



UCPH Nanoscience

Student Journal

UCPH Nanoscience

a student research journal

Udgivet af Institut for Naturfagernes Didaktik og Nano-Science Center,
Københavns Universitet, Danmark
E-versionen findes på tidsskrift.dk/index.php/NanoVidenskabKU
Printet af www.lulu.com
Denne udgivelse kan købes på markedspladsen på www.lulu.com
© til forfatterne 2016
ISSN: 2446-1873

Editor-in-chief

Thomas Just Sørensen

Editors

Per Hedegård

Tine Buskjær Nielsen

Bo W. Laursen

Production Editors

Idunn Prestholm

Sebastian Horst

Junior Editors

Your Names Here?

ABOUT THE JOURNAL

UCPH Nanoscience is not a peer reviewed journal, it is a journal that published opinion pieces and news from the Nano-Science Center and serves as a repository for student research performed as part of the Nanoscience degree programme at the University of Copenhagen.

Editorial

Fourteen years ago, I played a small part in the establishing of the nanoscience degree programme at the University of Copenhagen. By pure chance I ended up as one of the student supervisors welcoming the first class of students at the Nano-Science Center. I was a second-year chemistry student at the time, vaguely familiar with the nanoscience concept and highly contemptuous of all scientific fields, bar my own. My attitude towards other disciplines and interdisciplinary fields of study such as nanoscience has changed somewhat since 2002.

In this inaugural issue of UCPH Nanoscience – a student research journal most of the content is written by first-year nanoscience students. These students will come to master a truly interdisciplinary field of study, enabling them to link chemical, medical, physical and biological research, thus creating something new and valuable. This is no mean feat. I often compare learning a scientific discipline to that of learning a new language and the complete cultural heritage of a country utterly foreign to you. The nanoscience students learn four disciplines simultaneously.



Picture Professor Thomas Bjørnholm, director of the Nano-Science Center from the inauguration in 2001 to 2010, and to a large degree responsible for building the group of world-leading researchers that are part of the Nano-Science Center today. The picture was taken when Thomas Bjørnholm lead the team of researcher who were the first to study a single-molecule transistor.

Science students are introduced to their new ‘language’ by a native guide. Chemists are taught by chemists, that in turn were taught by chemist and who were brought up in a chemical tradition. The nanoscience students have no guides; they have to manage on their own. Surprisingly they do manage, and not only do they manage, they do very well and are highly sought after in research laboratories across the university and by companies such as Novozymes and Haldor Topsøe.

While the nanoscience tradition is still in the making, the students cope well by learning from their peers. To facilitate this process, new students must have access to the work of previous generation of students, which to me is the main purpose of this journal. For the Nano-Science Center faculty, this journal may nurture new interdisciplinary research projects and help improve consistency in the degree programme.

In the early years of the Nano-Science Center, the director, Professor Thomas Bjørnholm, succeeded in the colossal task of building a common nanoscience identity among the faculty. A group of people from diverse backgrounds and placed in different parts of the university. Today, the Nano-Science Center is an established unit.

Our task is to sustain the nanoscience students in building a nanoscience identity and a nanoscience tradition. It is my hope that this journal will be part of the tradition and will aid the students in broadcasting the winning nanoscience identity, and sharing it with the coming generations of students.

A handwritten signature in black ink that reads "Thomas Just Sørensen".

Thomas Just Sørensen
Editor-in-chief



Table of contents

Editorial	1
Table of Content	2
Welcome	4
Mission Statement	5
Thesis Submission Form	6
Competition	6
People Wanted	6
Papers	7
Ionisk selvsamlet nanomateriale af beta-naphthol violet og benzyldimethyldodecylammonium klorid – syntese, struktur og tyndfilm af stoffet.....	201601
Af S. Borgi, A. Hansen og M. Meyer	
Production of Thin Films with ionic self-assembled supramolecular order using the Dye Congo Red and the Surfactant Benzyldimethyldodecylammoniumchloride (BC12)	201602
Af A. A. Rosenberg, C. R Hilbert, D. C. Andersen and S. M. Matrawy	
Ionic self-assembly forming thin-films from an azo-dye and a surfactant).....	201603
Af J. H. M. Andersen, D. Himmelstrup, L. M. Høgel and M. Qasimi	
Syntese og ionisk selvsamling af tyndfilm med lamellar struktur af Po4R og Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid vha. spincasting.....	201604
Af J. Holmkvist, A. P. Gerhardt, M. B. Andreasen og S. Abokar	
Ionisk selvsamling med ponceau 4R og benzyldimethylhexadecyl-ammonium chlorid. Syntese, struktur og tyndfilm.....	201605
Af A. S. Anker, B. Özdemir, R. D. Schlosser og S. Sandager	
Ionisk selvsamling mellem farvestoffet Sunset Yellow og tensidet benzyldimethyldodecylammonium..	201606
Af H. Al-Saidi, J. F. Iversen, K. Bendixen og L. E. Nielsen.	
Synthesis of a nanomaterial from Trypan Blue and benzyldimethyldodecylammonium..	201607
Af A. R. F. Jessen, L. A. Nielsen, M. B. Sletfjerding and P. Bennekou	
Ionisk selvsamling af nanomaterialet Ponceau 4R og tris(benzyldimethyltetradecylammonium) dihydrat..	201608
Af B. Riisgaard, J. Johansen, M. Berling og P. L. Vincent	

Creation of Ionic Self-assembled Thin Films with Surfactant Benzyltrimethyltetradecylammonium (BC14) and Dye Beryllon II with Nanoscopic Order..... 201609

Af F. J. Bohr, R. B. Nielsen, P. P. Nyemann and S. G. Stenspil

Ionisk selvsamling af nanomateriale bestående af Trypan Blue og benzyltrimethylhexadecylammonium chlorid..... 201610

Af C.R. Brøgger, N. Kold, M. Norup, K.T.F. Storm

Ionisk selvsamlet nanomateriale af beryllon II og benzyltrimethylhexadecylammonium chlorid - syntese, struktur og tyndfilm af stoffet.. 201611

Af A. Svendsen, C. K. R. Kirchert , O. Christensen, S. K. S. Koscielniak

Ionisk selvsamling med farvestoffet hydroxynaphtol blue og tensidetbenzyltrimethyldodecylammonium-chlorid.. 201612

Af J. Kæstel-Hansen, M. Danielsen, R. T. Trojaborg og M. A. Pedersen

Ionic Self-Assembly of Beryllon II and BC18 (Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid) – Synthesis, Structure, and Thin Films..... 201613

Af A. Ø. Madsen, A. L. J. Willumsen and M. K. Petersen

Production of nanomaterial through ionic self-assembly and spin casting.. 201614

Af A. Grefsrund, A. Mahmood, M. Rasmussen and O. Schöbel

Welcome

It is with great pleasure and poorly hidden excitement that we give you the first issue of the student journal of the nanoscience degree programme at the University of Copenhagen. UCPH Nanoscience – a student research journal will feature all research projects performed by the Nanoscience students at the University of Copenhagen. The journal features articles written by students in courses and at the conclusion of research projects. The language of the journal is Danish and English (UK/US), although News & Views and opinion pieces will be predominantly in English (like this one).

The printed copy of UCPH Nanoscience - NanoVidenskab KU in Danish - that you hold in your hand is a rare, occasional piece, a true collectible. UCPH Nanoscience is an e-journal and new issue will be available here: tidsskrift.dk/index.php/NanoVidenskabKU

We will keep you informed on new issues on the Nano-Science Center webpage and notice boards, so you ought not to worry about missing an issue.

We hope you will welcome this journal with open arms, as we aim to have it portray the identity of the Nano-Science Center (your identity), by publishing the work of the nanoscience students (your work).

Most professors at the Nano-Science Center carry the single-discipline labels of biologists, physicists, pharmacologists and chemists, while the students are multi-disciplinary nanoscientists. The Copenhagen flavour of nanoscience is at 15 years still in its adolescence. At the Nano-Science Center, nanoscience is not a flavour of physics or materials science, but a truly multidisciplinary degree programme. And although the professors reside in a single discipline, the work of University of Copenhagen nanoscience students span all the topics, where science on the nanometer scale is relevant. This journal will exhibit the broad range of fields where nanoscience is relevant when it serves as a repository of all nanoscience bachelor projects.

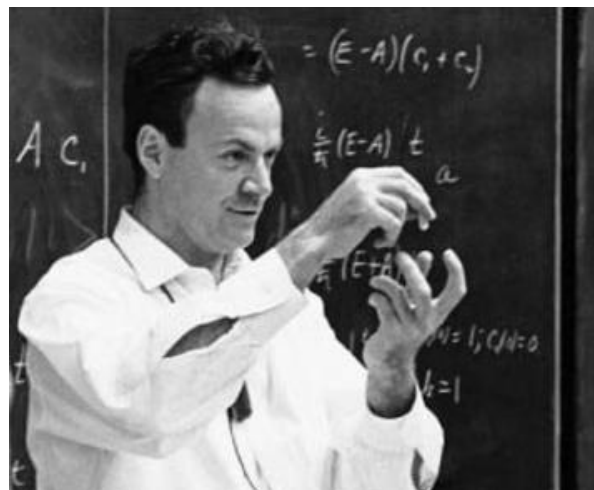
We hope that you will support this journal, and use it to familiarise yourself with all the research that takes place at the Nano-Science Center. And should you use the journal to advertise nanoscience we will only encourage you. The official scope of the journal is laid out in the mission statement. By making the journal an integral part of the nanoscience degree programme, we wish to increase the visibility of the nanoscience education and the Copenhagen flavour of nanoscience.

Tine Buskjær Nielsen
Nano-Science Center administrator

Thomas Just Sørensen
Editor-in-chief

Professor Bo W Laursen
Director of the Nano-Science Center

Professor Per Hedegård
Head of studies, Nanoscience



Picture Richard Feynman, the ‘father’ of nanoscience.

Mission Statement

The scope of UCPH Nanoscience – a student research journal is to document the breadths of research performed by students at the Nano-Science Center at the University of Copenhagen. This is accomplished by publishing all bachelor theses submitted to obtain a bachelor degree in nanoscience. Each volume of the journal will contain up to four issues, and will be published online at:

tidsskrift.dk/index.php/NanoVidenskabKU

The journal is not indexed or included in any abstract services. The papers may only be cited as opinion pieces, bachelor theses, and reports.

Target audience

Current, past and prospective students of nanoscience and the related disciplines, and the faculty of the Nano-Science Center, University of Copenhagen.

Contributors

The main contribution will come through the submission of all bachelor theses as articles in this journal. ‘Forskningspraktik’ research trainee reports is also a source of interesting material for the journal. All theses and reports must be written in the supplied templates (Word/LaTeX) and adheres to a strict page limit, supporting information may be included. For each report, a short summary is written by the editorial staff. The summary will feature a photo of the student.

Students are encouraged to submit research



Picture Per Hedegård is the Head of studies for the nanoscience degree programme and Professor of Physics at the University of Copenhagen.

articles written as part of their course work to the journal. Shorter letters, full papers, and reviews will be included in the journal as papers

Submitting of opinion pieces and relevant News & Views items are encouraged from students and faculty at the Nano-Science Center.

Content

Each issue will contain:

- Masthead
- Editorial
- Table of content
- News & Views
- Papers
- Theses
- Reports

The Papers and Reports sections will only be included if contributions have been received.

Editorial line & Peer review

The editors consider the quality of the submitted papers and the tone of the opinion pieces. Reports and thesis are submitted for examination and is published as is. There is no peer review on the theses and reports.

Thomas Just Sørensen
Editor-in-chief

Professor Bo W Laursen
Director of the Nano-Science Center


Professor Per Hedegård
Head of studies, Nanoscience



Picture Bo W. Laursen is the Director of the Nano-Science Center and Professor of Chemistry at the University of Copenhagen.

Thesis Submission Form

At submission the bachelor thesis and reports must include a filled in version of this form:

Author: Name _____ Short description of research group _____ Short bio _____
Supervisor: Title & Name _____
Title: _____
Embargo period & supervisor consent: No embargo _____ Yes: 1 year _____ Yes: 2 years _____
Embargo/ direct publication approved by supervisor: _____
Signature _____
Author photo (315x315 pixels): 
Consent: The undersigned confirm that there are no issues preventing the publication of the thesis in the online repository (after the embargo period given above). Name (type) _____ Date _____ (start of embargo) Signature _____
The thesis should not be published: _____ , but please include bio & summary: _____

The content of the form will be used in the short summary written by the editors for each thesis and report. The supervisor has an option to embargo the publication if necessary. If confidentiality issues should arise, the thesis may be withheld from publication in the repository.

Competition



UCPH NanoScience
NanoVidenskab KU
UNIVERSITY OF COPENHAGEN
STUDENT RESEARCH PAPERS



UCPH Nanoscience needs a logo

Can you do better? The journal needs a logo to replace the temporary logo designed by the editor in chief. All suggestions are welcome, but you are encouraged to design a logo that reflects spirit of the Copenhagen flavour of nanoscience and the nanoscience student body. The prize is two vintage bottles of Verdi sparkling wine.

Suggestions should be send to the editor-in-chief by December 1st 2016 at tjs@chem.ku.dk.

People Wanted!



UCPH Nanoscience is looking for staff

We are looking for 4 junior editors/reporters determined to shape the future of the student journal. The junior editors will be responsible for running the journal and provide student relevant content for the News & Views section. The junior editor positions are filled on a voluntary basis and not paid. Contact Thomas Just Sørensen at tjs@chem.ku.dk for more information or to apply.



PAPERS

Ionisk selvsamlet nanomateriale af beta-naphthol violet og benzyl-dimethyldodecylammonium klorid – syntese, struktur og tyndfilm af stoffet

S. Borgi, A. Hansen og M. Meyer

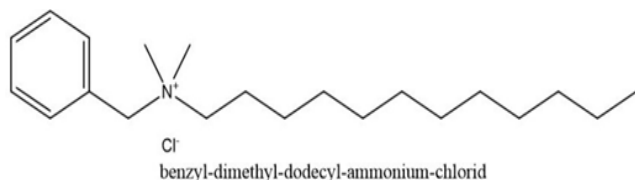
Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

Et nanokompleks er dannet ved hjælp af sammensætning af farvestoffet beta-naphthol violet og tensidet benzyl-dimethyldodecylammonium klorid. En teoretisk model er blevet opstillet for enhedscellen, som viser fordeling af farvestof og tensid. Elementaranalysen viser at for hvert molekyle fremkommer to vandmolekyler. Mikroskopi og AFM billeder viser at komplekset danner store og små krystaller. Af TEM-billederne fremgår det tydeligt at komplekset danner en tyndfilm, der ikke er stærk nok til at holde sig selv oppe.

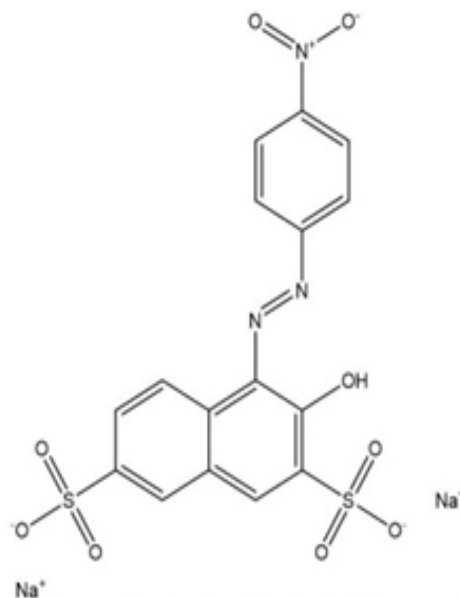
Introduktion

Ionisk selvsamlende strukturer, er en metode til at skabe materialer helt ned på nanoskala ("bottom up").¹ Intermolekylære kræfter mellem ladet molekyler, gør det muligt at samle komplicerede strukturer med høj orden (ion-ion velsekvrkning).^{2,3} Ionisk selvsamlende systemer støder vi på ude i naturen, hvor avancerede kemiske systemer bliver dannet i levende organismer.

Ved ionisk selvsamling af azo-farvestoffet beta-naphthol violet (NaVi), og et overfladeaktivt tensid benzyl-dimethyldodecylammonium klorid (BC 12) (se figur 1), bestående af hydrofile og hydrofobe grupper, var det muligt at få syntetiseret en lamellar struktur på tyndfilm v.h.a spin casting. En pakningsmodel blev opstillet, samt udførelsen af atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissions-elektronmikroskopi (TEM), massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialskaningkalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi (UV/vis) og røntgendiffraction (XRD). Der regnes også et teoretisk rumfang af det fremstillede nanomateriale således en pakningsmodel vil kunne understøtte teorien.



Figur-1 Tensid (BC12)



Disodium 3-hydroxy-4-((4-nitrophenyl)azo)naphthalene-2,7-disulphonat

Figur-2 Farvestof (NaVi)

Eksperimentelt afsnit

Syntese

Forsøget blev udført med farvestoffet; beta-naphthol-violet (NaVi) (figur 2) og tensid; benzyl-dimethyldodecylammonium klorid (BC12) (Figur 1). Først blev 0,68g NaVi tilsat 100mL vand og dernæst blev 1,36g BC12 tilsat 100mL vand. Derefter blev 0,5mL - 1,0mL af BC12 opløsningen tilsat NaVi opløsningen, med et tidsinterval på 20-30 sekunder, indtil hele opløsningen af BC12 var blandet med NaVi opløsningen. Derefter blev der foretaget en sugfiltrering af den samlede opløsning, for at få nanomaterialet filtreret fra opløsningen. Filteret blev sendt til tørring i 2 døgn for at komme af med så meget overskydende vand som muligt, hvorefter nanomaterialet

blev skrabet af filteret.

EA og MS

For at finde ud af renheden af stoffet, blev der udført elementaranalyse og massespektrometri (EA & MS). Til elementar analysen blev en teoretisk mængde beregnet, hvilket blev sammenlignet med de fundne data.

Spincasting

Der blev klargjort prøver på 2 stk. glasplader, én med 5mg 1mL opløsning og én med 1mg 1mL opløsning til spincasting, der skulle bruges til optisk mikroskopi og AFM.

Absorbtiionspektroskopi

En opløsning på 50µL af prøven på 5mg 1mL opløsning glaspladen, blev blandet op med diklormetan (DCM) og indsat i maskinen.

DSC

Der blev afmålt 4,3 mg af nanomaterialet, som blev indkapslet i en aluminiumsbeholder. Aluminiumsbeholderen med nanomaterialet blev indsat og steg i temperature over en bestemt tid.

XRD

Der blev også foretaget en pulver-røntgensdiffraktion, for at undersøge strukturen af nanomaterialet, så der kunne komme et teoretisk bud på hvordan nanomaterialet pakker sig i en enhedscelle.

Struktur og pakning

BC12 og NaVi strukturere blev tegnet på kvadratisk papir med passer og lineal, hvor længderne blev tilpasset Van der Walls-radier, bindingslængder og vinkler i et passende størrelsesforhold. Disse beregninger blev herefter brugt til at ind passe nanomaterialet i en enhedscelle der skulle passe bedst muligt.

Mikroskopi

Begge prøver på hhv. 5mg 1mL opløsning og 1mg 1mL opløsning blev placeret under mikroskopet, hvor nanomaterialet blev undersøgt med polariseret lys, epi-polariseret lys, bright-field samt epi-bright-field i 20x zoom.

AFM

Der blev udført atomic force microscopy (AFM), for at se hvor tyndt nanomaterialets forskellige lag var, ved at foretage forskellige højdemålinger. Her blev der gjort brug af funktionen "no contact-mode" for ikke at sætte mærker i tyndfilmen eller beskadige krystaller i nanomaterialet.

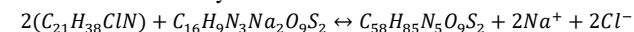
TEM

Til sidst blev der udført transmissionselektronmikroskopi (TEM), hvor en dråbe af 5mg 1ml opløsningen blev påsat et kobbernet (MASH 250), kobbernettet blev indsat i TEM mikroskopet og det gjorde det muligt at se tyndfilmen i kobber gitteret. Prøverne befandt sig beholder 4, på pladserne A1 og B1.

Resultater og Diskussion

Syntese

Reaktionsskema for syntese:



Som det kan ses af tabel 1, stemmer de teoretiske værdier for fordelingen af grundstofferne i produktet ikke helt overens med data fra elementar analysen. Der blev så konjugeret med to vandmolekyler, hvilket fik værdierne til at være meget tætte på de målte data. Alle grundstoffernes værdier ligge under +/-0,5% i afvigelse og derfor kan elementar analysen i hvertfald bekræfte at syntesen næsten har ramt helt rigtigt med at det forventede produkt $C_{58}H_{85}N_5O_9S_2$ er blevet dannet. Med $2Na^+ + 2Cl^-$ som biprodukter adskilt under filtreringen.

