаются и для индивидуальных изолированных макромолекул. Однако, при увеличении поверхностной плотности гребнеобразных макромолекул на подложке степень их расправленности на итоговой стадии индуцированного парами воды растекания возрастает, что проявляется в повторном достижении высоких значений показателя ν , см. Табл. 4. Одной из возможных причин этого является как раз нивелирование ограничивающего влияния линейного натяжения по периметру одномолекулярных поверхностных островков при их возрастающем перекрывании с увеличением поверхностной плотности.

Глава 4. Исследования наноразмерных структур, осажденных из сверхкритической двуокиси углерода

В четвертой главе развита методология нанесения наноразмерных структур на подложку непосредственно из растворов полимеров в СК CO_2 . Принципиальным отличием такой процедуры от стандартных схем нанесения из жидких растворителей является отсутствие переорганизующего воздействия капиллярных эффектов или градиентов поверхностного натяжения при уходе растворителя, что обусловлено отсутствием у CO_2 жидкой фазы при нормальных условиях. В связи с этим, особую актуальность приобретают систематические исследования морфологии различных наноразмерных структур, нанесенных на подложку из растворов в СК CO_2 . В силу методологических причин, прежде всего, дополнительных требований к механической прочности подложек, в качестве инструмента контроля морфологии таких объектов с нанометровым пространственным разрешением целесообразно использовать ССМ.

Во всех проведенных экспериментах нанесение было осуществлено *непосредственной экспозицией* подложки в растворе полимерного материала в СК

CO₂ на экспериментальной установке, предоставленной в распоряжение автора научной группой сверхкритических сред⁵. В ходе работ было показано, что, используя такую схему нанесения, удается формировать на подложке однородные и стабильные пленки технологически перспективных фторполимеров (Teflon AF 2400, низкомолекулярный ультрадисперсный ПТФЭ), сочетающие высокую степень бездефектности с нанометровой толщиной (единицы нанометров). Особый интерес этот способ нанесения пленок вызывает применительно к прикладным задачам глубокой и однородной функциональной модификации пористых и шероховатых структур с высокоразвитой поверхностью сложной геометрии: абсолютная проникающая способность сверхкритической среды в пористые структуры позволяет осуществлять доставку модифицирующего агента к поверхности любых открытых пор⁶.

При исследовании процессов нанесения на подложку из растворов в СК CO₂ молекул фторсодержащих дендримеров⁷ оказалось, что они формируют островковые структуры, состоящие из нескольких десятков молекул. Стабилизация диаметра островковых структур может объясняться влиянием эффектов линейного натяжения. Визуализация регулярной упаковки дендримеров в составе островковых образований позволила определить с высокой степенью достоверности латеральный размер молекулы дендримера (около 6 нм), не искажаемый при такой схеме измерений систематическими погрешностями ССМ.

Выбор хитозана и его производных в качестве другого модельного объекта для дальнейшей отработки развитого подхода нанесения тонкопленочных покрытий и индивидуальных макромолекул на подложку был связан с многообещающими возможностями использования этих материалов в прикладных задачах. Хитозан, сополимер D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, считается перспективным полимерным материалом для медицинских применений — в качестве агента, формирующего покрытия, способствующие био- и кровесовместимости, долговременной стабильности, антимикробным свойствам и т.п. поверхностей различных медицинских приборов и устройств. Нанесение хитозановых покрытий на поверхность из среды СК CO₂ обеспечивало бы высокую однородность и отсутствие следов токсичных или аллергенных растворителей. Первым шагом формирования такого покрытия при нанесении является

⁵Состав группы: д.ф.-м.н. Л. Н. Никитин, к.х.н. Э. Е. Саид-Галиев, к.ф.-м.н. Р. А. Винокур (ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова)

⁶«Водоотталкивающий элемент и способ получения гидрофобного покрытия»: патент №2331532 Рос. Федерация / М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник, Л. Н. Никитин, А. Ю. Николаев; заявитель и патентообладатель: физический факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова

⁷Синтезированы в научной группе член-корр. РАН А. М. Музафарова (ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова)

Таблица 5. Значения показателя ν , рассчитанные для макромолекул хитозана, осажденных на слюду из СК CO_2 . Приведены: среднее значение $\hat{\nu}$, усредненное для $20 \leq n \leq 90$; $\hat{\varepsilon}$ — относительная погрешность поиска ν из аппроксимации (1); N — число проанализированных изображений отдельных макромолекул.