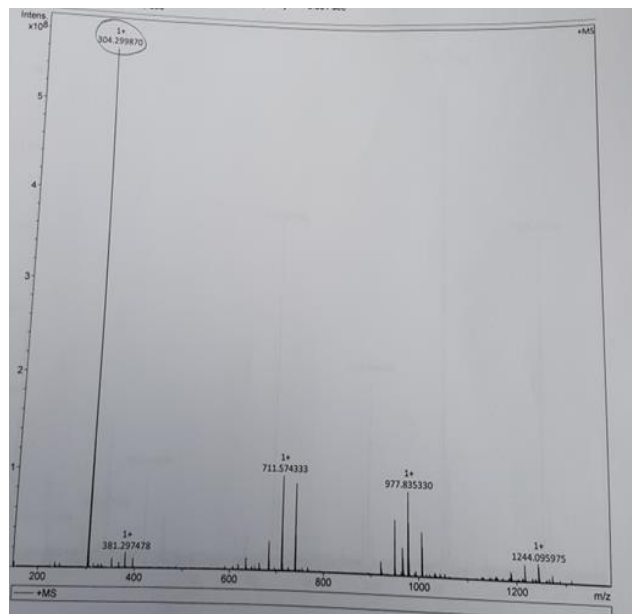
Elementaranalyse data

Atom masse %	Teori	Fundne værdier	Konjugeret 2(H ₂ O)
C	65,691	63,28	63,52
H	8,079	8,23	8,18
N	6,604	6,4	6,387

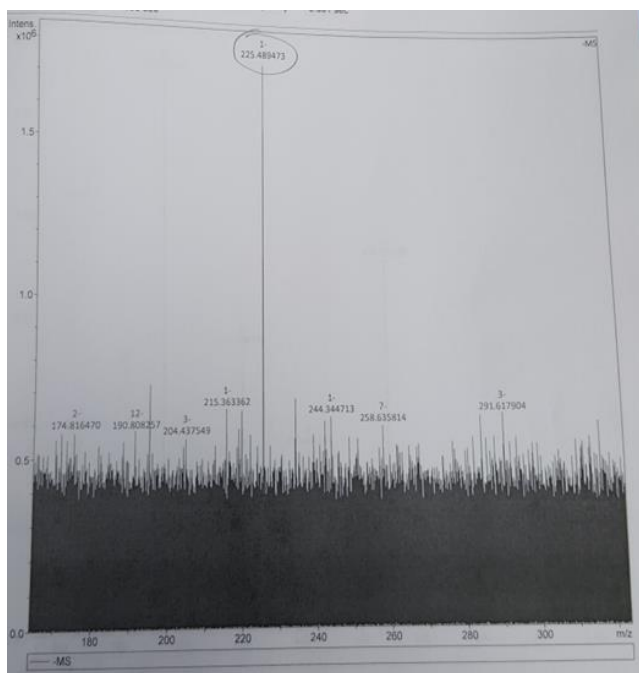
Tabel-1 Teoretiske og målte værdier for fordelingen af grundstoffer i nanomaterialet.

Massespektrometri

Massespektrometri analysen, viste et top punkt for tensidet BC12(se figure 3). Tensidet var det eneste materiale med en positiv ladning. Farvestoffet NaVi kan også ses at have ramt et toppunkt på massespektrometrien som det negativt ladet stof(se figur 4). Dog kan der kun findes et enkelt peak, selvom stoffet har 2 negative ladninger. Men at det skulle have 2 frie negative ladninger er usandsynligt, da ionen ville være meget ustabil.



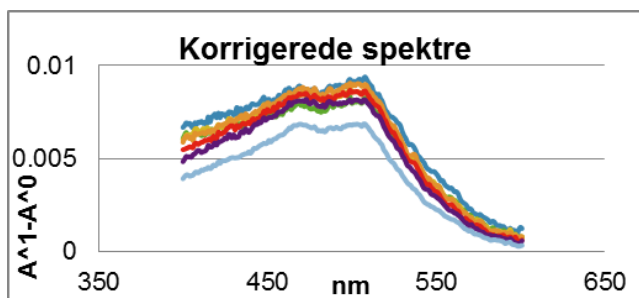
Figur-3 graf for massespektrometri resultater positiv ladning



Figur-4 graf for massespektrometri resultater negativ ladning

Absorbtionspektroskopi

Absorbtionspektrotopi er en metode til at bestemme om et materiale ligger i en lamellar struktur. Ydermere blev vinklen (α) beregnet som beskriver vinklen mellem normalen (glaspladen) og farvestoffet. Ved at plote korrigerede data, kan det ses at materialet absorbere lys i bølgelængderne fra 468nm til 507nm der er de blå og turkise farver(se figur 5). Ud fra de respektive bølgelængder i tabel 2 beregnes vinklerne (α) som ses i tabel 2. På figur 6, kan der ses absorptionsen som funktion af ændring i vinklen mellem farvestof og normalen. Med en acceptabel fejlmargen på $\pm 1^\circ$, antydes det at farvestoffet ligger næsten lodret til normalen i en ordnet struktur.

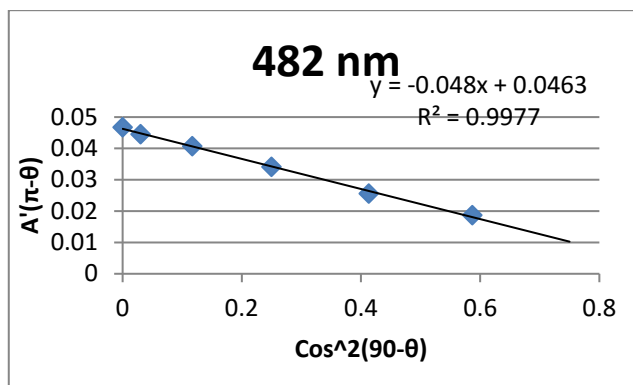


Figur-5 graf over de korrigerede spektre

Udvalgte bølgelængder

λ	α
468 nm	$82,56^\circ$
482 nm	$81,50^\circ$
507 nm	$82,56^\circ$

Tabel-2 udvalgte bølgelængder samt vinkler på glaspladen i absorbtionspektroskopien



Figur-6 lineær regression af bølgelængden 482 nm

Struktur

Der blev lavet beregninger med passer og lineal for at få tegnet en virtuel udgave af molekylet for farvestoffet og tensidet. Disse beregninger kom frem til at tensidet og farvestoffet havde de mål der kan ses i tabel 3.

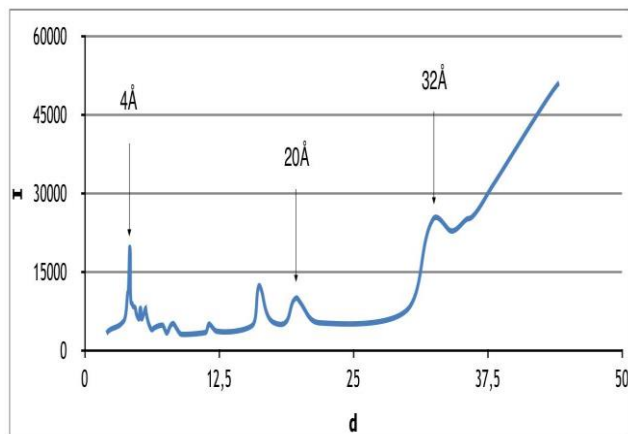
Mål af farvestof og tensed

	Farvestof	Tensid
Højde	11,5Å	19,3Å
Brede	9,2Å	5,8Å
Dybde	3,6Å	3,4Å
Areal	$105,58\text{Å}^2$	$113,51\text{Å}^2$
Volumen	$380,07\text{Å}^3$	$385,93\text{Å}^3$

Tabel-3 beregning af stoffernes dimensioner

XRD

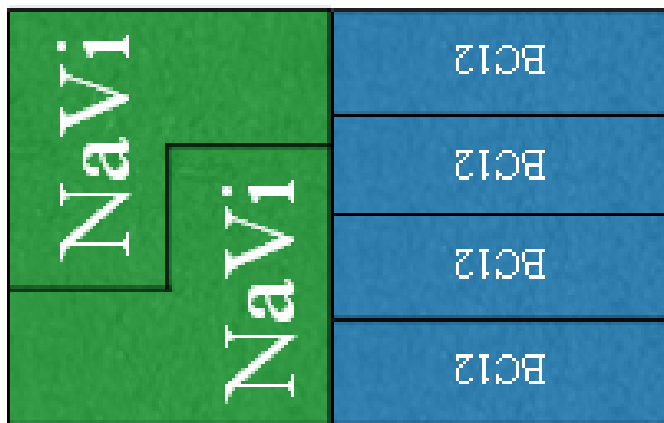
Figur 7 viser nogle peaks med afstande på d-aksen fra XRD analysen: 4Å, 20Å og 32Å, hvor punkterne er tydelige peaks og passer godt med dybden, højden og bredden på enhedscellen, hvis den skal stemme overens med den tidligere beregnede volume af nanomaterialet. Grafens peaks er smalle og tydelige, hvilket er en klar indikation for at der er høj orden i nanomaterialet. XRD'ens data giver altså en enhedscelle med målene: B: 32Å, H: 20Å, D: 4Å. Dataen passer ligeledes godt overens med beregningerne for det teoretiske rumfang, så længe man går ud fra at farvestoffet befinder sig to gange i enhedscellen, og at for hvert farvestof er der to stykker tensid.



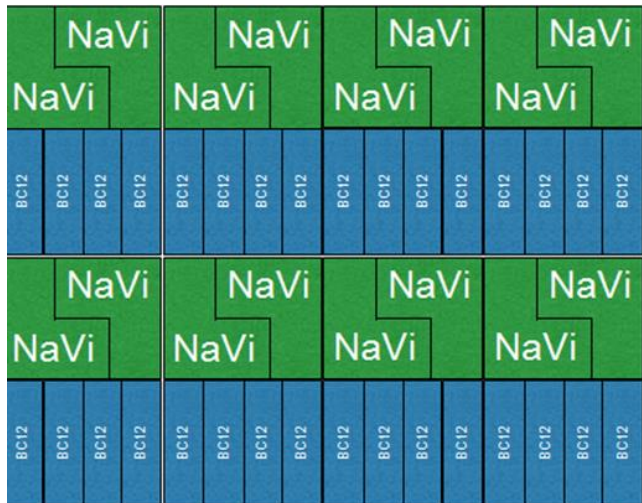
Figur-7 graf med afmærkede punkter for enhedscellens dimensioner

Pakning

Figur 7 viser hvordan tensiddet og farvestoffet pakker sig i enhedscellen. Da tensiddets hale ikke er så lang, er det muligt for tensiddet at næsten "stå" vinkelret på farvestoffet, hvilket også dataen fra UV/vis påviste. Tensiddets hoved passer ligeså godt i forhold til farvestoffet, da det igen gør det nemt at pakke. Grundet enhedscellens størrelse: $32\text{\AA} * 20\text{\AA} * 4\text{\AA}$, er der plads til at farvestoffet kan forekomme to gange i enhedscellen og fylde den godt ud, med udgangspunkt i hypotetiske beregninger af volume af nanomaterialet, og derfor er det også muligt for at der kan være fire gange tensid. Da dimensionerne på tensid og farvestof er så gode, er det altså en nem struktur at arbejde med, og derfor er den også nem at pakke.



Figur-8 enhedscelle for nanomateriale'



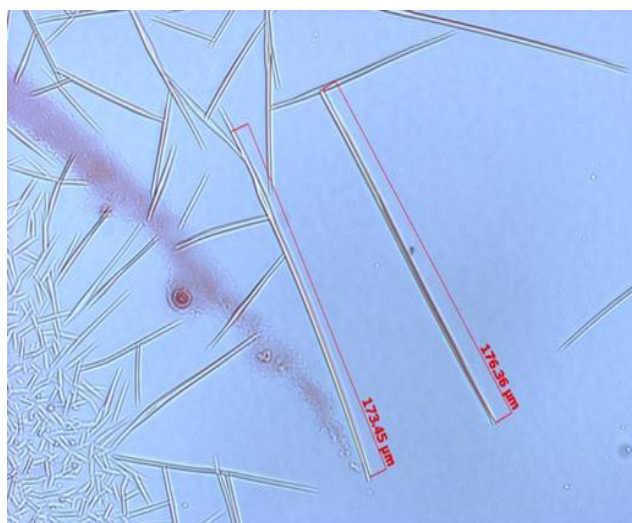
Figur-9 pakningsmodel af nanomateriale

Mikroskopi

Figur 10 vises tydelige dannelser af krystaller, meget smalle, samt lange og store krystaller, afmålt op til $176\mu\text{m}$ i længden (Figur 11). Selvom der er tydelige tegn på krystaller, så diffrakterede tyndfilmen ikke lyset. Dvs. tyndfilmen danner krystaller, men disse krystaller drejer altså ikke lyset.



Figur-10 5mg 1mL opløsning taget midt i prøven med EpiPol 20x zoom

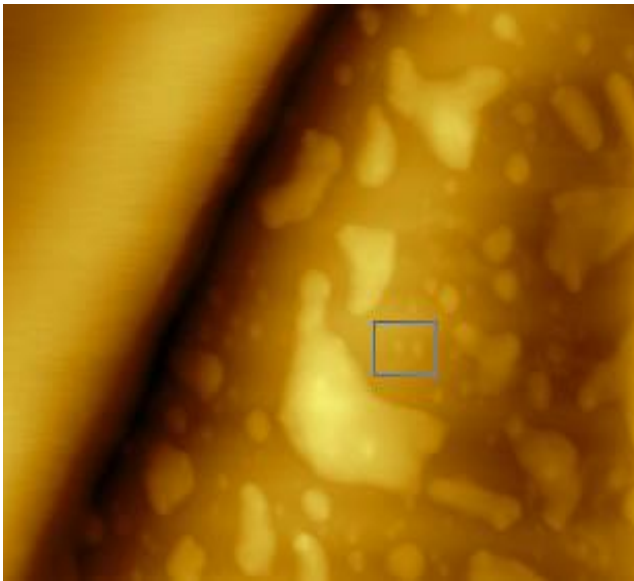


Figur-11 5mg 1 mL opløsning med fokus på krystallængder taget med Pol 20x zoom

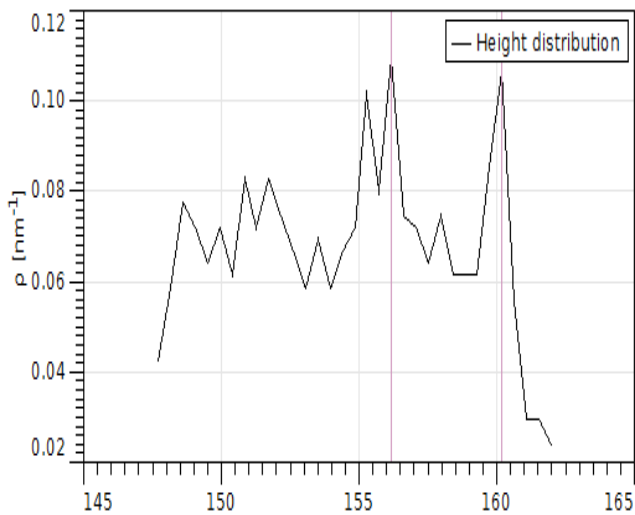
AFM

Efter databehandlingen blev der opdaget krystaller, og forskellige fase-overgange. Bl.a. kan man se faseovergangen fra en flydende (venstre) til en krystallinsk tilstand (højre) på figur 14, som bliver splittet af den store krystal. Der blev kigget lidt nærmere på den flydende del af AFM billedet på figur 12, hvor et markeret område blev data behandlet i Gwyddion softwaren, hvorved det kom frem at ved de to markerede peaks (markeret med 2 lodrette linjer) er der en højde forskel på 3,5 nm, hvilket passer meget godt med enhedscellens højde.

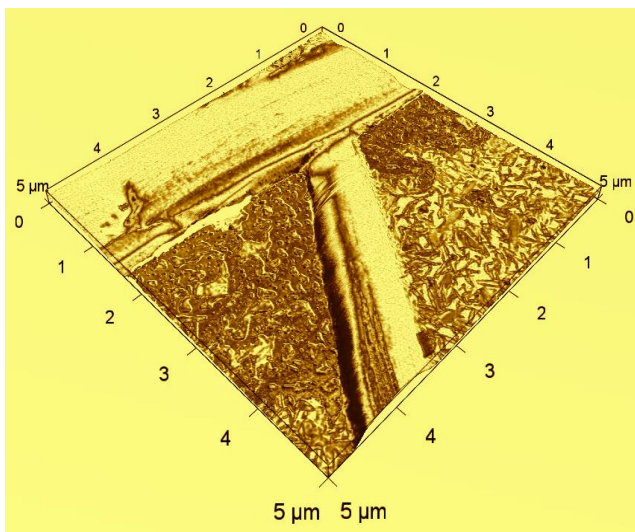
Figur 14 viser en 3D-repræsentation af nanomaterialets overflade, hvilket giver en meget god idé om hvordan tyndfilmens overflade ser ud. Selv med de store krystaller.



Figur-12 markeret område brugt til figur 13



Figur-13 graf over højde distributionen i x akse, i markeret område

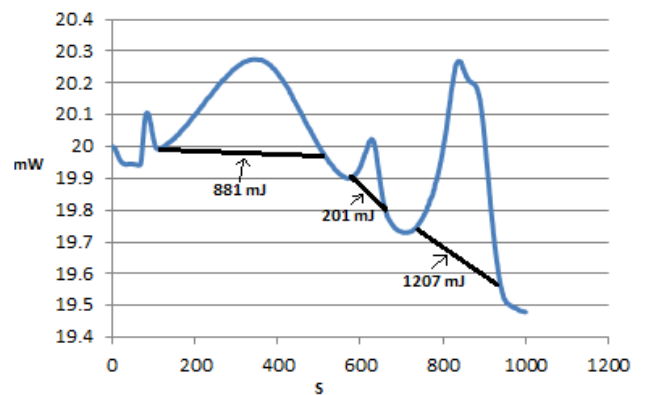


Figur-14 3D illustration med AFM af et udvalgt område for nanomaterialet

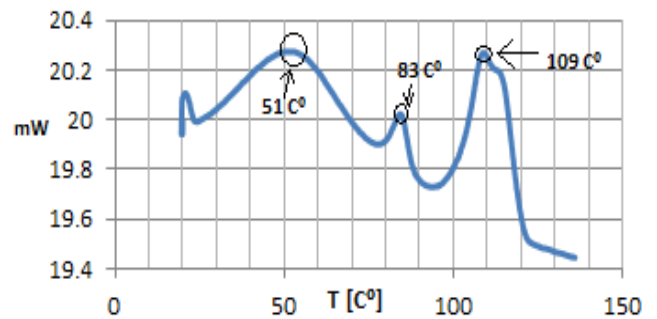
DSC

Princippet i DSC er at specificere faseovergangene i et stof. Ud fra figur 15 kan der ses 3 endoterme faseovergange. Første faseovergang strækker sig over intervallet 22-78 grader, hvilket indikere intet definerbart smeltepunkt. Anden faseovergang strækker sig over 80-84 grader, mens tredje faseovergang strækker sig over intervallet 100-120 grader, dvs. at nanomaterialet smelter lidt efter lidt. Ved at finde arealet under kurverne, bestemmes mængden af energi som der skulle kræves for at smelte nanomaterialet (Figur 15). Figur 16 viser de estimerede top temperature for selve faseovergangene. Faseovergangene i nanomaterialet stemmer overens med dataene fra AFM og XRD, som viser en delvis krystallinsk og delvis lamellar struktur.

Heat flow i sekunder



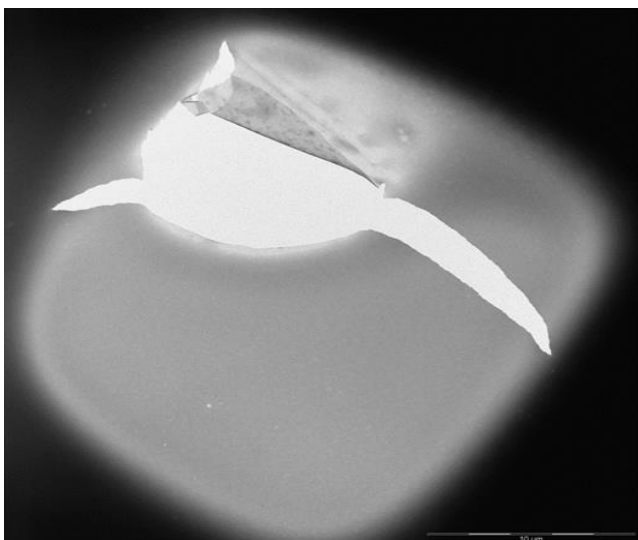
Figur-15 graf over mængder af energy brugt til faseovergange



Figur-16 graf over temperature for smeltepunkter i nanomaterialets faseovergange

TEM

Billederne taget fra TEM viser en tyndfilms lignende struktur i et enkelt af gitterets celler (se figur). Dog kunne der ikke blive zoomet længere ind da varmen fra mikroskopet forårsagede den tyndfilms-lignende-struktur til at krølle sammen. Data fra forsøget kan dog kun vise os en lignende struktur, men kunne dog ikke sige noget konklusivt da der ikke kunne blive zoomet nok ind.



Figur-17 overordnet, tydeligt lag tyndfilm ses fra TEM billedet

Konklusion

Ud fra beregninger og analyser kunne der konkluderes at et selvsamlende nanomateriale blev dannet. AFM viste dog at dette materiales balance mellem lamellarstruktur og krystaldannelse var en meget lille grænse. Enhedscellen dannet ud fra XRD resultaterne gav en god understøttelse til volume beregningerne af materialet. Som sagt, viste ikke kun AFM, men også mikroskopien en fin lille grænse mellem krystal dannelse og ren tyndfilm. DSC data viser at i den afleverede prøve var der 3 faseovergange, som igen understøtter teorien om et dannet nanomateriale bygget op af et tensid og et farvestof hvor efter det samlede materiale ville indgå i en faseovergang. Under elementar analysen kunne ses tydeligt hvor tæt på det ønskede materiale, var dannet. Da kun 2 vandmolekyler skulle til for at få afvigelserne under +/- 0,5%. For så at opsumere, det ønskede materiale blev dannet, men den havde en meget lille grænse mellem lamellarstruktur og krystalinsk.

Tak til

Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Miguel Carro, Cecilie Lindholm Andersen og Tue Hassenkam. Ikke mindst tak til Københavns Universitet for at stille materialer og laboratorie til rådighed.

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: qxp321@alumni.ku.dk

- 1 A.L. Rosa, M. Yan, R. Fernandez, X. Wang og E. Zegarra, Portland State University, 2013, 1-43. Link: [http://www.pdx.edu/pnaa/sites/www.pdx.edu.pnaa/files/\(2013\)_Topdown_Bottomup_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in_%20the_contect_of_PEN%20Lithography.pdf](http://www.pdx.edu/pnaa/sites/www.pdx.edu.pnaa/files/(2013)_Topdown_Bottomup_Approaches_to_Nanotechnology__An_overviwe_in_%20the_contect_of_PEN%20Lithography.pdf)
- 2 C. F. J. Faul, Adv. Mater. 2003, 15, 673-683
- 3 Y. Guan, M. Antonietti, C. F. J. Faul, Langmuir 2002, 18, 5939-5945

Production of Thin Films with ionic self-assembled supramolecular order using the Dye Congo Red and the Surfactant Benzyltrimethylammoniumchloride (BC12)

Anders A Rosenberg, Christoffer R Hilbert, Daniel C Andersen and Sarah M Matrawy

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

The chemical process known as ionic self-assembly (ISA) creates highly ordered supramolecular structures through ionic interactions. In this paper we have taken this principle and applied it to the creation of a compound made from the dye Congo Red and the surfactant benzyltrimethylammoniumchloride (BC12). The product, and its structural properties, has been analysed through a variety of methods to further our understanding of different factors effects on the ISA process. Clear signs have been found that point to a supramolecular structure in our material.

Introduction

Previous scientific articles have demonstrated that by using the ionic forces between molecules, it is possible to create ordered supramolecular structures through the process ionic self-assembly.^[1] This article examines the chemical and structural properties of the self-assembled nanomaterial created by mixing the dye Congo Red and the surfactant benzyltrimethylammoniumchlorid. This article is part of a greater project to examine the different resulting structures, created by different dyes and surfactants.^[2] The goal of this grand project is to research and map out the different factors that affect the ISA process. By more intimately understanding the different factors that affect ISA, we can more easily design a reliable method of creating structured materials. During this project, several different types of analysis, including elemental analysis, transmission electron microscopy (TEM), spin casting, X-ray diffraction (XRD), ultraviolet and visual spectrometry (UV / VIS), atomic force microscopy (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to examine the chemical and structural properties of our nanomaterial. We have spin casted the nanomaterial to examine the structural properties in thin films, through a variety of different methods of analysis. We will in this article describe and discuss in detail the synthesis and the results and data for each analysis.

Experimental Section

Materials. The dye Congo Red and the surfactant BC12 were used (Figure 1). To prepare the aqueous solutions, and all other uses of

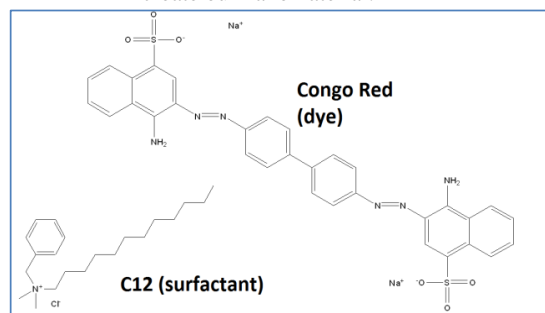
water, deionized water was used.

Synthesis and Characterization. The reactants were mixed in a 2:1 mole relationship, of surfactant:dye. 2% solutions of the reactants were created using deionized water. 1 gram of dye was used, and the appropriate amount of surfactant was then calculated as:

$$\frac{1g}{696.66\frac{g}{mol}} * 2 * 339.98\frac{g}{mol} = 0.976g \text{ surfactant}$$

The surfactant was then slowly added to the dye solution in 0.5 mL aliquots while stirring. The resulting compound was after 3 hours, vacuum-filtrated through a normal filter. The resulting powder was then dried. To analyze our material in future tests, some of the compound was dissolved in solutions of 50/50 dichloromethane/methanol. The dichloromethane and methanol used for this were of purity percentages above 99%. Elemental analysis (C, H, N) and mass spectrometry were performed to determine the purity and make-up of our compound. The phase transitions of the compound were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The compound was heated from 20 Celsius to 230 Celsius at a rate of 10 K*min⁻¹. Optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM) were used to study the structural nature of our compound. X-ray diffraction (XRD) was used to examine the thin film structure. Atomic force microscopy (AFM) was applied to examine the topographical surface of our thin film compound. The software Gwydion was used to analyze the data from the AFM. UV-VIS spectroscopy was used to examine the thin film structure.

Figure 1. The dye (Congo Red) and the surfactant (BC12) used to create our nanomaterial.



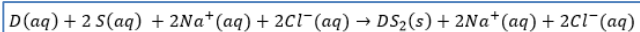


Figure 2. The reaction between our dye (D) and surfactant (S) in water, gives us our nanomaterial (DS₂) and some Na and Cl as waste products.

	C	H	N
Theoretical %	68.59	7.93	8.65
Experimental %	69.01	7.89	8.66
Deviation	1.54	0.05	2.64
Deviation with water	0.42	0.04	0.01

Table 1. The elementary analysis results. The table shows the deviations of the experimental results from the theoretical value, without and with 2 added H₂O molecules.

Discussion

Synthesis

A nanomaterial has been synthesized using ISA by mixing the dye known as Congo Red, and the surfactant benzyldimethyldodecylammonium chlorid, both shown in Figure 1. This article has its focus on the dye Congo Red, and seeing what kind of effect a surfactant with a carbon-chain of twelve, as opposed to 14 or 16, has on the structural properties. The two compounds were first dissolved in water, to split the ionic bonds of Na and Cl in the dye and surfactant respectively. The dye and surfactant solutions were then mixed in the proportion given in the reaction formula (1:2) as seen in figure 2. By mixing the two solutions, the positively charged ammonium ions in the surfactant should create ionic bonds with the negatively charged sulfonate ions in the dye, leaving behind our nanomaterial as the product, as

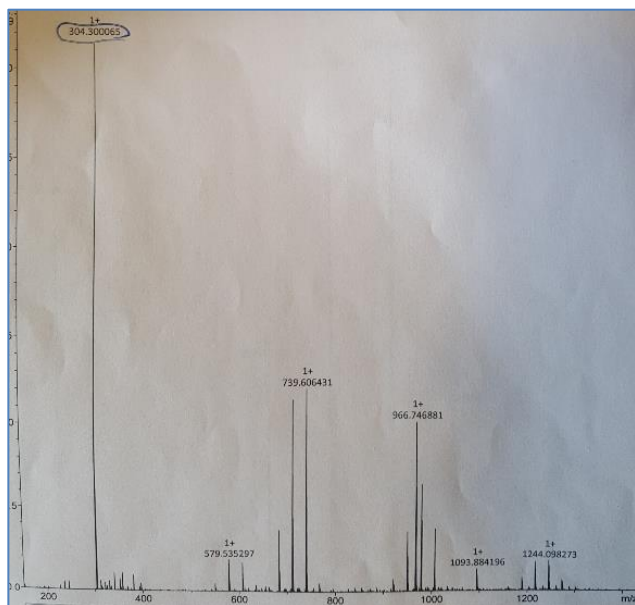


Figure 3. The positive mass spectrometry spectrum for our nanomaterial, showing a tall marked peak at 304, which is also the molar mass of our surfactant.

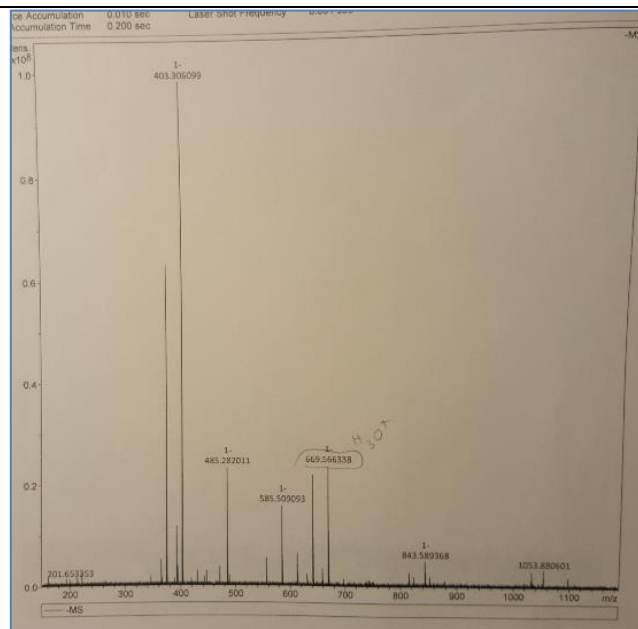


Figure 4. The negative mass spectrometry for our nanomaterial, showing the marked peak at 669, which is also the molar mass of our dye molecule + a hydronium ion.

well as aqueous sodium chloride. Our percent yield was calculated to be 148.4%, implying that there is large amounts of either impurities or leftover water. This corresponds with the fact that even after drying, the product still seemed moist. To confirm that the nanomaterial our theory suggests was created, and to determine the purity, the product was analysed through elementary analysis and mass spectrometry. Elementary analysis is a method that can experimentally determine the relative mass-percentages of different atoms in the molecule, which can then be compared to the theoretical mass percentages as shown in Table 1. Initially the deviations seemed much too high, but by adding two water molecules to the equation, the deviations fell to acceptable values. This implies that there was leftover water in our product, which was hence picked up in the elementary analysis. Mass spectrometry was used as another tool to determine purity. The molar mass of our surfactant ion is 304.54 g/mol. This ion only has one positive charge and a clear peak at 304.3 can be seen because of it, as shown in Figure 3, marked with a blue circle. Our dye ion has a molar mass of 650 g/mol, but has two negative ions, so a peak at 325 g/mol should be seen on Figure 4. The peak at this value is extremely small, but the peak at the value 669 is seen clearly, as seen in Figure 4, marked with a circle. It is assumed this value is the combined molar masses of our dye and a hydronium ion (650.7+19). In conclusion, the surfactant can clearly be identified in the analysis, while the dye isn't as clearly represented. There is clearly some leftover water left in our product, clearly shown in the elementary analysis. As such, our final product includes water, but the nanomaterial can clearly be identified.

Structure

Molecular Models

To understand how our nanomaterial is packed, it is crucial to know the geometric shapes and sizes of the individual molecules. In order to find the shapes, the molecules were drawn out on paper

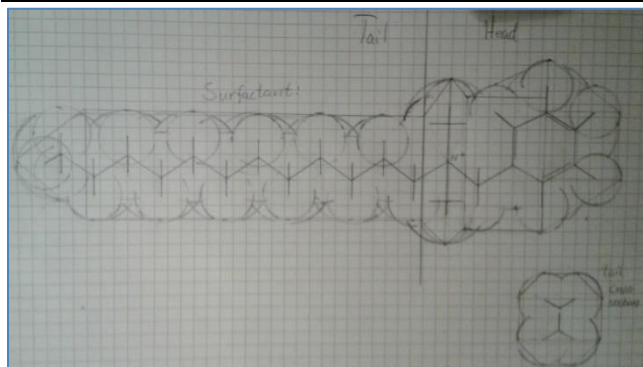


Figure 5. The molecular model for our surfactant BC12. Along with a model of the carbon-chain cross-section in the bottom right.

in 2D to visualize the approximate shapes of the molecules. The results are shown in Figures 5 and 6. In Figure 6, the estimated geometric shape was chosen to be a parallelogram, but due to uncertainty in the drawing and chem draw not allowing us to measure the angle, the shape of a rectangle was chosen. In Figure 6, two oxygen atoms were ignored due to the functional groups being the only part of the molecule to have a 3D shape in or out of the paper. For the surfactant, see Figure 5, the approximate shape is a rectangle, but due to the larger sizes of the benzene and amine

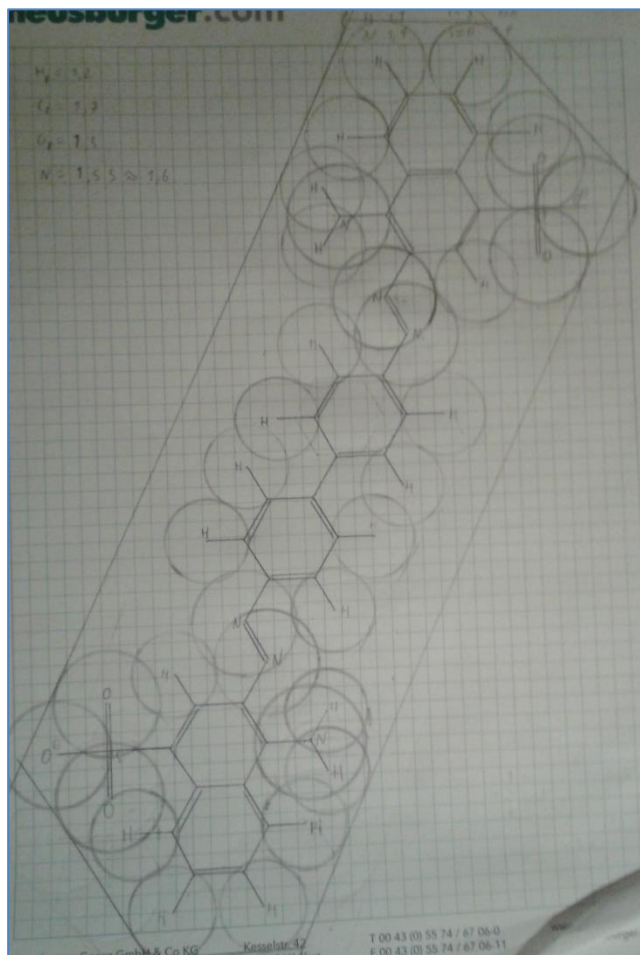


Figure 6. The molecular model for our dye Congo Red.

	Dye	Surfactant Head	Surfactant Tail
Length	27.87Å	8.8Å	15.1Å
Width	6.67Å	6.7Å	4.6Å
Depth	4.3Å	5.57Å	4.2Å
Area	185.89Å ²	58.96Å ²	19.32Å ²
Volume	632.04Å ³	328.41Å ³	291.73Å ³

Table 2. The estimated dimensions, area and volume of our dye and surfactant.

head, the shape was separated into a rectangle and an ellipse. To avoid as many miscalculations as possible, when measuring the size and dimensions, a program called “chem-draw 3D” was used, more specifically version 15.0 of the program. The program allowed measurements across the molecule without any hand calculations, the program gave the results in table 2.

X-ray Powder Diffraction

X-ray diffraction was used to examine the structure of the created nanomaterial. The examined product was first pulverized into fine powder using a mortar and pestle and then analysed. By charting the data in a plot of intensity against 2θ , we get the powder XRD pattern for our nanomaterial, as shown in Figure 7. To find the relevant dimensions of our product molecule, the 2θ values are converted to distances, d , in accordance with the modulated Bragg’s Law:

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin(\theta)}$$

Where n is 1, λ is the fixed wavelength of the apparatus and θ is our angle. By doing this for all the data points, and plotting it once again, the distances at which the intensity peaks can be found. These three distances are shown in Table 3, along with their approximate uncertainties.

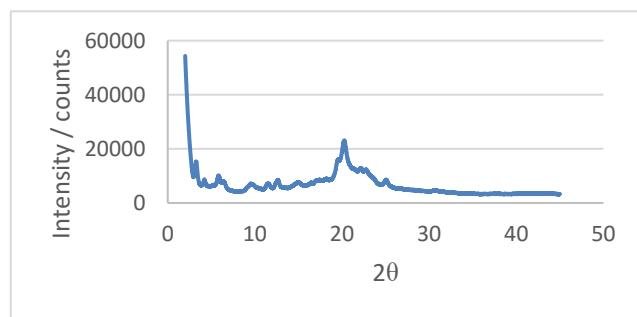


Figure 7. The Powder XRD pattern for our nanomaterial. A graph of the intensity against 2 times the angle.

	Distances [Å]	Uncertainty [%]
d^x	27.09	5.44
d^y	20.97	2.37
d^z	4.37	0.52

Table 3. The distances, d , found at the 3 peaks of the XRD data, along with their respective estimated uncertainties.

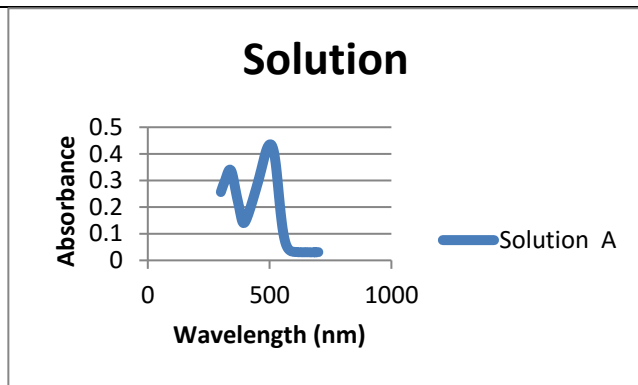


Figure 8. The absorbance of our nanomaterial in a 50% DCM, 50% Ethanol solution

With these 3 distances, a model for how the unit cell of our supramolecular structure is formed, can be produced. The three distances roughly correspond to the expected values, with the exception of d^y . Given the clear similarity between the distances found through molecular models, as shown in the “Molecular Models”, chapter and the distances found via. XRD, it is clear that the unit cell of our structure only consists of a single molecule. These three distances multiplied also give us a volume of 2485 \AA^3 . The theoretical volume of our molecule was earlier estimated to be 2078 \AA^3 . This gives us a percent deviation of 16.38. However, there is a large margin of error in the theoretical estimates of volume of molecules, given that it is close to impossible to fully predict the way a large molecule structures itself three-dimensionally. Assuming the molecular volume is 2482 \AA^3 , the density of our nanomaterial can be determined. The molar mass of our material can be found by adding the unit weights of the individual atoms and adds up to 1295.8 g/mol

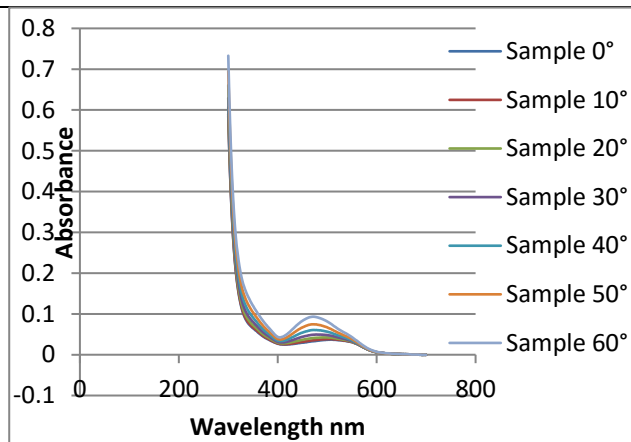
$$2482 \text{ \AA}^3 * (6.022 * 10^{23}) \frac{1}{\text{mol}} * 10^{-24} = 1494.9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\left(\frac{1295.8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1494.9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} \right)^{-1} = 0.87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

The volume of one molecule is known, so the avogadro constant is first multiplied to get the volume of one mole, and then convert that to cm^3 . Then the molar mass is divided with the volume per mole to get the density.

Ultraviolet-visible Spectroscopy

UV-Vis was run on our solution to determine the absorbance of our nanomaterial at wavelengths going from 300nm to 700 nm. It can be seen that the absorbance of wavelengths in the proximity of 350 nm (UVA) and 500 nm (green) is very high; the absorbance of violet light at 400 nm is lower while the absorbance of red light, at 600-700 nm, is almost zero with the absorbance most likely being background absorbance from the cuvette. With our nanomaterial being a red azo-dye, this would be expected. Looking at our thin films, a lower absorbance can be seen all across the spectrum, which should be expected, seeing as it is a very thin sample that was shot by the light. The points of high absorbance, while almost the same as in the solution, differentiates itself by having its peak absorbance at 300 nm. This indicates that the thin film’s absorbance of UV light is a lot



higher than our solution. Light was

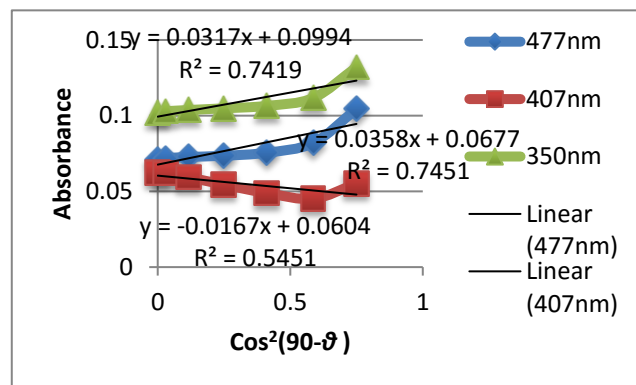


Figure 9. The different absorbance observed by looking at our thin-film at different angles.

Figure 10. The absorbance observed at the different wavelengths and angles of our thin-film, used to determine our angle.

then shot through our film at 6 different angles, by doing this the angle at which our azo-dye builds itself up can be determined, by looking at the absorbance of the different angles. Plotting all the angles at 3 different wavelengths (477, 407 and 350) with $\cos^2(90 - \theta)$ on the x-axis, linear regression was performed on the plots. Using the a and b values in our linear functions and our background spectrum as a c value, the constant $K_f = \frac{b-c}{2+\frac{a+b}{\sqrt{K_f}}}$ was found, which was used to determine our angle: $\alpha = \arccos\left(\sqrt{\frac{K_f}{2+\frac{a+b}{\sqrt{K_f}}}}\right)$. It was found that at the 3 different wavelengths the angle differed by a maximum of 6 degrees, with an average value of 79.48° . With this information it was concluded that the azo-dye is angled at approximately 80° in our nanomaterial.

Packaging

A suggestion for the packaging of our unit cell is shown in Figure 11. This model was created using the correct molecular heights and widths, and minimizes the amount of free space within the unit cell. The black box surrounding the unit cells are the unit cell dimensions, as found in the XRD chapter.