$\hat{\nu}$		0.80
$\hat{\varepsilon}$		3%
N		900

осаждение отдельных молекул. Адгезия и механические свойства получаемого покрытия в значительной степени определяются конформацией, в которой макромолекулы осаждаются на подложку. Поэтому было интересно исследовать конформацию отдельных молекул хитозана⁸, осаждаемых из СК CO_2 на поверхность модельных атомарно-гладких подложек.

На первых этапах исследования была обнаружена проблема крайне малой растворимости стандартно подготовленных хитозановых материалов в среде СК CO_2 , в том числе, полимеров с различными степенями ацетилирования (2%, 15%, 26%, 35%, 50%) и различной молекулярной массы. Тем не менее, в результате проведенного систематического поиска были определены условия предподготовки (переосаждение из дихлоруксусной кислоты или комплексование с кальцием), обеспечивающие некоторую (хотя и весьма ограниченную) растворимость хитозановых материалов в СК CO_2 . Это позволило наносить на подложку из растворов в СК CO_2 индивидуальные молекулы хитозана, см. Рис. 14 и количественно исследовать их конформацию с помощью ССМ, см. Табл. 5. Проведенный анализ показал высокую степень расправленности двумерной конформации осаждаемых в этих условиях на подложку макромолекул, что позволяет ожидать хорошей адгезии и хороших механических свойств пленок, формируемых с помощью данного подхода, при увеличении количества полимерного материала на поверхности. Макромолекулы в такой пленке будут характеризоваться хорошим контактом с подложкой и высокой степенью взаимозацепления.

Дифильная природа другого модельного объекта, перфторалкилалканов (часто также называемых частично фторированными n -алканами), сочетающих в структуре молекулы два блока различной природы ($\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{H}$, аббревиатура F_nH_m)⁹, является причиной специфических свойств этих соединений. Амфифильность таких молекул придает им свойства ПАВ с очень простой структурой. Действительно, свойства углеводородных и фторуглеродных блоков различны, что проявляется, например, в сегрегации и несмешиваемости углеводородных и фторуглеродных жидкостей, несмотря на то, что и те

⁸Образцы хитозановых материалов были очищены, подготовлены и охарактеризованы д.х.н. А. И. Гамзазаде (ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова)

⁹Предоставлены научной группой проф. М. Мёллера (Universität Ulm & DWI an der RWTH Aachen e.V., Германия)

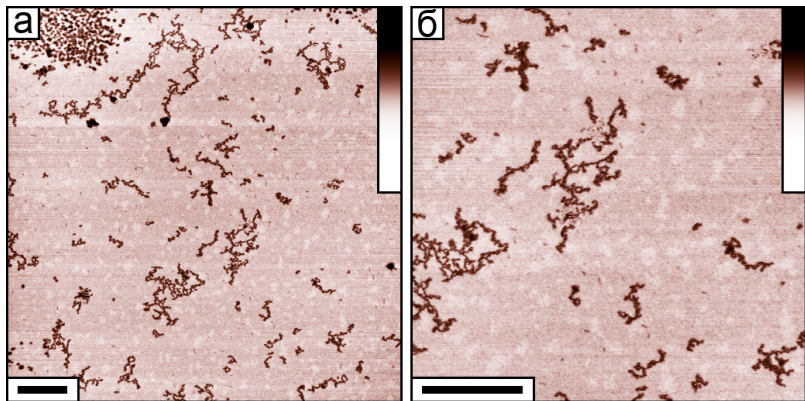


Рис. 14. Микрографии макромолекул хитозанового материала (содержание ацетамидных групп 15%), осажденных на поверхность слюды из СК CO_2 . Размер кадра: 4×4 мкм (а), 2×2 мкм (б). Размер масштабной линии 500 нм. Шкала высот 10 нм.