Images of the Compound

Optical Microscopy

A very uniform surface was seen on the microfilm, shown in figure 12, except for some lines assumingly are due to scratches in the underlying glass, from when the glass was cleaned with acetone

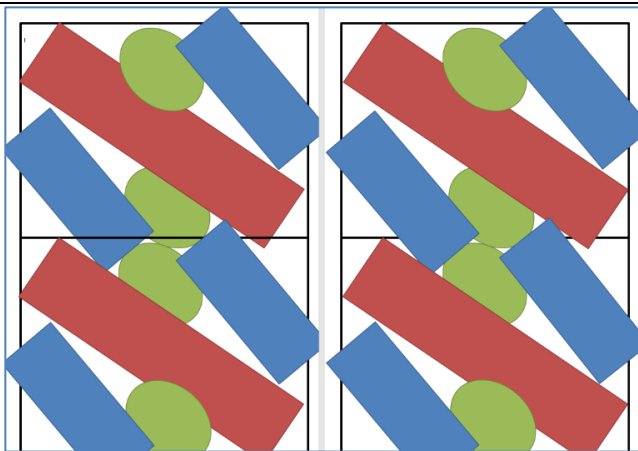
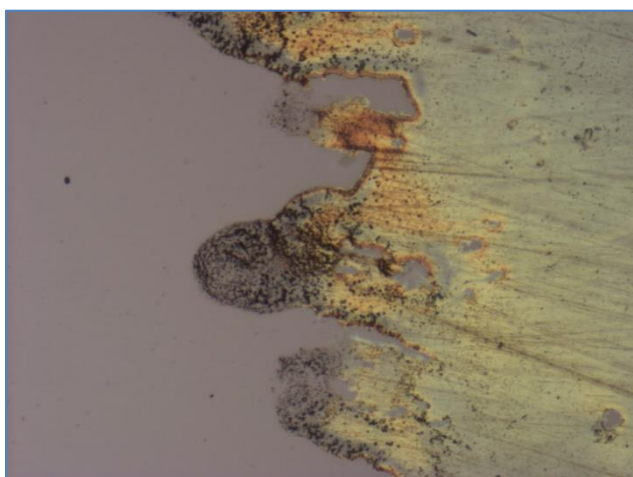


Figure 11. Suggested packaging model. The red box represents the dye part of the molecule, the green represents the surfactant head, and



the blue the surfactant chain.

Figure 12. Shows the edge of the sample, and the concentrated undissolved material therein. 10x EpiBF

and methanol, and used some paper towels to dry the glass. On the edges of the microfilm, as seen in Figure 12, sharp edges and black spots can be seen. The sharp edges indicate, that there is a microfilm as opposed to a random collection of matter. The black spots could be dust or other contaminations that have landed in the solution, or collection of undissolved nanomaterial, both heavy enough to be spin-cast to the edge of the microfilm.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

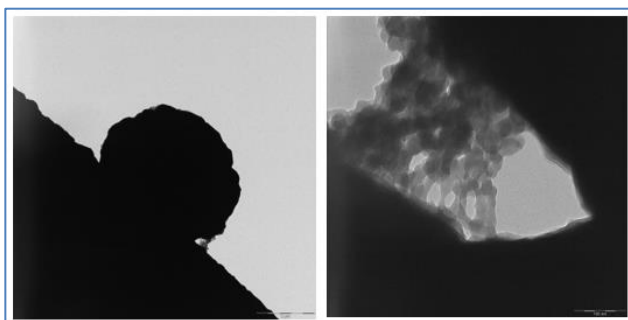
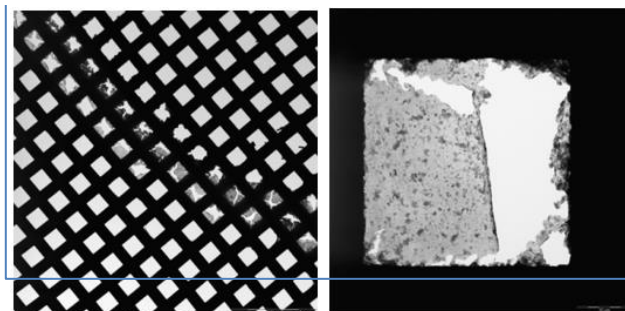


Figure 13. TEM micrograph of nanomaterial test 1

Figure 14. TEM micrograph of nanomaterial test 2



To better examine the structural properties of our dye, a transmission electron microscope (TEM) was used. TEM has the advantage of operating at a lower wavelength than normal optical microscopy, since it uses electrons instead of electromagnetic radiation. This allows it to study things of a much smaller order. Two tests were performed. In the low concentration test, a little lump could be seen, as shown in Figure 13. There was no easy way to analyze this test. The second test, as shown in Figure 14, shows a specific structure of clean folded edges. Upon shooting electrons through our material, the test displayed motion as a result

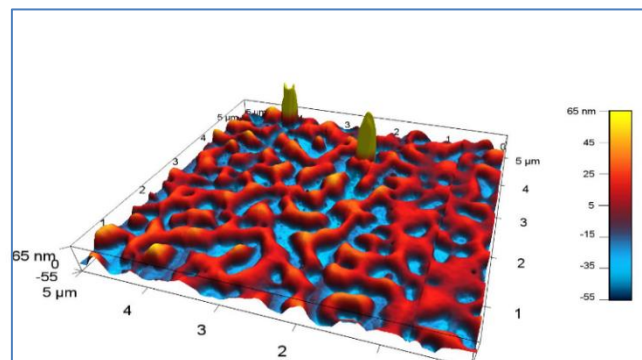


Figure 15. 3D render of our AFM data. Shows a mountain-like/valley structure.

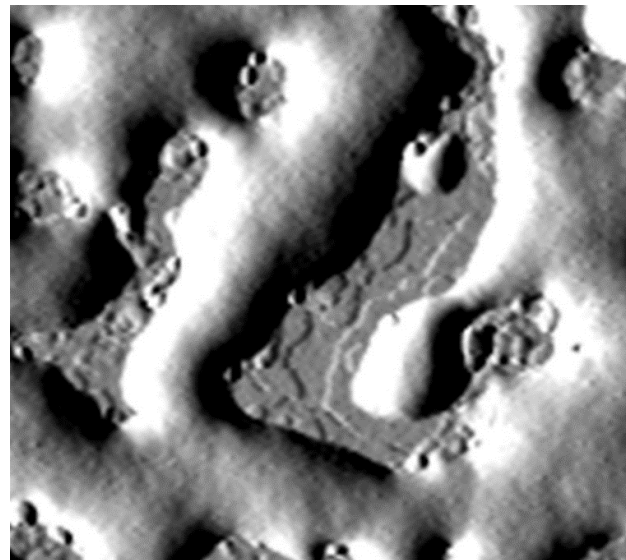


Figure 16. A zoom where the structural layers are clearly visible.

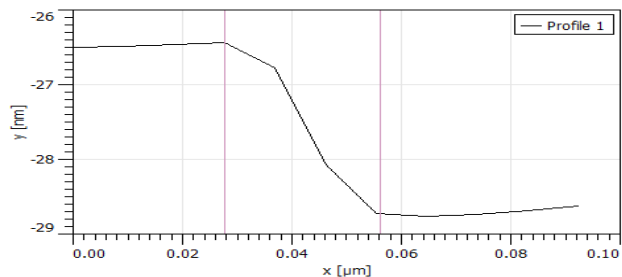


Figure 17. The graph showing the difference in height of the two layers.

of the heat. In Figure 14, the image scaling can be seen in the lower right corner, and is shown to be $10\mu\text{m}$, which is 100.000 \AA . From interpreting Figure 14, it can be concluded that the nanomaterial has formed a clear ordered structure.

Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM was used to directly examine the surface of our material on a thin film. As shown in Figure 15, the surface looks like a mix of hills and valleys and no large micro films can be seen, which was expected based on the microscopy pictures (see Figure 14). On Figure 16 small indentations on the bottom of the valley can be seen, which could be an example of our materials special lamellar structure. Measuring the height of the layer through a graphing tool (see Figure 17), it was found to be 2.28nm or 22.8 \AA tall, which is similar to our unit cell height of 20.97 \AA . This height, 22.8 \AA is our assumed layer height.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC means "differential scanning calorimetry", and is used to analyze transition states by heating a sample at a specific rate, while measuring the temperature change in the sample. There are 3 peaks in our data, so 3 possible transition states, as shown in Figure 18. After calculating the transition energy (the area under the peaks) in each transition state, the following data has been collected in Table 4. Comparing Table 4 with results from previous articles^[1], has shown that the melting point for a similar nanomaterial, with the same dye and a longer surfactant (BC16),

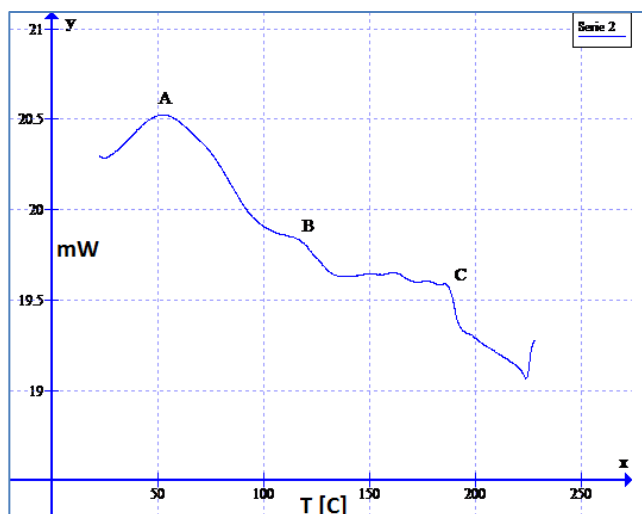


Figure 18. The DSC data plotted as temperature (Celsius) against heat flow (mW).

Peak	Degrees	Area from average.	ΔH
A	54,2C	164,827mJ	42,92J/g
B	117C	8,929mJ	2,33J/g
C	187C	5,448mJ	1,42J/g

Table 4. The data from the DSC analysis, shown in a table.

has a melting point around 228-235 degrees Celsius. The only difference between BC12 and BC16, is 4 carbon atoms at the end of the carbon chain. Compared with the highest measured result, peak C, it gives a temperature difference of 41-48 degrees Celsius, caused by a total of 8 carbon atoms. Such a large jump in melting point is highly unlikely, and other previous results from the same collection of melting points, show that a difference in BC1X chains for identical dyes, gives a melting point difference of either 3 or 12 degrees Celsius in both higher and lower melting points, per two carbons per chain removed for most dyes. So our melting point and corresponding transition state must be somewhere to the right on Fig 18, beyond our measurements, possibly the top of the unfinished peak at the end of the graph around 225+ degrees Celsius, close to the previous result.

Conclusions

The structural properties of the nano-material, created by combining Congo Red and BC12. Most of our analysis's point towards a specific structure. Our results, on the whole, point towards a macroscopic structure created by ISA. The XRD and UV-VIS data, points towards a unit cell within a larger ordered structure, which was sketched in Figure 11. Pictures from TEM also hint at a supramolecular structure. The only result that throws doubt on this structure is the AFM results, which show an overall structure of valleys that looks a bit off. But at the same time, the AFM also showed small lamellar structures on the bottom of the valleys which points toward, at the very least, localized ISA-structures.

Acknowledgements

We would like to thank the people who helped us with both the practical work and the writing of this report: Cecilie L. Andersen, Miguel Carro, Marco Santella, Tue Hassenkam and Freja E. Additionally we would like to give a big thanks to our professor Dr. Thomas Just Sørensen for directing and assisting our work throughout the entire process.

Notes and References

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: mhj720@alumni.ku.dk

- 1 Y. Guan, M. Antonietti, and C.F.J. Faul, *Langmuir*, 2002, **18**, 5939-5945.
- 2 M. Santella and T.J. Sørensen, *ChemNanoMat*, 2015, **1**, 253-258.

Ionic self-assembly forming thin-films from an azo-dye and a surfactant

J. H. M. Andersen, D. Himmelstrup, L. M. Høgel and M. Qasimi

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

This paper details a process for creating thin-films using ionic self-assembly with a high degree of ordering. We show through several complementary analyses that we've successfully synthesized our target compound, that we've successfully created an orderly thin-film, and proven our process viable.

Introduction

Look at nearly any green plant and you will see a self-assembled solar panel.[1] This trick from nature has long been sought after but putting together billions of molecules just right has understandably proven to be finicky.[2] To impose order in a world driven towards chaos, nature's favorite tool has got to be self-assembling structures: Everything from DNA replication to protein folding happens through self-assembly given the right conditions.[3,4,5] For example, creating a million identical copies of a DNA strand is as simple as mixing an enzyme with amino acids and applying heat.[6] Nature, through self-assembly, will do the rest. If we could better understand the conditions required for self-assembling structures with high order, we might be able to replicate other useful aspects of Nature such as light-sensitive chlorophyll for making cheaper solar panels.[7,8,9]

In this paper we will explore the process of creating a thin-film using ionic self-assembly. Using two readily available building blocks. The question of whether our process was successful will be answered through analysis of x-ray diffraction, UV absorption, DSC, elementary analysis, mass spectrometry, microscopy images, AFM images, and TEM images.

To summarize the results, our synthesis yielded useful nano material with good purity, verified by elementary analysis. X-Ray diffraction confirmed our postulated crystalline structure, and microscopy images, AFM images, and TEM images confirmed the presence of a layered thin-film.

Results & Discussion

Synthesis

Hydroxynaphthol and BC14 salts (table 1) are used as powder. Hydroxynaphthol is a flat molecule with a dark blackish color (figure 1, top left and bottom left). BC14 is an elongated module and completely white (figure 1, top right and bottom right).

Since our azo-dye has three negative charges and our surfactant has a single positive charge, we began synthesis by preparing three times as many surfactant molecules as dye molecules. Both the dye and the surfactant readily dissolves in water but the new dye-surfactant compound should have a much lower water solubility. Using this property, we can mix (figure 2, left) our 1% aqueous solution of dye with our 1% aqueous solution of surfactant and any precipitation ought to be the dye-surfactant compound we're looking for. After

extensive vacuum filtration (figure 2, right) and drying at 40 °C, we ended up with a blackish powder (figure 3) weighing in at 0.63g (2.32 mmol), which is 25% of the theoretical maximum output. This yield was high enough for all our subsequent experiments.

A 1% and a 5% solution were created by dissolving 100mg of powder in 100ml and 20ml DCM, respectively. These solutions were used to create spin-casted samples by carefully depositing a single drop from each solution on two different slides, rotating at 3000 rpm. The 1% solution did not leave any detectable material on the slide so the rest of this article will only refer to the slide created with the 5% solution.

Table 1: Materials used in synthesis.

class	Molecule name	Chemical formula
Azo-dye	Hydroxynaphthol	(C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃)
Surfactant	Benzyltrimethyltetradecylammonium chlorid (BC14)	(C ₂₃ H ₄₂ ClN)

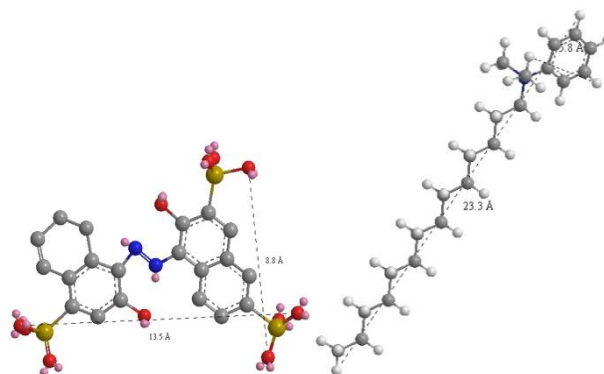


Figure 1. Molecule structure and powder of azo-dye Hydroxynaphthol (left) and surfactant BC14 (right) .



Figure 2: Mixing azo-dye and surfactant and vacuum filtration of the mixture.

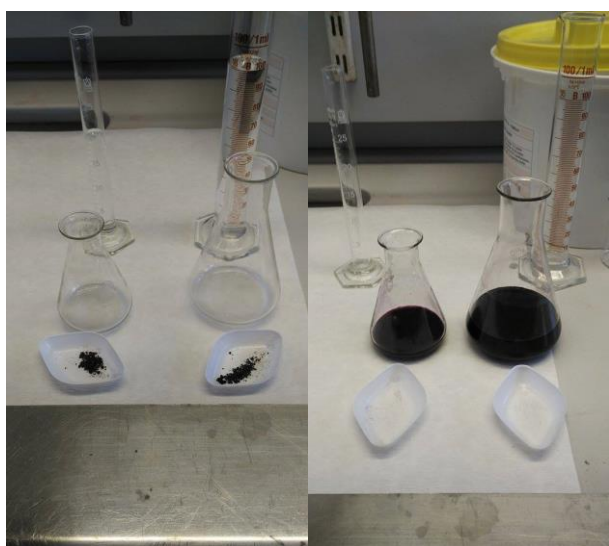


Figure 3: Compound before being dissolved in DCM. A solution with 100 mg to 20 mL (left) and a solution with 100 mg to 100 mL (right).

Mass spectrometry

When determining mass over charge of the ions in our compound, our surfactant stands out clearly at ~ 332 m/z (figure 4).

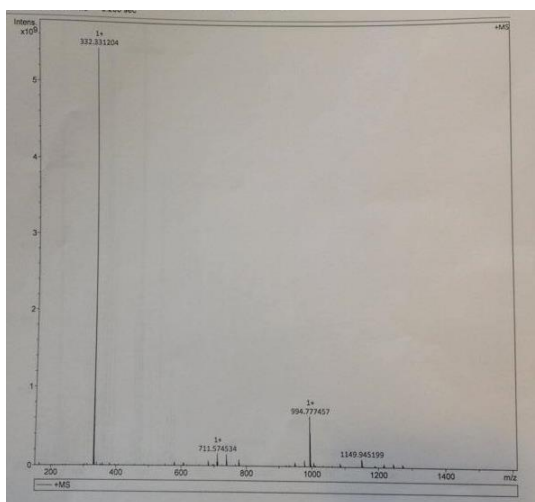


Figure 4: Mass spectrometry results for positively charged ions. The highest peak represents the surfactant.

Elementary Analysis

Given the chemical formula of our compound, $C_{89}H_{137}N_5O_{11}S_3$, we would expect elementary analysis to show 69% carbon, 8.91% hydrogen and 4.52% nitrogen.

Table 2: The theoretical and measured percentages of C, H and N in our compound. The measured percentages correspond to the theoretical when two water molecules is added to every azo-dye surfactant complex.

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Difference
Expected:	69%	8.91%	4.52%	
Experimental:	67.68%	9.44%	4.17%	1.32pp
With 2(H ₂ O):	67.43%	8.96%	4.42%	0.48pp

Adjusting for two water molecules per dye-surfactant complex brings our expected values within 0.5 percentage points of our experimental results (shown in table 2). This tells us the product is free of impurities.

Absorption Spectrometry

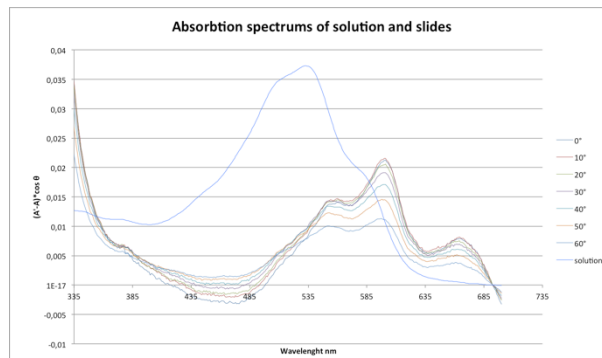


Figure 3: absorptions spectrums showing the different between solution and slide.

Table 3: Calculated dipole angles in material on slide.

Wavelength (nm)	Angle
666	68.81
602	66.27
558	60.80

By shining polarized light through our sample at different angles and measuring the absorbance (figure 5) we can deduce the angles of dipoles. These angles are relative to the normal of our slide and we therefore cannot tell in which direction the dipoles are leaning. Calculating the angle of a dipole at a given wavelength is done with these equations:

$$k = \frac{\frac{(a+b)}{(b-c)}}{2 + \frac{(a+b)}{(b-c)}}$$

$$\alpha = \alpha \cos \sqrt{k}$$

In the above equations, 'a' is the slope of the linear regression through the absorption measurements of the slides at different angles, 'b' is the intercept point, and 'c' is the absorption of a blank slide. Calculating the angles at the three peaks (666nm, 602nm and 558nm) hints at two dipoles at 68.81 and 60.80 (table 3).

Structural analysis

We calculated the theoretical dimensions of our azo-dye and surfactant to give a suggestion to how the molecules pack (table 4). Because of the azo-dye having three negative charges (from the three sulfonic groups), and the surfactant having a single positive charge, our compound will make cells in an ion-grid in a ratio of 1:3. That leaves a limited number of options for supramolecular structuring. We know that the heads of the surfactants will 'latch on' to the azo-dye due to the charge being at the nitrogen molecule - while their tails will point away from the dye. It is plausible that the surfactant tails will have lower energy when located along each other because of dispersion forces in the long chains of carbon.

Table 4: Dimensions of the components calculated only from theoretical bond-lengths and vdW-radii.

Theoretically approximations	Hydroxynaphto 1 Blue	Benzalkonium -14	BZK-14, head	BZK -14, Tail
Side length1	16.5 Å		8.2 Å	4.58 Å
Side length2	11.8 Å		6.1 Å	5.80
Area	194.7 Å ²		50.0 Å ²	19.2 Å ²
Thickness/length h	5.5 Å	25.7 Å	5.7 Å	20.0 Å
Volume	1070.9 Å ³	669.0 Å ³		
Molar mass	620.5 g/mol	368.0 g/mol		

X-Ray Diffraction

By shining x-rays at different angles at our powder sample and measuring the reflections, we are able to gain an insight into the crystalline structure of our dye-surfactant compound. Using Bragg's law which relates the angle of x-rays to grid sizes, we've graphed (figure 6) the unit distances found in our compound as indicated by the peaks.

We see a clear peak around 4-5 angstroms, a peak at ~37 to 45 angstroms, and a small one at 15 angstroms. This information suggests that the unit cells in the crystal has the dimensions equal to the length of the surfactant plus the side length of the azo-dye (around 37.5 Å). Thus, the unit cell is fairly flat: 5x15x37.5 Å³.

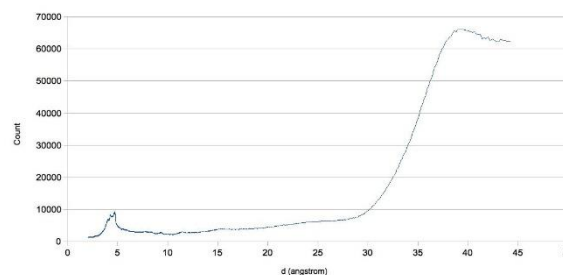


Figure 4: X-ray diffraction graph. We can see that we have 2 very clear peaks, the first peak at about 5 Å and a second peak at 37.5 Å. These lengths correspond nicely with our calculated packing model.

Spatial Packing

When the lengths of the unit cell (adjusted by the XRD-results) are applied to measure the density they yield a number very close to what we thought - considering that it is an organic compound with a density greater than water (as shown below). This supports the idea of the unit cell being a general property to our compound.

$$\frac{1724.5 \text{ g/mol}}{5 \text{ Å} * 15 \text{ Å} * 37.5 \text{ Å}} = 1.018 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{6.022 * 10^{23} \text{ n/mol}}{10^{24} \text{ Å}^3 / \text{cm}^3}$$

The unit cell of the nano material consists of three surfactants and a dye molecule. The surfactants are attached to the azo-dye from both sides, so that they form layers of alternating azo-dye and surfactant. When packed tightly, the unit cell can be described as a box with a height more than twice that of its width.

Because of the negative charges being placed on opposite sides of the azo-dye it's very likely that the lowest energy level of packing is, when the surfactants lie side to side in alternating direction, to spread out their positive charge (as shown in Figure 7).

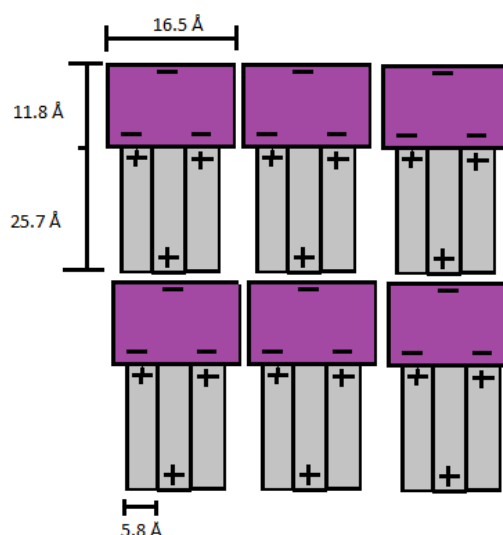


Figure 5: Sketch showing packing structure of our dye (purple) and surfactant (grey).

Microscopy

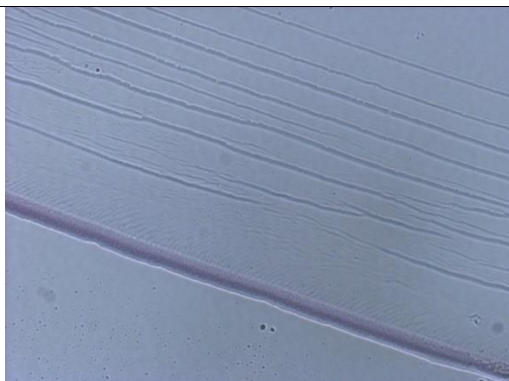


Figure 8: 20x with polarized light on the edge of sample showing clearly visible layers on the spin casted slide with ratio 5:1.

We examined our spin casted slide under 200x magnification and found a clearly visible layered structure at the edge of the sample (figure 8). The center of our slide was also inspected but no layered structure could be seen.

AFM

Through AFM, some of the anticipated and later suggested dimensions were confirmed. A pattern is shown in the graphing of the surface scanning that has a consecutive distance of ~ 4 nm. This agrees with the length of the unit cell; approximated to be 37.5 \AA high. The first picture shows how the compound is arranged in plateaus, repeating similar distances for each step.

The AFM-pictures are taken at the center of our spin-casted slide. It represents a very small area of the presumed thin film - but seeing results that fit with the theoretical proposals shows that our compound has the properties and potential to form a thin film. And maybe under cleaner and more controlled circumstances it would yield a more symmetrical and sharply defined thin film.

The histogram (figure 9) shows the distribution of the different heights in the AFM-picture (figure 10). The evenly spaced distance between the three largest peaks seem to correspond with our unit cell. Figure 11 from the center of the slide show holes that are roughly the height of the unit cell.

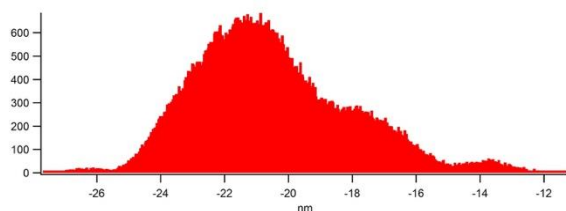


Figure 9. The AFM histogram shows the count distribution of different heights along the x-axis. The three largest independent peaks differ by the largest length of the unit cell.

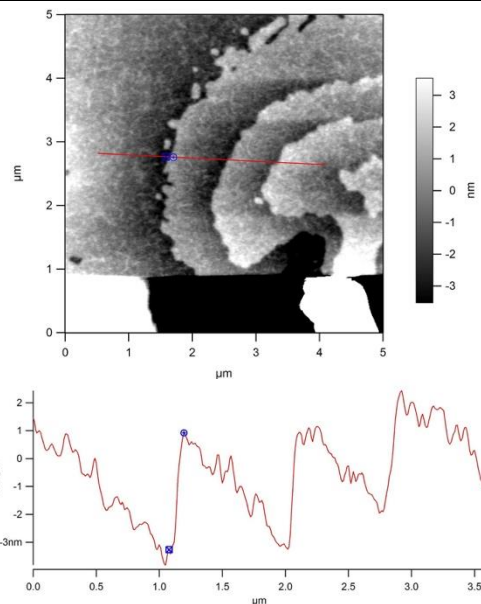


Figure 10: AFM image showing layered structure. The first picture shows plateaus from the center of the spin-casted slide. The second image shows the plateaus heights, which is 4 \AA and is the length of our molecules.

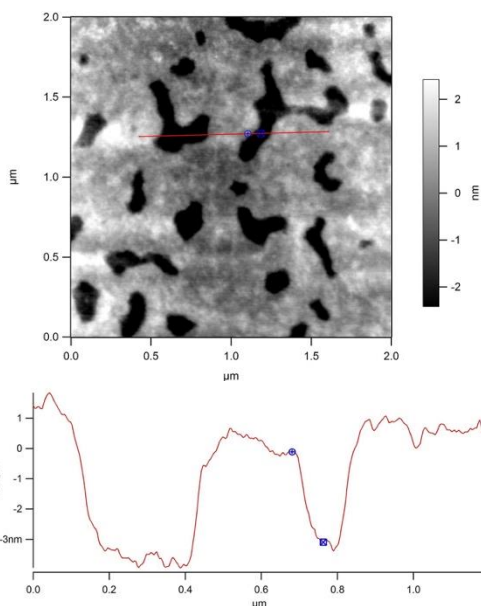


Figure 11: AFM image from the center of the slide. Black areas show vacancies in a plane surface with depth corresponding to the height of a unit cell. The graph is the height sequence highlighted by the red line.

DSC

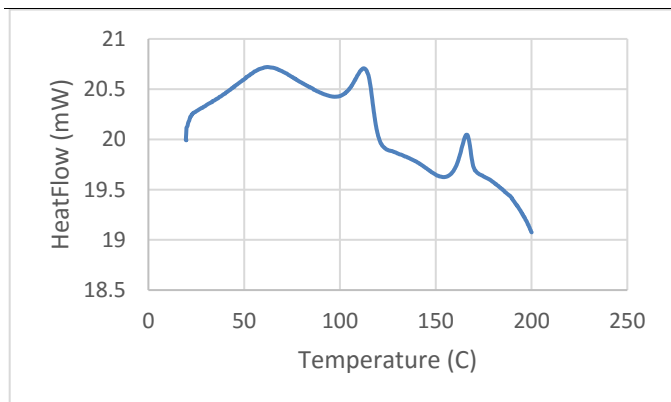


Figure 6: graph over energy required to heat sample, showing three distinct phase shifts.

Table 5: Overview and magnitude of the peaks shown in figure 12.

	Peak start °C	Peak end °C	T peak °C	Area mJ	DH J/g
First Peak	42,70	82,36	60,52	27,71	7,33
Second peak	101	124,17	113,70	39,02	10,32
Third peak	160,17	175,5	165,71	14,98	3,96

By Differential Scanning Calorimetry, (DSC) it is possible to find phase transitions of the nanomaterial. The graph (figure 12) shows the energy that is added to the sample as a function of the temperature. Clearly shown in the graph are three peaks (described in table 5), one curved and two sharp peaks, which indicate phase transitions of the nanomaterial. The three peaks are all endothermic meaning the energy will be absorbed in the sample resulting an increased addition of energy.

TEM

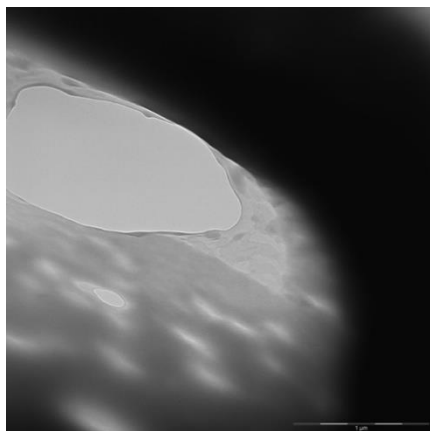


Figure 7: TEM picture of nanomaterial. The material shows the properties of a thin film.

The TEM sample was prepared using the 1% nano material solution. Examining this sample of our dye-surfactant compound using a transmission electron microscope, we see broken film of varying depth. Unfortunately, the material was too disordered for us to

observe single layers. The shades in the picture in figure 13 indicate how much material found in the exact spot. The darker the shade the more material.

Conclusions

Based on the results of several experiments and measurements of dye-surfactant compound, our initial assumption of ionic self-assembly in our nano material, is reinforced. The material we got proved, through EA to be the pure synthesized product. Theoretical dimensions of the unit cell was confirmed - both through AFM and XRD. We know from the TEM-results that the hybrid-compound is able to form a thin film, and through AFM that it to a large extend structures itself in layers of high order.

Notes and references

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: vrs552@alumni.ku.dk

- 1 L. JÄNTSCHI, S. D. BOLBOACĂ, M. C. BĂLAN, R. E. SESTRĂȘ, Bulletin UASVM Agriculture, 2011, 68.
- 2 T. L. Benanti, D. Venkataraman, Photosynthesis Research, 2006, 87, 73-81.
- 3 C. S. Newlon, DNA Replication In Eukaryotic Cells, 1996.
- 4 E. Sandelin, Lund University, 2000, PhD Thesis.
- 5 M. Stefani, Int. J. of Molecular Sciences, 2008, 9, 2515-2542.
- 6 L. Garibya, N. Avashia, Journal of Investigative Dermatology, 2013, 133, e6.
- 7 C. Hoth, S. Choulis, P. Schilinsky, J. Hauch, C. Waldauf, M. Scharber, G. Dennler, D. Waller, C. Brabec, Nano Letters, 2008, 2806—2813.
- 8 D. Ko, J. R. Tumbleston, L. Zhang, S. Williams, J. M. DeSimone, R. Lopez, E. T. Samulski, Nano Letters, 2009, 9, 2742-2746.
- 9 D. Cheyns, J. Poortmans, H. Gommans, J. Genoe, P. Heremans, SPIE Newsroom.DOI: 10.1117/2.1200705.0731

Syntese og ionisk selvsamling af tyndfilm med lamellar struktur af Po4R og Benzyltrimethyldecylammoniumchlorid vha. spincasting

Jesper Holmkvist, Allan P. Gerhardt, Mads B. Andreasen og Samsam Abokar

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

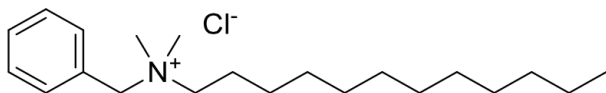
Der blev lavet syntese af farvestof-tensidkompleks[1] fra BC-12 og Po4R farvestof i vandig opløsning. Dette materiale blev brugt til at danne tyndfilm vha. spincasting. Der blev udført massespektrometri og elementaranalyse for at bekræfte indholdet i nanomaterialet til at være en del Po4R til tre dele BC-12. Vha. UV/Vis absorptionspektroskopi blev vinklen til dipolmomentet for Po4R blev bestemt til $75,32^\circ$ i forhold til glaspladen. Det blev også vist at vinklen er ensartet, hvilket tyder på en lamellar struktur. Der blev bestemt en enhedscelle indeholdende tre BC-12 og en Po4R med størrelsen $29,0 \times 4,4 \times 29,0 \text{ \AA}$ vha. teoretiske beregninger og XRD analyse. Denne højde blev bekræftet med AFM analyse. Ved optisk mikroskopi samt TEM kunne det ses at materialet lagde sig som film. Ved DSC analyse blev der fundet to faseovergange inden det endelige smeltepunkt.

Indledning

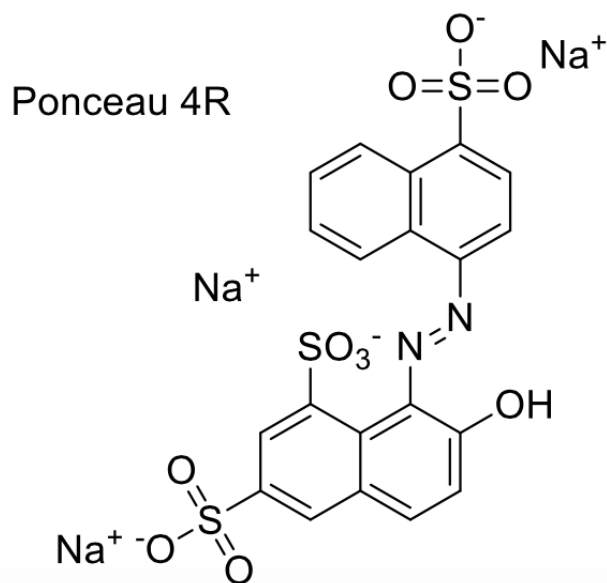
I nanovidenskab arbejder man i et felt, hvor man beskæftiger sig med at skabe nanostoffer, som individuelt har særlige egenskaber til at løse bestemte opgaver.[2] Ved at ændre på stoffets struktur formår man at ændre på stoffets egenskaber.[3] Denne artikel har fokus på ionisk selvsamling. Der blev undersøgt om det er muligt at skabe en tyndfilm, hvor man har et overblik over stoffets struktur, mere specifikt at skabe en tyndfilm der har en lamellar struktur.[4] Ved brug af farvestof Ponceau 4R (Po4R) og tensid BC-12 har man syntetiseret et ionisk selvsamlende stof. Udover det er formålet også at undersøge farvestoffet og tensidens overgangsfaser. For at komme tættere på strukturformen blev der gjort brug af AFM, optisk mikroskopi, TEM, XRD, DSC, UV/vis EA og MS. Disse forskellige metoder bygger videre til en overordnet forklaring på tyndfilmens egenskaber og formålet med forskningen.

Resultater og diskussion

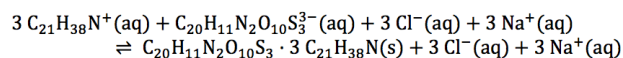
Syntese



Figur 1: strukturformel for den benyttede tensid, BC-12.



Figur 2: strukturformel for det benyttede farvestof, Po4R.



Figur 3: Reaktionsligning for fældningsreaktionen hvor farvestof-tensidkomplekset dannes.

Der blev fremstillet farvestof-tensidkompleks af azo-farvestoffet Trinatrium-1-(1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalen-4',6,8-trisulfonat der som natriumsalt har sumformlen $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ [5] (herefter kaldet Po4R) vist i figur 1 og tensiden Benzyltrimethyldecylammoniumchlorid der som chloridsalt har sumformlen $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$ [6] (herefter kaldet BC-12), vist i figur 2. Opløst i vand har Po4R en ladning på 3- og BC-12 har en ladning på 1+. Derfor laves en blanding på tre dele BC-12 til en del Po4R, som hver opløses i vand og herefter blandes sammen. Derved sker en

fældningsreaktion, som vist på figur 3, af farvestof-tensidkomplekset. Opløsningen filtreres, hvorved stoffet separeres fra vandfasen, hvor Po4Rs modioner Na^+ og BC-12s modioner Cl^- fortsat er opløst. Til sidst blev stoffet tørret.

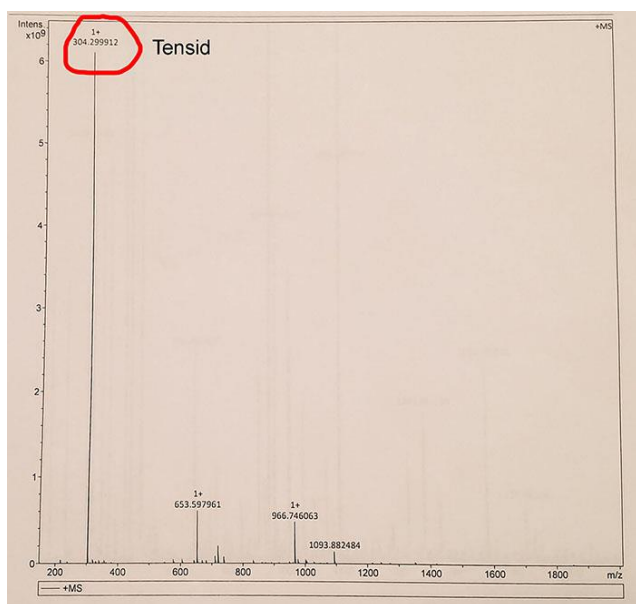
Elementaranalyse

	Teoretisk	Fundet	Korrigeret	Afvigelse
H	8,69	8,89	8,78	0,11
C	68,79	66,52	66,32	0,20
N	4,83	4,64	4,66	0,02

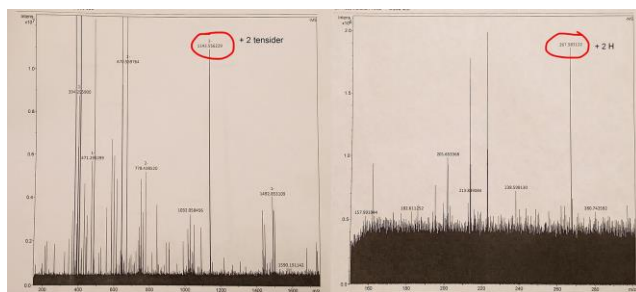
Tabel 1: Værdier fra elementaranalyse angivet i procent. Teoretisk udregnede værdier, fundne værdier i elementaranalyse, teoretiske værdier korrigeret med tre vandmolekyler samt afvigelsen mellem fundet værdi og korrigeret værdi i procentpoint.

I elementaranalysen undersøges procentdelen som massen af hhv. hydrogen, carbon og nitrogen udgør af den samlede masse af farvestof-tensidkomplekset.[7] De teoretiske værdier og fundne værdier, vist i tabel 1, afviger med mere end $\pm 0,5$ procentpoint. Da syntesen foregik i vandig opløsning, korrigeredes de teoretiske værdier med tre vandmolekyler, hvilket giver de korrigerede værdier i tabel 1. Når de korrigerede teoretiske værdier sammenlignes med de eksperimentelt fundne værdier, fås tilfredsstillende sammenhæng på hhv. 0,11 procentpoint for hydrogen, 0,20 procentpoint for carbon og 0,02 procentpoint for nitrogen. Det ses derfor at der i syntesen er dannet en enhedscelle med tre BC-12 og en Po4R.

Massespektrometri



Figur 4: ESP+ med peak ved 304,30 for BC-12

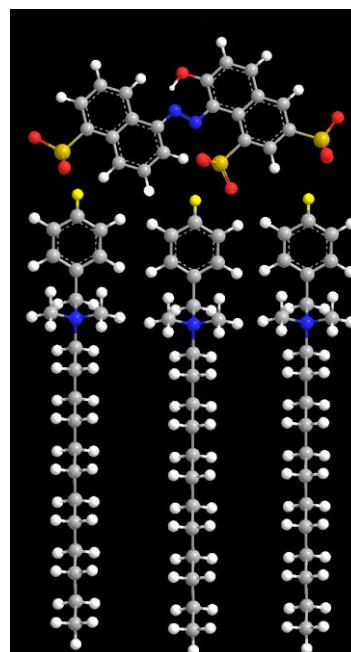


Figur 5: ESP- med peak ved 1143,56 for Po4R + 2 BC-12 og peak ved 267,98 for Po4R + H.

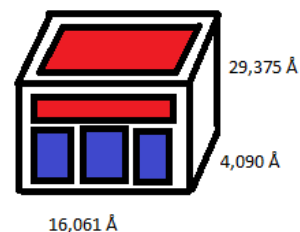
I massespektrometri undersøges en prøve af stoffer for masse pr. ladning.[8] Der undersøges først for positiv ladning, vist på figur 4. Da BC-12 har en molarmasse på 304,54 g/mol, forventes at se en peak her. Der ses en tydelig peak ved 304,30, det tydeligt at stoffet indeholder BC-12.