и другие являются неполярными растворителями. Процессы самоорганизации модельных блочных молекул F_nH_m будут обусловлены только взаимодействиями двух гидрофобных блоков разной природы, без участия каких-либо зарядов или диполей, что упрощает анализ основных закономерностей.

Оказалось, что при нанесении на подложку из селективных растворителей такие молекулы организуются в протяженные линейные структуры (полоски), тогда как при нанесении из неселективных растворителей, включая СК CO_2 , формируют тороидальные образования фиксированного размера. На Рис. 15 приведены типичные результаты визуализации тонких пленок молекул F_nH_m , осажденных из СК CO_2 на слюду и пирографит. На этих изображениях наблюдается ансамбль самоорганизованных монодисперсных наноразмерных структур четко выраженной тороидальной формы.

Обнаруживаемая в эксперименте резко выраженная «фиксация» диаметра исследуемых структур около определенного значения позволяет предположить наличие механизма, связанного с молекулярной упаковкой в этих объектах, который бы обеспечивал наблюдаемую высокую монодисперсность самоорганизованных тороидальных объектов. Была предложена простая геометрическая модель, основанную на постулировании стремления к плотной упаковке обоих блоков молекул, см. Рис. 16. Фторуглеродные и углеводородные блоки молекул имеют разный эффективный диаметр: площадь сечения фторуглеродных частей больше, чем площадь сечения углеводородных. Предположим, молекулы F_nH_m упаковываются в связки, одна к другой, параллельно друг другу, сохраняя фиксированную ориентацию (фторуглеродная часть — к фторуглеродной и углеводородная — к углеводородной), как показано на Рис. 16. При этом боль-

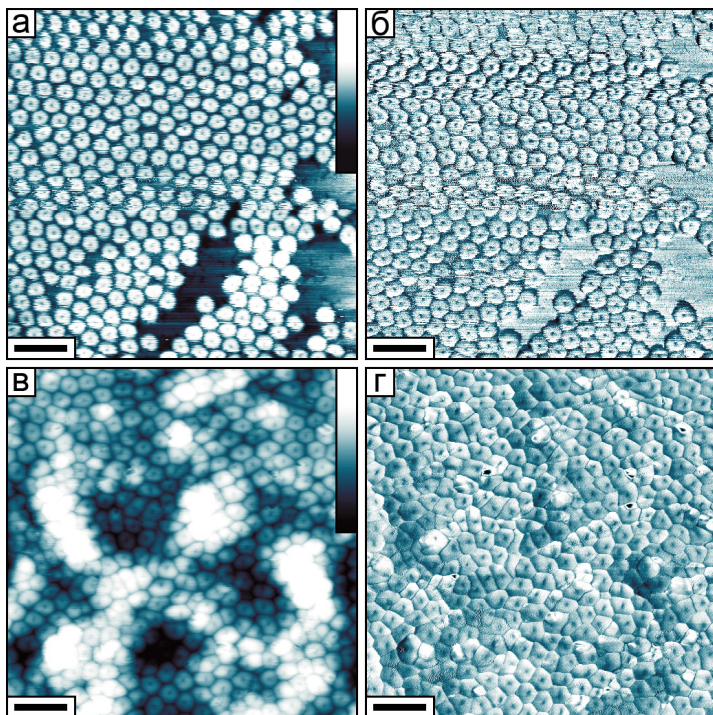


Рис. 15. Микрографии структур, сформированных молекулами $F_{14}H_{18}$ на поверхности подложки из слюды (а, б) и пирографита (в, г) при нанесении из раствора в СК CO_2 . Размер кадра: 1×1 мкм. Размер масштабной линии 150 нм. Шкала высот 10 нм (а) и 20 нм (в).

шие в сечении фторуглеродные блоки могут быть плотно упакованы, сохраняя полную взаимную параллельность в набираемой связке. В этих условиях, из-за разницы в сечении, тенденция к плотной упаковке может проявляться лишь для свободных концов углеводородных блоков, но для ее реализации необходим некоторый переменный наклон углеводородных блоков относительно фторуглеродных, как это проиллюстрировано на Рис. 16.

Очевидно, что плотная упаковка свободных концов углеводородных блоков возможна лишь в сегрегированных плоских монослойных доменах фиксированного латерального размера. Такие домены могут приобретать дископодобную форму из-за влияния линейного натяжения. Для того, чтобы обеспечить плотную упаковку свободных концов углеводородных блоков, угол наклона углеводородных звеньев относительно фторуглеродных должен увеличиваться по мере приближения как к периферии тороида, так и к центру, достигая, по-видимому, предельного значения α , которое, наряду с эффективными площадью-

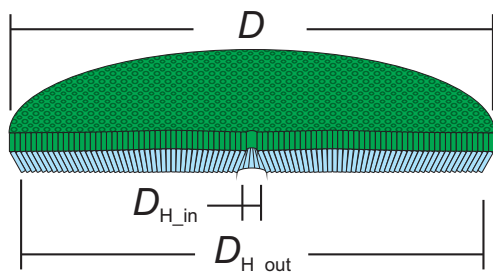


Рис. 16. Геометрическая модель упаковки молекул F_nH_m в тороид. Плотная упаковка фторуглеродных и свободных концов углеводородных блоков молекул достигается когда внешний диаметр не превышает значения, определяемого формулой (7).

ми сечения блоков, и определяет максимальный размер тороида. Тогда, исходя из равенства друг другу полных количеств фторуглеродных и углеводородных блоков, определяемых числом молекул в тороиде N , в пределе максимальных углов $\alpha \rightarrow 90^\circ$ с помощью простых преобразований можно составить следующее соотношение:

$$D_{\max} = \frac{4l_H}{1 - \frac{S_H}{S_F}}, \quad (7)$$

определяющее максимально возможное значение диаметра формируемых структур (здесь l_H — длина углеводородного блока, S_H и S_F — эффективные площади сечения углеводородного и фторуглеродного блоков, соответственно). Результаты проведенных расчетов размеров тороидов для молекул с разной длиной углеводородного блока по формуле (7) хорошо коррелируют как с полученными в рамках данной работы, так и с опубликованными в литературе результатами экспериментальных измерений.

По-видимому, тороидальная и линейная супрамолекулярные организации представляют собой два типа (мета)стабильных состояний агрегатов диблочных молекул F_nH_m . Оказалось, что тороидальные структуры могут быть трансформированы в линейные при экспозиции в парах селективных растворителей. Напротив, линейные структуры могут быть трансформированы в тороидальные путем экспозиции в парах растворителя, хорошего для обоих блоков (гексафторксилола), см. Рис. 17. Можно предположить, что полосы формируются в том случае, когда углеводородные блоки имеют возможность взаимодействовать с подложкой, а бислойные тороиды (о бислойности этих структур свидетельствуют измерения высот объектов, визуализированных на Рис. 17), в которых углеводородные блоки оказываются полностью инкапсулированными внутри фторуглеродной «оболочки», — формируются при отсутствии такого взаимодействия.