Der undersøges ligeledes for negative ladninger, vist på figur 5. Med en molarmasse på 535,49 g/mol og en ladning på 3-, har Po4R en vægt på 178,49 g/mol pr. ladning. Her ses ingen peak. Derfor forsøges en række forskellige kombinationer af modioner til Po4R. Protoniseres en af Po4Rs 3 negative ladninger, forventes en peak ved 268,25. Der findes en peak ved 267,98. Sættes to BC-12 på Po4R, forventes en peak ved 1144,56. Der findes en peak ved 1143,56, hvilket giver en afvigelse på 1,00. Denne afvigelse er lidt for stor til at drage konklusioner, men der er muligvis en sammenhæng. Alt i alt ses det dog, at stoffet indeholder både Po4R og BC-12.

Struktur



Figur 6: Todimensionel model for pakningen. Dybden er ikke illustreret, men den er at finde som det dybeste mål af stoffet, altså dybden af BC-12.



Figur 7: forenklet pakningsmodel

Po4R	BC-12		
Voluminet	589,54 Å ³	Voluminet	343,92 Å ³
Højde	7,744 Å	Areal af hovedet (benzen)	16,137 Å ²
Bredde	16,061 Å	Areal af halen	75,277 Å ²
Dybde	2,543 Å		

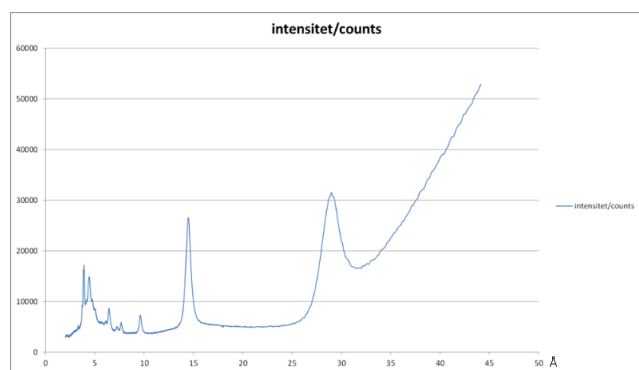
Tabel 2: Dimensionerne af BC-12 og Po4R som udregnet ved chemdraw.

På baggrund af følgende mål taget via chemdraw, set på tabel 2, postulerer vi strukturen vist i figur 6.

De tre tensidgrupper bindes til Po4R via ionisk binding. På farvestoffet er der tre minus ladninger ved enkelt bindingen fra svovl ud til et oxygenatom (vist på modellen som de gule/røde atomer).

Vi postulerer, at tensidhalerne sætter sig som vist på modellen, på den side af farvestoffet hvorved de 3 negative ladninger sidder, som er disse der vekselvirker med den positive ladning ved tensidets kationiske aminogruppe. Da bredden af tensidets benzenring er 4,990 Å, kan vi altså se, at $16,061 \text{ Å} / 4,990 \text{ Å} = 3,22$, altså plads til de 3 tensider kan binde sig ved de tre anioniske oxygen atomer uden de store steriske hindringer. En forenklet udgave af pakningsmodellen er vist i figur 6.

Pulverrøntgenspredning (XRD)



Figur 8: Intensiteten af røntgenbølgerne plottet mod afstandene fundet ved Braggs lov

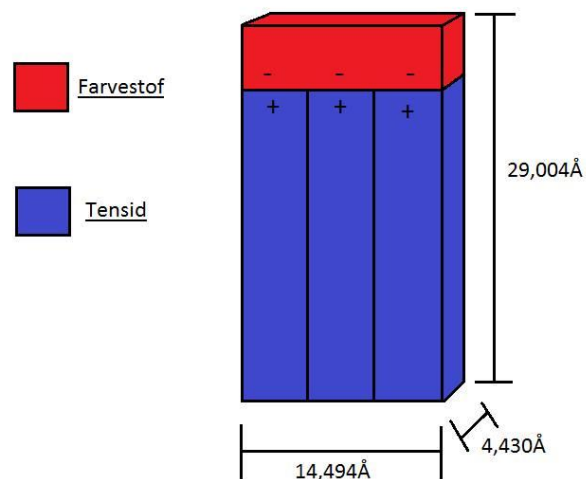
	d
1	3,918
2	4,430
3	6,437
4	7,272
5	7,692
6	9,623
7	14,494
8	29,004

Tabel 3: Dimensionerne af molekylet som udregnet via Braggs lov.

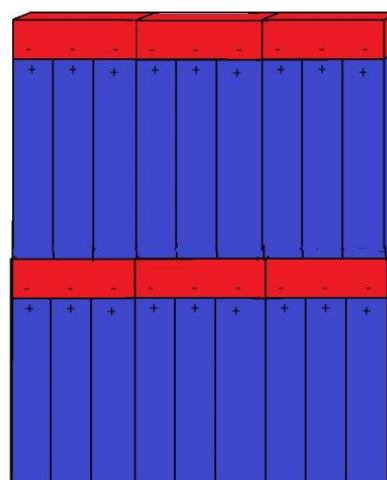
Man kan via pulverrøntgenspredning (vist på figur 8) udregne dimensioner af et stof ved Braggs lov.[9] På figur 8 ses intensiteten plottet mod 2θ . Ved peaksne er der konstruktiv interferens, derfor får vi højere intensitet. Ved Braggs lov kan afstandene i stoffet udregnes. Ved at anvende Braggs lov ved peaksne på grafen, er d-værdierne (afstandsværdier) på tabel 3 fundet og disse svarer til stoffets dimensioner, altså til stoffets dybde, bredde og længde.

Ud fra disse kan densiteten af stoffet beregnes. Dybde: 4,430 Å, højde: 29,004 Å, bredde: 14,494 Å, rumfang: $1,862303 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$, densitet: $1,295 \text{ g/cm}^3$

Pakning



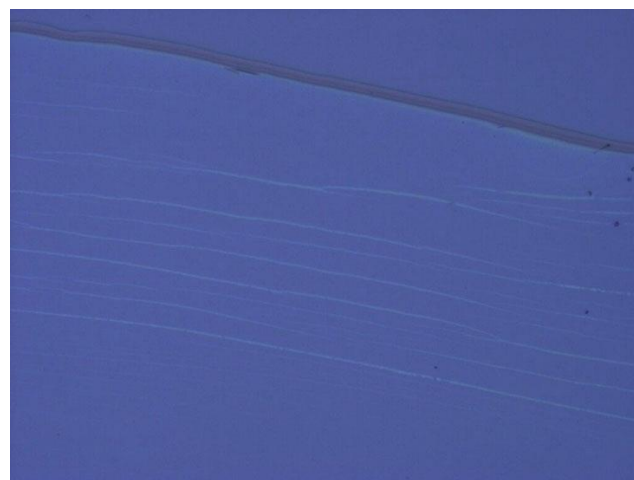
Figur 9: kubisk model af stoffet, med de målte dimensioner.



Figur 10: Pakningsmodel på baggrund af strukturberegning og XRD data.

I afsnittet struktur, blev en teoretisk pakningsmodel foreslået, med dimensioner. Vi har nu her, via pulverrøntgenspredning fået målt hvad dimensionerne i virkeligheden er. Pakningsmodellen er da som angivet på figur 10.

Mikroskopi



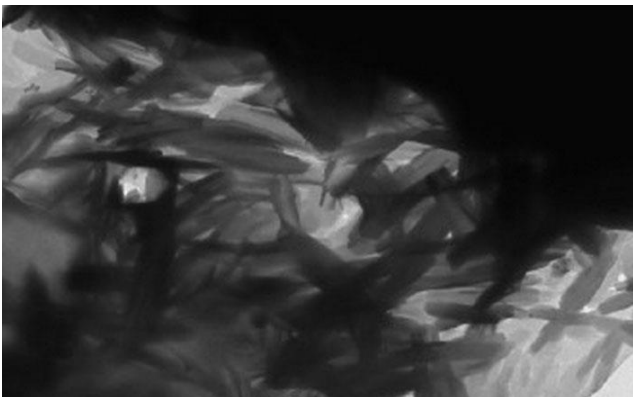
Figur 11: Kanten af tyndfilmen set gennem optisk mikroskop.



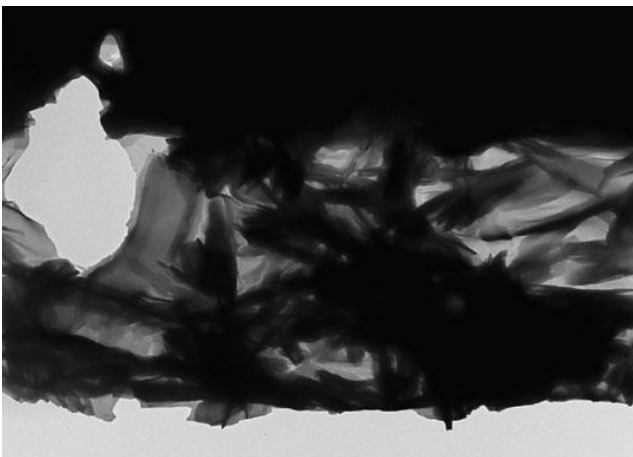
Figur 12: Urenheder på midten tyndfilmen set gennem optisk mikroskop.

På figur 11 kan kanten af stoffet observeres. Ud fra billedet kan det ses, at der ikke er klumper og ujævnheder i stoffet, da billedet viser lige linjer. En reel lamellar struktur er ikke tydelig her, men det observeres, på samme figur, at vores tyndfilm er flad og ensartet, hvilket er aspekter af en lamellar struktur. Dog kan der ses urenheder på figur 12. Urenheder som disse skal så vidt muligt undgås, da der gerne vil opnås et rent stof. Urenhederne kan fx være opstået hvis glasset ikke blev gjort grundigt rent inden prøven blev taget.

Transmission Electron Microscopy (TEM)



Figur 13: Krystallisk struktur set gennem TEM.

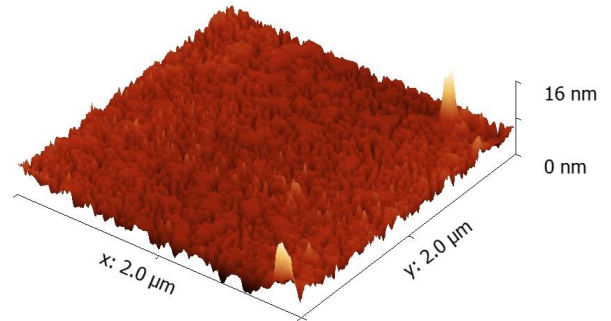


Figur 14: Sammenkrøllet materiale set gennem TEM.

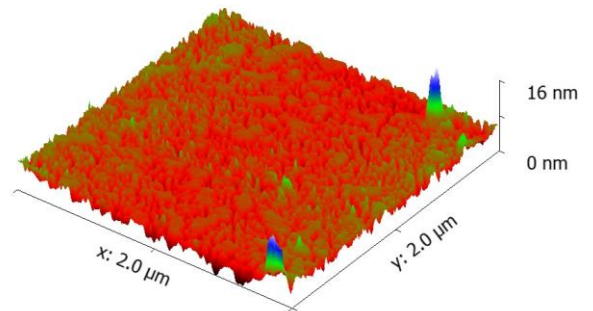
Ud fra TEM billeder kan der observeres hvordan de fritstående film

står og at strukturen, som kan ses på figur 13 har en krystalstruktur, hvor nogle områder er lysere end andre. Dette indikerer, at der er flere lag ved de mørke steder, end der er ved de lysere steder. Denne skildring mellem lyse og mørke områder kan tydeligt observeres på figur 14. På samme figur kan det observeres, at krystalstrukturene sidder kaotisk, uden den store form for orden.

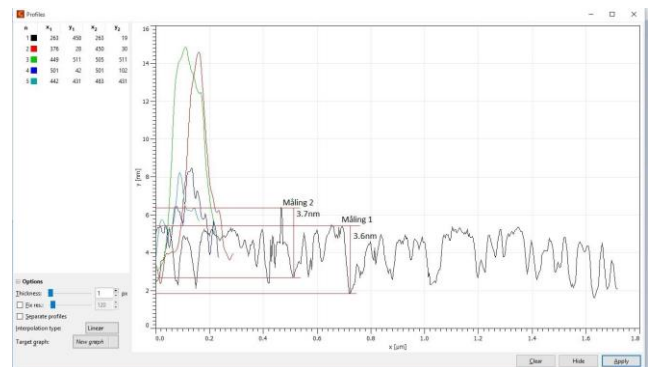
Atomic Force Microscopy (AFM)



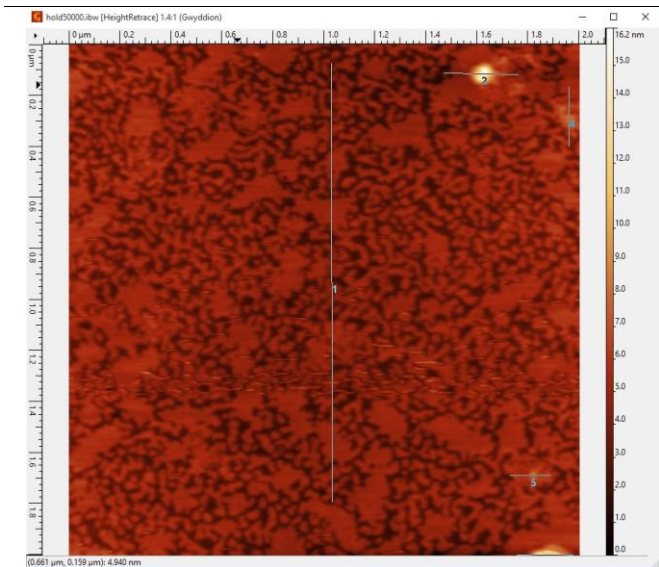
Figur 15: 3D illustration af stoffets struktur.



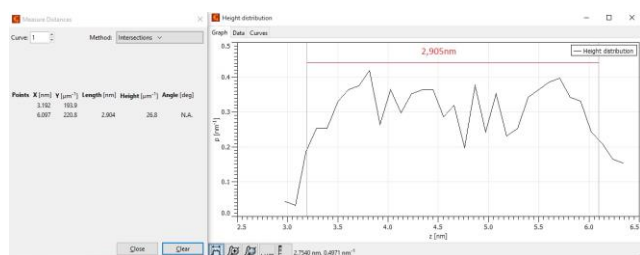
Figur 16: illustration af stoffets højdevariationer.



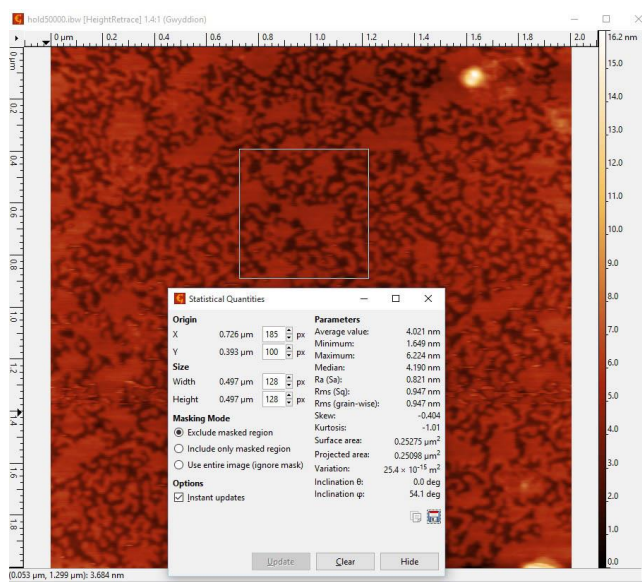
Figur 17: Højdemålinger til sammenligning af 5 profiler.



Figur 18: Viser hvor på prøven målingerne til profilerne blev taget.



Figur 19: Måling af lagtykkelsen for stoffet.



Figur 20: Gennemsnitsmåling for ruheden af stoffet.

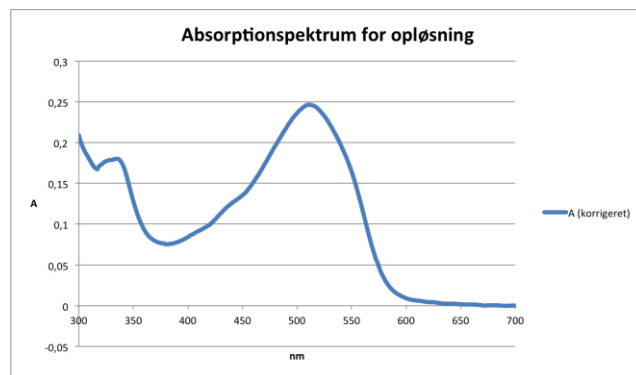
Stoffets overflade har en relativ gentagende struktur med kun små variationer i højden, et overblik om strukturen ses bedst på figur 15, hvor et ensfarvet farveformat er blevet valgt, da dette gør strukturen mest synligt. Her kan der også observeres hvordan overfladestrukturen består af en blanding af spidse kegleforme og plateauer. Højde variationerne er mest tydelige på figur 16, pga. denne farveformat skildrer bedre mellem højderne og gør dem derved mere synlige. Spidserne og plateauerne ses her som de grønne farver, hvor de røde farver er dale, eller kløfter, mellem dem. Dette tyder på en form for lamellar struktur. Mere præcise målinger kan aflæses på

grafen vist på figur 17, hvor observationerne om strukturen bliver bekræftet, hertil med vejledende målinger. Både på figur 15, 16 og 17, er det synligt, at der er nogle få artefakter, som tydeligt kan ses på figur 16 med stærk lysegrønne og blå farver. Disse artefakter er også noteret på figur 17 som profil 2-5 (lokationerne for målingerne kan ses på figur 18) og hvis de sammenlignes med profil 1, der virker som 'grundlinjen' for stoffet, så er det tydeligt, at de skiller sig ud. For at få en opfattelse af tykkelsen af lagene, som der kan sammenlignes med den teoretiske beregning, hvilket er på ca. 29Å, eller tilsvarende 2,9nm, så blev der nødt til at laves en højde måling for plateauerne, hvilket kan ses på figur 19, hvor vores teoretiske beregning bliver bekræftet af højdemålingen for plateauet. På figur 20, kan målingen for en gennemsnits ruhed af stoffets ses, denne måling er på ca. 0,82 nm, hvilket er utrolig fladt, hvis det stilles op i forhold til tykkelsen af stoffets lag.

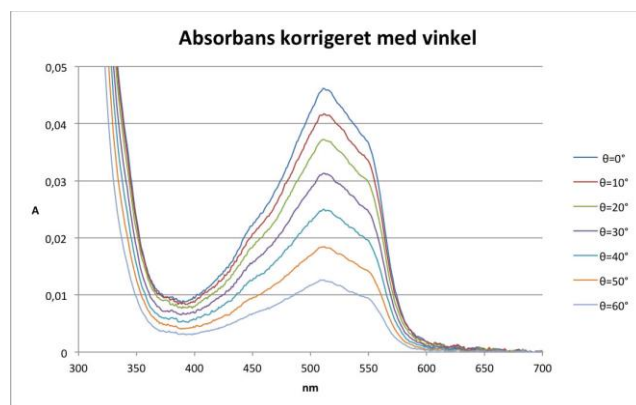
Tyndfilm

Tyndfilmen blev fremstillet ved brug af vores 1 mg/mL opløsning, hvor en dråbe blev lagt på spincoating pladen, der roterede med 3000 omdrejninger i minuttet. Dette gjorde, at stoffet blev slynget ud langs glaspladen, som det lå på, i et meget tyndt lag, heraf tyndfilm. Tyndfilmen har et relativ klar struktur med få urenheder på mikroskopisk niveau. Man kunne også se at tyndfilmen lå i fine lag uden større forstyrrelser. Ved kig på TEM billederne kan der ses hvordan stoffet overlapper sig selv, både i aflange krystal strukturer samt i mange lag. Lagene kan tydeligt ses på TEM figur 12. hvor de grå nuancer bliver mørkere og mørkere som antallet af lag bliver større. Modsat til mikroskopi, hvor stoffet ser klart og glat ud, kan man på AFM prøver se at stoffet ser væsentlig mere groft ud og med flere urenheder. Selvom stoffet ser groft ud, så varierer det stadig kun med få nanometer i højden af stoflaget.

Absorptionsspektroskopi (UV/vis)



Figur 21: absorptionsspektrum for stoffet opløst i dichlormethan.



Figur 22: absorptionspektre for tyndfilm med vinkel relativt til vinkelret på lyskilden.

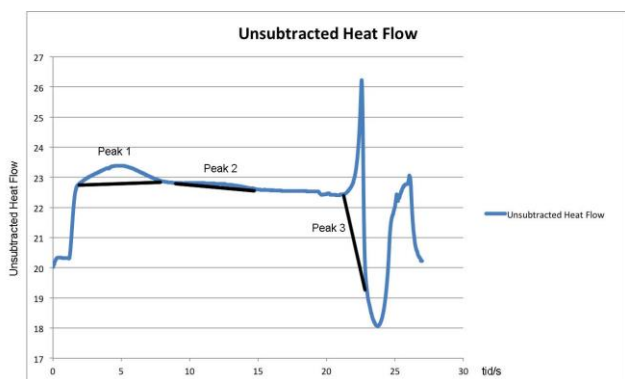
Bølgelængde	452 nm	500 nm	550 nm
$K_r(\lambda)$	0,05804	0,06862	0,06622
θ	76,06°	74,81°	75,08°

Tabel 4: Værdier for $K_r(\lambda)$ og for vinkel θ mellem glaspladen og dipolmomentet for Po4R.