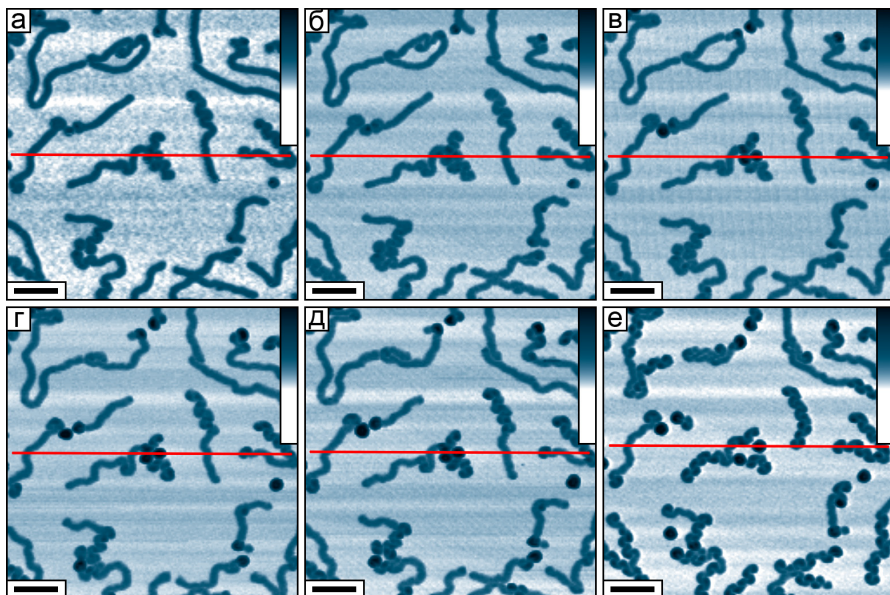


Рис. 17. Трансформация линейных структур, сформированных молекулами $F_{14}H_{20}$ на слюде, в тороиды при экспозиции в парах гексафторксилола: а) исходное изображение после нанесения из раствора в декалине ($c = 0.5 \text{ г/л}$) на поверхность слюды; б–е) стадии трансформации в тороиды по мере экспозиции в парах гексафторксилола: 2.5 ч (б), 5 ч (в), 7.5 ч (г), 10 ч (д) и 20 ч (е) после начала. Размер масштабной линии: 250 нм, шкала высот: 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сформулировать следующие **выводы**, которые являются **положениями, выносимыми на защиту**:

- Развита способ количественного конформационного анализа макромолекул на подложке, основанный на накоплении статистики измерений контурных длин и расстояний между концами визуализируемых с помощью ССМ адсорбированных макромолекулярных клубков. Выбраны процедуры корректного статистического усреднения массива измеренных данных с последующим поиском аппроксимаций, что позволяет рассчитать показатель ν , характеризующий корреляцию контурных длин и среднеквадратичных латеральных размеров клубков макромолекул. Используются процедуры аппроксимации, полностью учитывающие статистические погрешности усредненных значений. Показано, что, несмотря на известные искажающие эффекты ССМ, показатель ν может быть рассчитан без си-

стематических ошибок с погрешностью (при условии анализа изображений нескольких сотен макромолекул) на уровне единиц процентов и его можно использовать в качестве количественного индикатора состояния полимерных цепей на подложке. Проиллюстрировано, что анализ рассчитанных значений показателя ν позволяет сделать выводы о характере взаимодействия полимерной цепи с подложкой в момент адсорбции и о возможной релаксации на поверхности. Показано, что при наличии дополнительной априорной информации об измеряемой с помощью ССМ длине макромолекул в рамках развитого подхода можно получать также количественную информацию о локальной жесткости цепей.

- Развита методология исследования методом ССМ в режиме реального времени трансформаций полимерных структур на подложке, индуцированных экспозицией в различных парах. В рамках данного подхода изучены стадии индуцированных обратимых конформационных переходов клубок \leftrightarrow глобула индивидуальных изолированных макромолекул на подложке, а также изменения морфологии супрамолекулярных самоорганизованных структур и плотных тонких пленок. В систематических исследованиях с линейными и гребнеобразными макромолекулами на нескольких типах подложек при экспозиции в парах различных по своим свойствам жидкостей была выявлена общность наблюдаемых трансформаций, направленность которых, как оказалось, определяется поверхностной энергией подложки и поверхностным натяжением жидкой пленки, соадсорбированной на подложку из паровой фазы. Комплекс полученных результатов позволил сформулировать модель, согласно которой достигаемая степень расправленности или, наоборот, компактности как индивидуальных изолированных макромолекул, так и более плотных полимерных пленок на подложке определяется конкуренцией в процессах растекания адсорбированных амфифильных макромолекул и соадсорбированного из паровой фазы слоя молекул с той или иной амфифильностью. Согласно предложенной модели, согласующейся с экспериментальными наблюдениями, в парах полярных жидкостей с высоким поверхностным натяжением (например, воды) изолированные индивидуальные макромолекулы расправляются, а тонкие полимерные пленки растекаются. В парах полярных жидкостей с амфифильной природой молекул и низким поверхностным натяжением (например, спиртов) индивидуальные макромолекулы и их более плотные пленки коллапсируют: трансформируются в компактные моно- или мульти- молекулярные глобулы.
- Поведение линейных и гребнеобразных макромолекул было сопоставлено с применением развитого способа количественного конформационного

анализа на разных стадиях индуцированного парами цикла обратимых трансформаций на подложке. Оказалось, что общие закономерности конформационных переходов, в целом, близки, однако линейные макромолекулы после коллапса на стадии расправления в парах воды более мобильны и демонстрируют более полную релаксацию в расправленное конформационное состояние с показателем ν , близким реперному значению $3/4$, характерному для модели двумерных клубков с исключенным объемом (самоизбегающие блуждания). Изолированные гребнеобразные молекулы после коллапса на стадии растекания сохраняют большую компактность и остаются в состоянии, близком двумерной глобуле, с показателем ν , близким $1/2$. Этот эффект был объяснен действием линейного натяжения по периметру плотных мономолекулярных островков, сформированных гребнеобразными макромолекулами на подложке. При увеличении степени перекрывания таких островков с ростом их поверхностной плотности, что означает уменьшение влияния линейного натяжения, степень расправленности макромолекул возрастает.

- Предприняты первые шаги на пути реализации концепции синтетического «молекулярного движителя» — т.е. искусственной макромолекулярной системы, способной к направленному движению по подложке. В связи с этим, показано, что макромолекулы демонстрируют случайные смещения по поверхности подложки в результате каждого цикла индуцированных парами конформационных переходов. При использовании наноструктурированной поверхности и реализации многих последовательных циклов трансформаций отмечено ориентирование расправляющихся макромолекул вдоль выделенного направления нанорельефа. Было обнаружено, что диблочные гребнеобразные макромолекулы, в силу своей асимметричной природы, демонстрируют асимметричное вращательное движение на стадии растекания. Присутствие на подложке мобильных наноразмерных направляющих из ПТФЭ, сформированных методом фрикционного нанесения, индуцирует микронные направленные смещения групп молекул в результате конкуренции двух процессов: 1) растекания макромолекул и 2) агрегации направляющих ПТФЭ, в каждом цикле индуцированных трансформаций. Анализ деформации наноразмерных направляющих из ПТФЭ, ограничивающих растекание макромолекул, позволил оценить, что процессы расправления гребнеобразных макромолекул определяются силами на уровне пиконьютонов.
- Предложена концепция систематических исследований морфологии объектов, нанесенных на подложку из среды СК CO_2 , являющейся растворителем для некоторых полимеров и многих низкомолекулярных орга-

нических соединений, но не являющейся жидкостью. Способ нанесения веществ на подложку из растворов в СК CO_2 позволяет полностью устранить типичные эффекты реорганизации адсорбируемых структур при уходе жидкого растворителя. Показано, что с применением этого подхода можно наносить на подложки индивидуальные полимерные молекулы, включая протяженные полимерные цепи и структуры глобулярной морфологии, а также супрамолекулярные самоорганизованные образования и тонкие пленки с высокой однородностью. Показана перспективность использования этой концепции для практических применений в рамках решения задач контролируемой модификации функциональных поверхностных свойств материалов осаждением пленок модифицирующих агентов из растворов в СК CO_2 .

- Сопоставлены процессы самоорганизации и реорганизации супрамолекулярных структур, сформированных молекулами частично фторированных олигомерных алканов, при осаждении на подложку из разных сред: СК CO_2 , селективных и неселективных жидких растворителей, а также при экспозиции в парах жидких растворителей. Обнаружено два типа возможной организации макромолекул на подложке: в линейные структуры (при нанесении из селективных растворителей или экспозиции в их парах) и в монодисперсные тороидальные образования (при экспозиции в парах неселективных растворителей или при нанесении из таких жидких растворителей, а также из СК CO_2). Предложена геометрическая модель упаковки молекул в тороидальные структуры, объясняющая отмеченную строгую корреляцию их диаметров с размером углеводородного блока молекул. Эта модель хорошо согласуется с совокупностью известных литературных данных.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. M. O. Gallyamov, R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, E. E. Said-Galiyev, A. R. Khokhlov, I. V. Yaminsky, and K. Schaumburg, High-quality ultrathin polymer films obtained by deposition from supercritical carbon dioxide as imaged by atomic force microscopy // *Langmuir*, – 2002, – v. 18(18), – pp. 6928–6934. <http://dx.doi.org/10.1021/la025807e>
2. M. O. Gallyamov, R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, E. E. Said-Galiyev, A. R. Khokhlov, I. V. Yaminsky, and K. Schaumburg, Scanning probe microscopy study of polymer molecules and thin films deposited from supercritical carbon dioxide // *Phys. Low-Dimen. Struct.*, – 2002, – №5/6, – pp. 153–162.
3. М. О. Галлямов, И. В. Яминский, А. Р. Хохлов, Р. А. Винокур, Л. Н. Никитин, Э. Е. Саид-Галиев, К. Шаумбург, Осаждение полимерных молекул и тонких полимерных пленок из сверхкритической двуокиси углерода.