I absorptionspektroskopi undersøges først farven af stoffet i en opløsning af dichlormethan. I absorptionspektret for stoffet opløst i dichlormethan, vist i figur 21, ses en stor peak ved 520 nm, hvilket er bølgelængden af grønt lys. Komplementærfarven til dette er rød, hvilket også er farven på opløsningen.

I absorptionspektroskopi undersøges også vinklen af dipolmomentet for det aktive stof, Po4R, i forhold til glaspladen. Der blev foretaget syv målinger af absorptionspektre for tyndfilmen fremstillet af 5 mg/mL opløsningen. Den blev først placeret vinkelret på lyskilden, herefter drejet 10° indtil 60°, således at der findes målinger for 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° og 60°. Disse korrigeres først i forhold til basislinjen og herefter i forhold til de forskellige afstande afhængigt af filmens vinkel i forhold til lyskilden. De korrigerede absorptionspektre er plottet i figur 22, hvor det i øvrigt også ses at der er peak ved samme bølgelængde som i absorptionspektret for opløsningen, hvorfor de begge er røde. Ved hhv. 452 nm, 500 nm og 550 nm udregnes en faktor $K_r(\lambda)$, vist i tabel 4, hvorfra vinklerne af dipolmomentet i forhold til glaspladen beregnes til 76,06° ved 452 nm, 74,81° ved 500 nm og 75,09° ved 525 nm. Gennemsnittet af de tre vinkler er 75,32°. Da de tre vinkler ligger forholdsvis tæt på hinanden, ses det at Po4R ligger ensartet i forhold til glaspladen, samt at dipolmomentet for Po4R har en vinkel på 75,32° i forhold til glaspladen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)



Figur 23: DSC

Ud fra DSC data kan der observeres, at der fremkommer tre peaks, som er vist på figur 23. Der gik ikke særlig langt tid før det første peak forekom, hvilket betød at det ikke kunne være smeltepunktet af stoffet, men i stedet er en strukturændring. Det kan være svært at sige præcis hvilken form for strukturændring der forekom. Et kvalificeret gæt vil være, at den krystallinske struktur havde en smektisk faseovergang ved dette peak, da det giver god mening, at den solide krystalstruktur, som stoffet normalt består af, bliver exciteret ved denne energitilførsel og derfor fik øget bevægelse. Det andet peak blev der ikke lagt mærke til i første omgang, da det var så småt, men ved yderligere observationer kunne det ses at en form for strukturændring fandt sted. Det lave heat flow ved dette peak kunne skyldes, at stoffets krystallinske struktur gennemgik en nematisk

faseovergang. Den nematiske fase er en mere exciteret fase, og har dermed flere ligheder med væsker en den smektiske fase. Usikkerheden over hvilke faseovergange som foregik, er vi ikke alene om.[1] Ved det tredje peak er det tydeligt at observere, at det er smeltepunktet der forekom. Det skete dog meget senere end der blev regnet med, hvilket må betyde at bindingskræfterne i stoffet er relativt stærke.

Ekspérimentelt

Syntesen startede med at afmåle 1 g. Po4R og derefter blev der afmålt 1,68 g. af BC-12. De to stoffer er da i ækvivalente mængder. Derefter blev der afmålt 250 ml demineraliseret vand til hver af de to 250 ml kolber, hvorefter stofferne blev opløst i hver deres kolbe. Da BC-12 viste sig sværere at opløse, anvendtes en magnetomrører samt opvarmning af opløsningen. Ved 22°C var stoffet fuldstændig opløst. Derefter dryppedes BC-12 opløsningen over i farvestofs opløsningen under omrøring, én dråbe ad gangen. Efter overstået tildrypning, stod blandingen i 10 minutter. Tensid-farvestofkomplekset udfældte da klart. Der blev da anvendt en büchnertragt og sugokolbe til at filtrere det udfældede stof fra opløsningen. Det filtrerede stof blev da afleveret til vejleder for at få det tørret. Efter endt tørring afmålte først den glasbeholder stoffet overførtes i, og derefter også når stoffet var overført, for derved at få målt udbyttet. Der blev da lavet to 20 ml opløsninger af stoffet i dichlormethan på henholdsvis 1 mg/ml og 5mg/ml. Så rengjordes to glasslides, først i acetone og derefter i methanol. Disse to blev anvendt til at foretage to spincast, en for hver af de to opløsninger som blev afleveret til vejlederen. Til slut målte vi ca. 10 gram af til elementaranalyse, og en lille krystal til massespektrometri. Der blev desuden forberedt en prøve til XRD og to prøver til TEM. Fremgangsmåden er inspireret af reference 1.

Konklusion

Der er med succes lavet syntese af farvestof-tensidkompleks af en del Po4R og tre dele BC-12. Med elementaranalyse blev denne sammensætning bekræftet, dog med tre vandmolekyler tilføjet pr. enhedscelle. Massespektrometri viste at prøven indeholder BC-12 og Po4R. XRD viste klare afstande i enhedscellen, som passede nogenlunde med teoretisk udregnede værdier. Vi kan da fremvise en pakningsmodel der stemmer overens med anden funden data. Ved TEM konkluderes det at der er dannet fritstående tyndfilm som består af en kaotisk krystalstruktur. Disse data understøttes af AFM, da stoffets lagtykkelse er blevet beregnet til ca. 2,9 nm. Denne måling stemte overens med vores teoretiske udregninger. Stoffet er desuden utrolig fladt, da dens ruhed er på ca. 0,8 nm. Den lille ruhed relativt til lagtykkelsen tyder på en lamellar struktur. I UV/vis ses det at absorptionspektret for både opløsningen og tyndfilmen passer med stoffets røde farve. Det konkluderes også at vinklen på dipolmomentet for Po4R er på 75,32° i forhold til glaspladen. DSC prøven viste to faseovergange inden det samlede smeltepunkt. Disse er muligvis en smektisk og nematisk faseovergang.

Acknowledgements

Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro og Marco Santella

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: kmz569@alumni.ku.dk

-
- 1 Ying Guan, Markus Antonietti, og Charl FJ Faul, *Ionic Self Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology*, 2002, **18**, 5939-5945
 - 2 <http://www.biokemi.org/biozoom/issues/504/articles/2137>
 - 3 http://nano.ku.dk/nanotek/undervisningsmateriale/enkeltag/sam_baggrund.pdf
 - 4 <http://www.danskemi-online.dk/2011/05/01/nye-nanomaterialer/>
 - 5 <http://www.kemibrug.dk/KBA/CAS/109620/>
 - 6 <http://www.kemibrug.dk/KBA/CAS/106189/>
 - 7 Karen J. Etherington, Alison Rodger og Paul Hemming, *CHN microanalysis-a technique for the 21st century?*, 2001
 - 8 http://www.isogklima.nbi.ku.dk/forskning/boring_og_analyse/udskaering_og_analyse/vandisotoper/massespektrometri/
 - 9 <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>

Ionisk selvsamling med ponceau 4R og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid. Syntese, struktur og tyndfilm.

Andy Sode Anker, Burak Özdemir, Rasmus Dalsgaard Schlosser og Stephanie Sandager

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

Artiklen undersøger ionisk selvsamling (ISA), struktur og tyndfilm af et azofarvestof-tensid kompleks. Syntesen anvender azofarvestoffet Ponceau 4R og tensidet benzyldimethylhexadecylammonium chlorid. Den supramolekulære struktur af det dannede materiale er blevet forsøgt estimeret og derefter undersøgt via eksperimentel analyse. Tyndfilm er blevet dannet ved spincasting og strukturen analyseret via optisk mikroskop, Atomic Force mikroskop (AFM) og absorptionsspektroskopi. Materialets strukturelle egenskaber er yderligere blevet undersøgt via røntgen pulverspredning (XRD) og faseovergange er blevet bestemt ved digital scannings kalorimetri (DSC). Resultaterne viser, at der via ISA skabes et materiale der danner en lamellar struktur med en høj grad af orden, og at materialet kan bearbejdes til tyndfilm der bibeholder den ordnede, lagdelte struktur. Det ses også, at materialet gennemgår én tydelig faseovergang.

Introduktion

Anvendelse og syntese af nanostrukturer danner rammen for en voksende del af den moderne forskning.^[1] Ionisk selvsamling er i dag en teknik der på baggrund af laddningsforskelle i særligt udvalgte materialer tillader dem, at fungere som byggeklodser for et nyt materiale med strukturel høj orden.^[2-4]

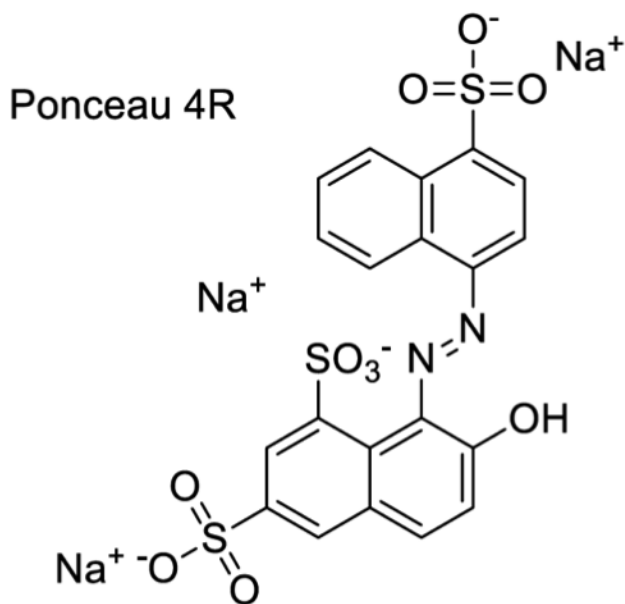
En væsentlig del af vores makroskopiske omgivelser er et resultat af selvsamling i naturen, og ligeledes er dette også gældende for de mindste af naturens biologiske systemer.^[3, 5] Ionisk selvsamling, ISA (Ionic Self-Assembly), udnytter vekselvirkninger mellem elektrisk ladede molekyler og overfladeaktive stoffer til, at danne supramolekylærer, lagdelte strukturer med høj orden.^[3] Ved syntese mellem disse stoffer udvindes et vand uopløseligt, nanostruktureret produkt, der på baggrund af de valgte overfladeaktive stoffer kan tildeles nye, særegne egenskaber efter design.^[1, 3, 5] Selvsamlede nanostrukturerede materialer har et omfattende potentiale indenfor både samfundsmæssige og industrielle områder, eksempelvis miljøklimateknologi (bl.a. biokemiske detektorer, katalysatorer og rensning af vand), IT industri (bl.a. organiske elektriske komponenter^[4]) og biomedicinske områder (bl.a. diagnostiske redskaber, målrettet levering af lægemidler samt og konstruktion af biomaterialer med vævslignende egenskaber).^[6] Det er tidligere, ved Faul et al. vist, at azofarvestof-tensid komplekser kan danne lagdelte strukturer,^[7] men ved Thomas Just Sørensen et al. er det vist at anvendelsen af benzyllammonium tensider resulterer i ordnede, lamellare strukturer hvis orientering bibeholdes når disse spincastes til tyndfilm.^[3] Ionisk selvsamling, særligt med azofarvestof-tensid komplekser, er nemt og billigt.^[5] Azofarvestof-tensid komplekser har vist sig, at danne komplekse, ordnede strukturer med en evne til, at ødelægge og gendanne bindinger som resultat af ioniske vekselvirkninger.^[5] Til denne artikel er et enkelt azofarvestof-tensid kompleks blevet syntetiseret og anvendt til tyndfilm via spincasting. Både azofarvestof-tensid komplekset i sin pulverform og som

tyndfilm er blevet undersøgt og strukturerne diskuteres.

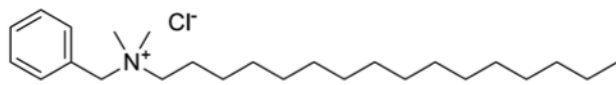
Resultater og diskussion

Syntese

ISA blev anvendt til syntesen med azo-farvestof Ponceau 4R (figur 1), forkortet Po4R og tensidet benzyldimethylhexadecylammonium chlorid (forkortes som BC16, figur 2). Po4R består af et disubstitueret β -naphthol som ved en azoforbindelse er sat sammen med et monosubstitueret naphthalen. Molekylet har tre negative ladninger fordelt over de tre sulfonat substitutter, og tilhørende natrium ioner. BC16 tensidet består af en benzyl gruppe bundet til et nitrogen, som videre er bundet til to methyl grupper og en 16 carbon atomer lang carbonkæde. Tensidet har en enkelt positiv ladning ved nitrogen, og en tilhørende chlorid ion. Resultatet var et orange pulver der bundfælder i vandig opløsning. Stoffet er blevet analyseret ved EA og MS.



Figur 1: Molekylær struktur af det anvendte azo-farvestof Ponceau 4R. Stoffet har tre sulfonat grupper med tilhørende natriumioner.



Figur 2: Molekylær struktur af det anvendte tensid Benzyltrimethylhexadecylammoniumchlorid. Stoffet har en enkelt ladning, og der anvendes derfor tre tensid molekyler til hvert Po4R azo-farvestof molekyle.

Elementar Analyse

Elementar Analyse viste, at pulverkompleset indeholdt carbon, hydrogen og nitrogen i mængder der svarer godt til de forventede, teoretiske værdier (tabel 1)^[8], hvor hydrogen dog har en smule større afvigelse lige omkring måleusikkerheden. Muligheden for, at et vandmolekyle optrådte i komplekset blev overvejet, men ved tilføjelse af et vandmolekyle, til de teoretiske værdier, steg den generelle afvigelse for alle de målte indholdsstoffer. Det må konkluderes, at der ikke optræder vand i prøven. Generelt set kan ved EA konkluderes, at prøven er ren.

Massespektrometri

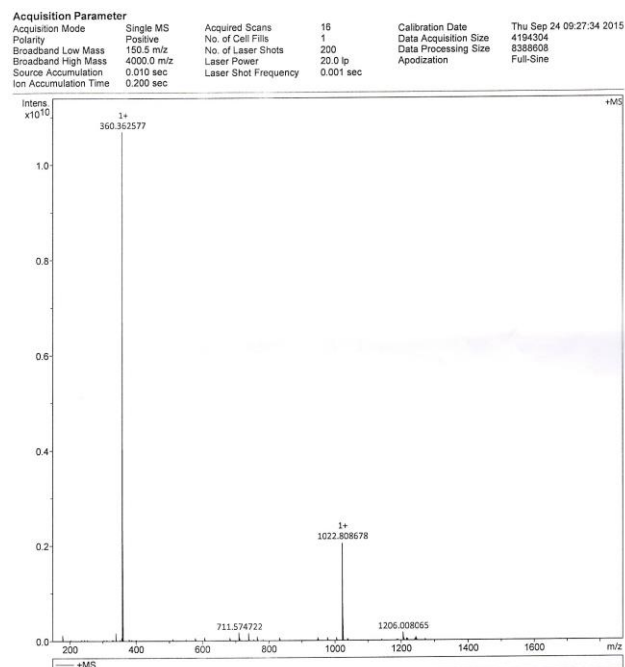
Ved massespektrometri er både farvestof og tensidet forsøgt bestemt i prøven. De forventede værdier er indført i tabel 2. Resultaterne (figur 3) viste, at det forventede BC16 tensid var tilstede i prøven, men farvestoffet kunne ikke findes.

Tabel 1: EA resultater. Pulverets sammensætning svarer godt til det forventede. Stofprøven konkluderes som ren.

	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)
Teoreiske værdier	70,55	9,29	4,33
Fundne værdier	70,43	9,86	4,76

Tabel 2: De forventede værdier. BC16 blev fundet, men Po4R kunne ikke findes.

	Målemetode	Molarmasse (g/mol)	Molarmasse pr. ladning (g/(mol*q))
BC16	ESP+	360,65	360,65
Po4R	ESP-	535,49	178,49



Figur 3: Nogle af de positive ladninger fundet ved MS. Øverst til højre ses en måling for m/z værdien 360,36 g/mol*q.

Processering til tyndfilm

Der blev forberedt tre tyndfilm ved spincasting. Til spincasting blev der anvendt tre forskellige opløsninger af pulver, med dichlormethan som solvent, på henholdsvis 10 mg/mL, 5 mg/mL og 1 mg/mL.

Absorptionsspektroskopi

Komplekset blev undersøgt med absorptionsspektroskopi, hvor man ud fra rådataene (figur 4) kunne ses at absorbansen stiger i takt med gradforøgelsen af indsendelsen af lyset. For at bestemme kompleksets transitions dipol, anvendes en faktor $K_f(\lambda)$ bestemt ud fra a, b og c.

$$K_f = \frac{\frac{a+b}{b-c}}{2 + \frac{a+b}{b-c}}$$

Vinklen af transitions dipol beregnes med formlen: $\alpha = \cos^{-1}(\sqrt{k_f(\lambda)})$

Man kan finde $c(\lambda)$ direkte ud fra dataene af baggrundsspektret, imens $a(\lambda)$ og $b(\lambda)$ beregnes lineær regression af en $(\cos^2(90-\theta), A')$ -graf, som vist på figur 5. Der var en fejl på målingen ved 60°, denne er derfor fjernet for på regressionsgrafen.

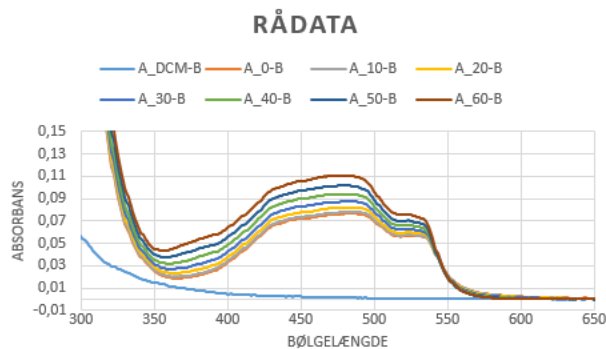
Derudover er R2 (hvor godt punkterne ligger til et lineært fit) et udtryk for, hvor høj orden vores struktur besidder. Værdierne og de fundne vinkler er indført i tabel 3. Den gennemsnitlige vinkel af stoffet i forhold til substratet er bestemt til 48,16°. Desuden ses det, at R er meget langt fra 1, hvilket betyder at der er høj uorden.

Molekylær struktur og størrelse

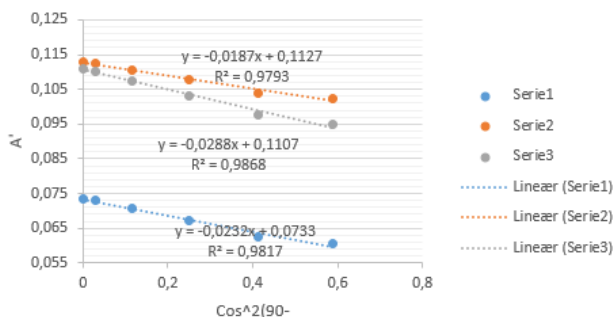
For at få en forståelse for kompleksets størrelse og struktur, er volumen forsøgt bestemt. De estimerede dimensioner, baseret på bindingslængder^[9] og van der Waals radier^[10], er indført i tabel 4.

Pulver Røntgenspredning (XRD)

Plottes XRD data gives tre toppunkter (figur 6), ud fra disse kan dimensionerne af enhedscellen bestemmes, [11] værdierne er indført i tabel 5. Plottes en graf med intensiteten som funktion af afstanden (figur 7), ses tre toppunkter med værdier der stemmer overens med ovenstående størrelser.



Figur 4: Rådata fra absorptionsspektroskopi, UV/vis.



Figur 5: Regression for af data punkterne hvor målingen ved 60° er fjernet.

Tabel 3: Værdier og den fundne vinkel af materialet på glaspladen

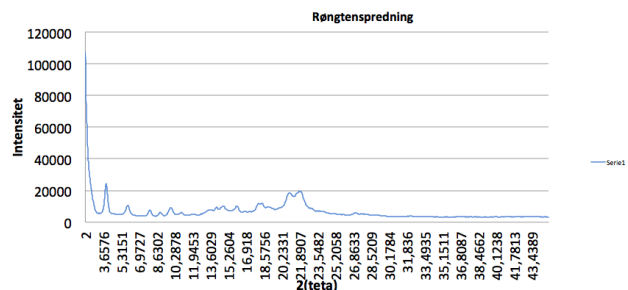
λ (nm)	A	B	C ^l	α
400	-0,0232	0,0733	0,03905	46,9879°
450	-0,00288	0,1107	0,038512	49,1672°
500	-0,0187	0,1127	0,037444	51,6816°

Tabel 4: Tabel over dimensioner af tensidet BC16 samt farvestoffet Po4R

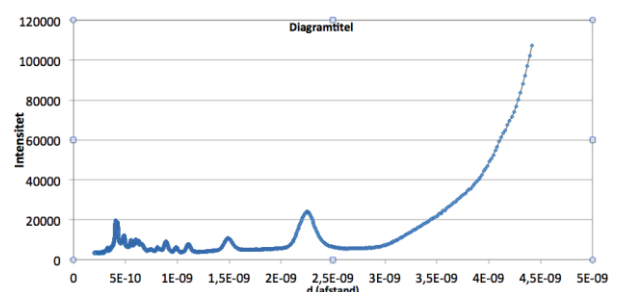
	Længde	Bredde	Dybde	Areal	Volumen
Po4R	10 Å	22 Å	1,7 Å	220 Å ²	374 Å ³
BC16	28 Å	6,5 Å	1,7 Å	182 Å ²	309,4 Å ³

Tabel 5: De ved XRD bestemte dimensioner af enhedscellen.