- Часть 1. Современное состояние проблемы (обзор литературы) // *Микросистемная техника*, –2003, –№1, –с. 31–35.
4. М. О. Галлямов, И. В. Яминский, А. Р. Хохлов, Р. А. Винокур, Л. Н. Никитин, Э. Е. Саид-Галиев, К. Шаумбург, Осаждение полимерных молекул и тонких полимерных пленок из сверхкритической двуокиси углерода. Часть 2. Результаты исследования АСМ // *Микросистемная техника*, –2003, –№2, –с. 11–14.
 5. М. О. Галлямов, В. М. Бузник, А. К. Цветников, Р. А. Винокур, Л. Н. Никитин, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, К. Schaumburg, Осаждение наноразмерных пленок ультрадисперсного политетрафторэтилена “Форум” из сверхкритического диоксида углерода на поверхность твердых подложек // *Хим. физика*, –2004, –т. 23(6), –с. 76–80.
 6. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, A. R. Khokhlov, S. S. Sheiko, H. G. Börner, K. Matyjaszewski, and M. Möller, Reversible collapse of brush-like macromolecules in ethanol and water vapours as revealed by real-time scanning force microscopy // *Chem. Eur. J.*, –2004, –v. 10(18), –pp. 4599–4605. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400174>
 7. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, A. R. Khokhlov, S. S. Sheiko, H. G. Börner, K. Matyjaszewski, and M. Möller, Real-time scanning force microscopy of macromolecular conformational transitions // *Macromol. Rapid Commun.*, –2004, –v. 25(19), –pp. 1703–1707. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200400235>
 8. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, A. R. Khokhlov, S. S. Sheiko, H. G. Börner, K. Matyjaszewski, and M. Möller, Conformational dynamics of single molecules visualised in real time by scanning force microscope: macromolecular mobility on a substrate surface in different vapours // *J. Microsc.*, –2004, –v. 215(3), –pp. 245–256. <http://dx.doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01381.x>
 9. M. O. Gallyamov, A. R. Khokhlov, and M. Möller, Real-time imaging of the coil-globule transition of single adsorbed poly(2-vinylpyridine) molecules // *Macromol. Rapid Commun.*, –2005, –v. 26(6), –pp. 456–460. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200400602>
 10. A. Mourran, B. Tartsch, M. Gallyamov, S. Magonov, D. Lambreva, B. I. Ostrovskii, I. P. Dolbnya, W. H. de Jeu, and M. Moeller, Self-assembly of the perfluoroalkyl-alkane F₁₄H₂₀ in ultrathin films // *Langmuir*, –2005, –v. 21(6), –pp. 2308–2316. <http://dx.doi.org/10.1021/la048069y>
 11. Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, А. Ю. Николаев, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, С. С. Букалов, Г. И. Магдануров, В. В. Волков, Э. В. Штыкова, К. А. Дембо, Г. К. Ельяшевич, Структура композитов, полученных

- формированием полипиррола в сверхкритическом CO₂ на микропористом полиэтилене // *Высокомолек. соед. А*, –2006, – т. 48(8), – сс. 1431–1447. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X06080098>
12. Г. А. Желтухина, Т. Н. Лобанова, В. Е. Небольсин, И. А. Костянян, С. М. Драницына, М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов, Взаимодействие искусственной нуклеазы и ДНК: данные атомно-силовой микроскопии // *Доклады Академии Наук*, –2005, – т. 405(5), – сс. 630–633. <http://dx.doi.org/10.1007/s10634-005-0072-x>
 13. Н. А. Шумилкина, В. Д. Мякушев, Е. А. Татарина, М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов, М. И. Бузин, А. М. Музафаров, Синтез карбосиланового дендримера с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры // *Доклады Академии Наук*, –2005, – т. 403(5), – сс. 644–648. <http://dx.doi.org/10.1007/s10631-005-0060-z>
 14. Н. А. Шумилкина, В. Д. Мякушев, Е. А. Татарина, М. И. Бузин, Н. В. Воронина, Т. В. Лаптинская, М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов, А. М. Музафаров, Синтез и свойства фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций // *Высокомолек. соед. А*, –2006, – т. 48(12), – сс. 2102–2110. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X06120030>
 15. M. O. Gallyamov, S. G. Starodubtsev, and A. R. Khokhlov, Synthesis and SFM study of comb-like poly(4-vinylpyridinium) salts and their complexes with surfactants // *Macromol. Rapid Commun.*, –2006, – v. 27(13), – pp. 1048–1053. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200600175>
 16. M. O. Gallyamov, A. Mourran, B. Tartsch, R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, A. R. Khokhlov, K. Schaumburg, and M. Möller, Self-assembly of (perfluoroalkyl)alkanes on a substrate surface from solutions in supercritical carbon dioxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, –2006, – v. 8(22), – pp. 2642–2649. <http://dx.doi.org/10.1039/b602959k>
 17. M. O. Gallyamov, S. G. Starodubtsev, T. P. Bragina, L. V. Dubrovina, I. I. Potemkin, O. Marti, and A. R. Khokhlov, Conformational behaviour of comb-like poly(4-vinylpyridinium) salts and their complexes with surfactants in solution and on a flat surface // *Macromol. Chem. Phys.*, –2007, – v. 208(2), – pp. 164–174. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200600450>
 18. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, P. Mela, H. Börner, K. Matyjaszewski, S. Sheiko, A. Khokhlov, and M. Möller, A scanning force microscopy study on the motion of single brush-like macromolecules on a silicon substrate induced by coadsorption of small molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, –2007, – v. 9(3), – pp. 346–352. <http://dx.doi.org/10.1039/b612654e>

19. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, P. Mela, I. I. Potemkin, S. S. Sheiko, H. Börner, K. Matyjaszewski, A. R. Khokhlov, and M. Möller, Vapor-induced spreading dynamics of adsorbed linear and brush-like macromolecules as observed by environmental SFM: Polymer chain statistics and scaling exponents // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, – 2007, – v. 45(17), – pp. 2368–2379. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.21253>
20. K. Albrecht, M. Gallyamov, X. Zhu, M. Moeller, Supramolecular Assembly of Defined Polymer Nanoobjects // *Macromol. Chem. Phys.*, – 2007, – v. 208(13), – pp. 1409–1415. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200700141>
21. M. O. Gallyamov, I. S. Chaschin, A. I. Gamzazade, and A. R. Khokhlov, Chitosan molecules deposited from supercritical carbon dioxide on a substrate: Visualization and conformational analysis // *Macromol. Chem. Phys.*, – 2008, – v. 209(21), – pp. 2204–2212. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200800419>
22. Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник, Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // *Рос. хим. э. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)* – 2008, – т. LII(3), – сс. 56–65.
23. R. Adelmann, P. Mela, M. O. Gallyamov, H. Keul, and M. Möller, Synthesis of high-molecular-weight linear methacrylate copolymers with spiropyran side groups: Conformational changes of single molecules in solution and on surfaces // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2009, – v. 47(5), – pp. 1274–1283. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.23230>
24. M. O. Gallyamov, B. Tartsch, I. I. Potemkin, H. G. Börner, K. Matyjaszewski, A. R. Khokhlov, and M. Möller, Individual bottle brush molecules in dense 2D layers restoring high degree of extension after collapse-decollapse cycle: directly measured scaling exponent // *Eur. Phys. J. E*, – 2009, – v. 29(1), – pp. 73–85. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2009-10451-5>
25. M. O. Gallyamov, S. Qin, K. Matyjaszewski, A. Khokhlov, and M. Möller, Motion of single wandering diblock-macromolecules directed by a PTFE nanofence: real time SFM observations // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2009, – v. 11(27), – pp. 5591–5597. <http://dx.doi.org/10.1039/b819011a>