Længde (Å)	Bredde (Å)	Dybde (Å)
44,17	22,52	4,18



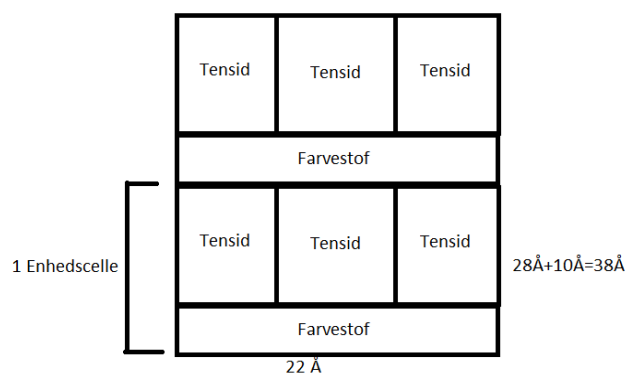
Figur 6: XRD resultater – kurve med intensitet som funktion af 2x vinklen.



Figur 7: Plot med intensitet som funktion af afstand.

Pakning

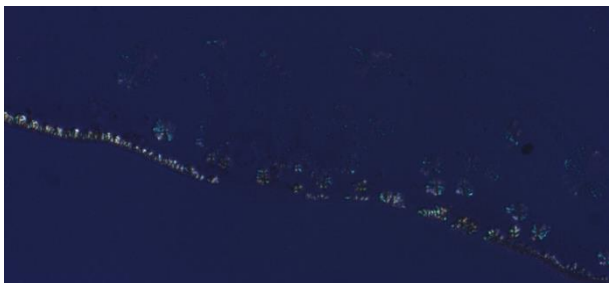
Da farvestoffet har tre negative ladninger, og tensidet har en positiv ladning forestiller vi os, at de pakker som vist på figur 8. Dette stemmer godt overens med XRD data. Hvert farvestof, i kombination med tre tensider, danner lag med en højde på 38 Å, samt en bredde på 22 Å.



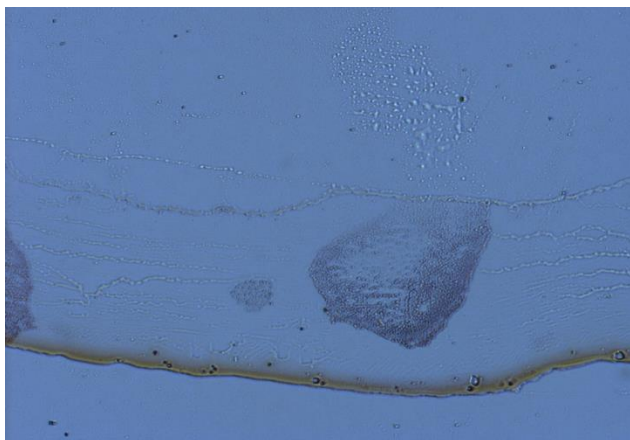
Figur 8: Estimeret pakningsmodel.

Mikroskopi

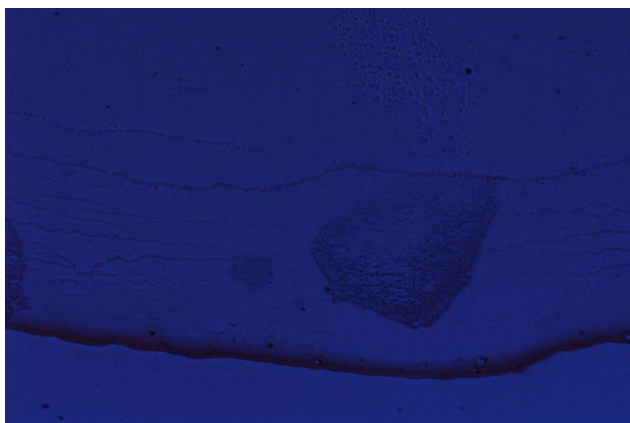
5 mg/mL tyndfilmen blev undersøgt via optisk mikroskop. På figur 9 ses kanten af tyndfilmen. På figur 10 og 11 ses en terrassenhøjde. På begge er der nogle urenheder der kan skyldes diffusion.



Figur 9: Kant af tyndfilm i mikroskop forstørret x200 med polariseret lys nedefra vinkelret på.



Figur 10: midt terrasse i mikroskop forstørret x100 med polariseret lys nedefra.



Figur 11: midt terrasse, mikroskop forstørret x100 med polariseret lys nedefra med vinkelret polariseringsfilter

overfladestruktur består af lag med relativt ensartede højdeforskelle. Der forekommer en tæt sammensætning af individuelle plateauer, hvor nogle danner fundament for yderligere, fortsat relativt ensartede lag. Taffelbjerge foreslår, at filmen danner en lamellar struktur og en fordeling af disse terrasser samt højder kan ses ud fra billederne alene.

Måling af lokal højdefordeling over udvalgte områder, hvor lagdeling er tydelig, er indført i tabel 6. Der ses en gennemsnitlig højdeforskel på 37,9 Å hvilket er i overensstemmelse med den estimerede pakningsmodel.

Målingerne af højdeforskelle mellem dale og plateauer, foretaget ved linje sektion og afbilledet på figur 15 og indført i tabel 7, viser variationer mellem 36 Å for de laveste og helt op til 58 Å for de absolut højeste. Måles der kun mellem plateauer der tydeligt danner terrasser, som det ses hvis man følger profil 1 på figur 15 fra højre mod venstre ses det, at højdeforskellene varierer mindre, fra mellem 38 Å til 43 Å.

For sektionens profil 1 bemærkes det, at der mellem det målte plateau nr. 2 og den tilstødende terrasse er en højdeforskel på 82 Å, dette er dobbelt så stort som det forventede, og det antages, at AFM apparatet ikke har kunnet se den mellemliggende terrasse eller, at det øverste lag simpelthen ophører her. Ser man bort fra denne del af profilen, eller følger man grafen fra højre mod venstre, så får man en gennemsnitlig laghøjde på omtrent 40 Å.

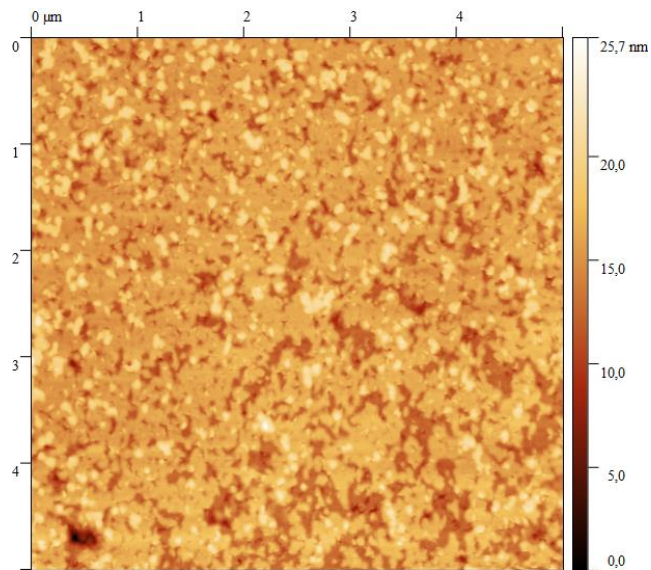
For sektionens profil 2 bemærkes det, at dalen ikke har et entydigt fladt område, der er derfor også målt på områder nær det laveste punkt så et gennemsnit taget. Dale i overfladen viser sig generelt, at have højdeforskelle der afviger fra det forventede gennemsnit. Sektions profil 3 måler kun to plateauer og en dal imellem dem og giver en gennemsnitlig højdeforskel på 58 Å. Terrasserne er ikke så veldefinerede, at total højdefordeling tydeligt kan differentiere imellem lagene. Total højdefordeling over tyndfilmens målte område viser ikke klare forskelle mellem plateauer. Total højdefordeling over nærbilledet giver en gennemsnitlig laghøjde på 7,55 nm.

Den estimerede lag højde på omkring 38-40 Å er i nogenlunde overensstemmelse med den teoretiske pakningsmodel og den, ved XRD analyse, bestemte længde af enhedscellen på 44,17 Å. Dette understøtter, at hver enhedscelle er i stand til, at danne et lag, der kan fungere som fundament for en fortsat lagdelt struktur.

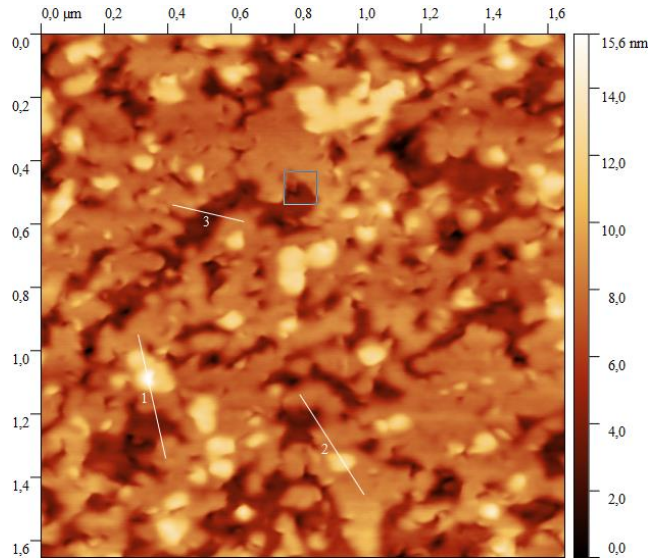
Overfladeruheden af 25,1 μm^2 området er målt til $2,02 \pm 0,2931$ nm. Nærbilledets overfladeruhed er målt til $2,022 \pm 0,8056$ nm.

AFM

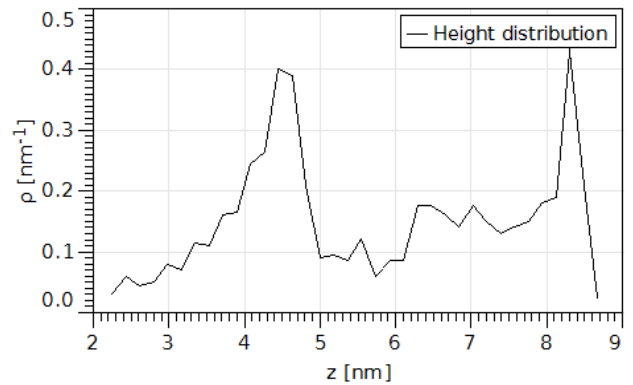
AFM billederne, som ses på figur 12 og figur 13, viser, at filmens



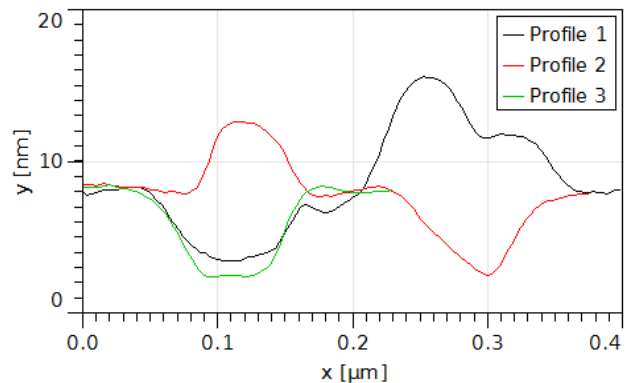
Figur 12: AFM rendering af et 5,01x5,01 μm område på 10 mg/mL tyndfilmen. Der ses individuelle plateauer med relativt ensartede højdeforskelle. Et nærbillede af filmen, målt over et andet område ses på figur 13.



Figur 13: AFM rendering af 1,65x1,65 μm^2 nærbillede med tydelige terrasser. Lyse områder er højere end standardniveauet, mørke områder er lavere end standardniveauet. Her ses terrasser med relativt ensartede højder. Optrukne linjer markerer en sektioners profiler set på figur 15. Området indkranset af en firkant er der hvor lokal højdefordeling er blevet målt, se figur 14. Lokal højdefordeling og sektioners profilering taler for en laghøjde på 37-40 Å.



Figur 14: Graf over udvalgt lokal højdefordeling målt ved tydelig terrasse, markeret på figur 13. Grafen viser en højdeforskel mellem de to lag. Afstanden er målt til 3,84 nm.



Figur 15: Graf over sektioners profilerne markeret på figur 13. Sektioners profilering viser højdeforskelle og dybdeforskelle mellem plateauer og dale over en bestemt strækning. Det ses, at lagdeling forekommer, særligt er det tydeligt når man følger niveauerne på profil 1 fra højre mod venstre.

Tablet 6: Højdefordeling mellem to lag, målt over tre forskellige områder på nærbilledet.

Højde på første lag (nm)	Højde på andet lag (nm)	Højdeforskel (nm)
4,46	8,30	3,84
4,496	8,147	3,651
4,37	8,27	3,89
		Gennemsnit: 3,79

Tabel 7: Højden af målte niveauer for sektions profilerne 1, 2 og 3, som afbilledet på figur 15 gående fra venstre mod højre.

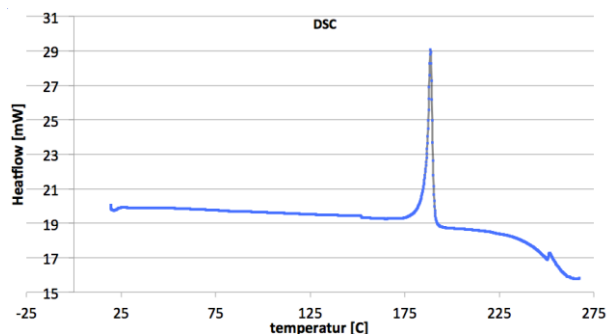
Beskrivelse	Niveau 1 (nm)	Niveau 2 (nm)	Højdeforskel (nm)
Profil 1 A	8,08	3,57	4,51
Profil 1 B	3,57	7,33	3,76
Profil 1 C	7,33	15,5	8,17
Profil 1 D	15,5	11,7	3,8
Profil 1 E	11,7	7,87	3,83
Profil 1 F	7,87		
Gennemsnit af højdeforskelle			4,81
Gennemsnit hvis man ser bort fra C-D			3,98
Profil 2 A	8,26	12,44	4,18
Profil 2 B	12,44	8,15	4,29
Profil 2 C – dal	8,15	2,42	5,73
Profil 2 C – gns. dal	8,15	3,8	4,35
Profil 2 D	2,42	7,45	5,03
Profil 2 E	3,8	7,45	3,65
Fra gns. dal			
Profil 2 F	7,45		
Gennemsnit af højdeforskelle			4,8
Gennemsnit af højdeforskelle med gns. dal.			4,1
Profil 3 A	8,22	2,35	5,87
Profil 3 B	2,35	8,15	5,8
Profil 3 C	8,15		
Gennemsnit af højdeforskelle			5,835

DSC

Grafen for DSC (figur 16), har et peak som danner en trekant. Dette fortæller os at stoffet er krystallinsk fordi det betyder at hele stoffet smelter på samme tid og ikke i forskellige stadier

På denne graf kan der kun ses 1 peak hvor vores farvestof og tensid smelter på samme tid.

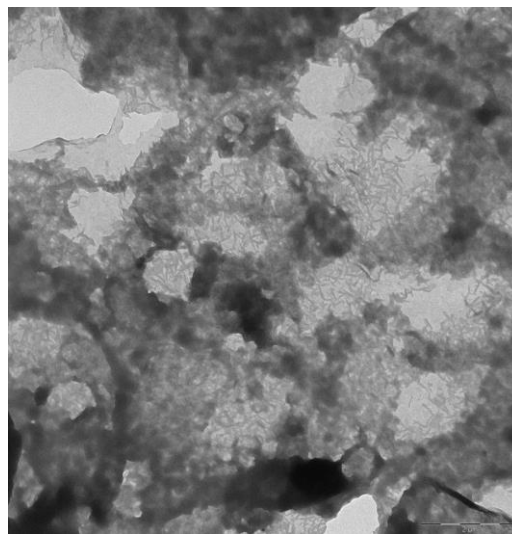
Smelteenergien er bestemt som arealet under det peak hvor hele stoffet er smeltet, dette areal er 114,61 KJ/mol og derfor er dette smelteenergien for prøven og smelte punktet er 192 °C.



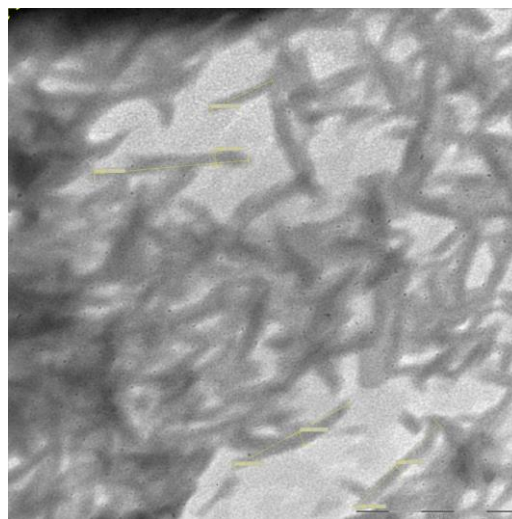
Figur 16: Billede af DSC graf der former en trekant, arealet under dette område beskriver enthalpien.

TEM

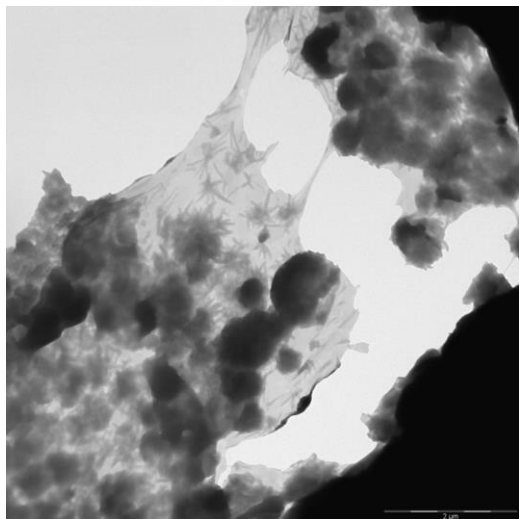
TEM billederne (figur 17, 18 og 19) viser, at prøven danner film. Denne film fremstår med varierende opacitet og sammenfoldning. En mulig indikation for, at filmen danner lagdelte strukturer. Materialet fremstår krystallinsk, primært som isotropisk, stavformede strukturer (figur 17 og 18). Ved filmens ydre kanter ses enkelte klumper af krystal med nogen gennemsigtighed (figur 19). Mange steder fremstår filmen foldet, og det sås under optagelserne, hvordan materialet gennemgik en aktiv sammenfoldning under påvirkning af TEM apparatet. Som man bevæger sig væk fra filmens kant, ses der en større grad af lagdeling, både i form af større plateauer men også i mængden af lag. Der ses også her en større mængde af stavformede krystaller. Umiddelbart ses det, at længden af disse stave varierer med op til 250 nm, mens breddens varians er mindre (figur 18). Sammenholdt med XRD data er det ikke overraskende, at materialet er krystallinsk.



Figur 17: TEM billede hvor filmens kant er tydelig. Farveforskelle indikerer lagdeling. Materialet er i høj grad krystallinsk. Målereference på 2 µm.



Figur 18 Nærbillede af krystallinske stavformede strukturer af varierende længder. Målereference på 500 nm.



Figur 19: Billede af filmens kant samt terrasser. Farveforskelle indikerer differencer i materialets højde, altså lagdelte terrasser. Målereference på 2 μm .

Ekspimentelt

Materialer og syntese

Det anvendte azo-farvestof, Ponceau 4R, blev opgivet til, at have en renhed på 60%. Der er anvendt det overfladeaktive stof, Benzoldimethylhexadecylammoniumchlorid.

Generelt tager syntesen udgangspunkt i metoden fremlagt ved Faul et al.⁴ og TJS et al.². Her følger en kort gennemgang.

Syntesen foregår ved sammenblanding af en Po4R farvestof opløsning og en BC16 tensid opløsning. Det dannede kompleks forventes, at nedfælde i vandig opløsning. Po4R molekylet har tre ladninger, og opløsningen indeholder tre natriumioner, hvor BC16 molekylet har en enkelt ladning, med et tilhørende enkelt chloridion. Der må kræves tre mol BC16 tensid til hvert mol Po4R farvestof.

Til forberedelse af tensid-opløsningen, blev tensidet tilsat deioniseret vand under omrøring og opvarmning. Der blev til 1,48 g tensid anvendt 200 mL deioniseret vand. Ved fuldstændig opløsning af tensidet blev temperaturen målt til 39 °C.

1 g azo-farvestof blev opløst i 200 mL deioniseret vand under omrystning.

Til Po4R opløsningen blev der løbende tilført små mængder af BC16 opløsningen under omrøring, det resulterende kompleks nedfældede som pulver i væsken.

Syntesen kan opsummeres i et reaktionsskema: $\text{F}^{3-}(\text{aq}) + 3\text{T}^{+}(\text{aq}) + 3\text{Na}^{+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{FT}_3(\text{S}) + 3\text{Na}^{+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ^[12]

Pulveret blev udvundet ved filtrering. For at fjerne de eventuelt resterende natrium- og chloridioner, blev pulveret skyllet tre gange med 30 mL deioniseret vand. Herefter blev det udvundne pulver kompleks tørret ved 40° C. Massen af det tørrede stof blev bestemt til, at være 1,74 g.

De spincastede tyndfilm blev analyseret med lysmikroskop, AFM og absorptionsspektroskopi. Yderligere blev pulverprøver analyseret ved Digital Scanning Calorimetri og XRD (røntgen pulverspredning).

AFM blev udført via en Asylum Research MFP 3D maskine. Et 25,1 μm^2 område af tyndfilmen, samt et nærbillede på 2,7 μm^2 , er blevet undersøgt ved AFM. Områderne af tyndfilmen er blevet undersøgt ved, at forsøge en bestemmelse af højdefordeling over hele det målte område samt, for nærbilledet, bestemmelse af udvalgte lokal højdefordelinger over repræsentative terrasser og tre linje sektioner

lavet over områder der tydeligt varierer i højde.

Digital Scanning Calorimetri (DSC) blev udført via en Perkin Elmer DSC6 maskine.

Absorptionsspektroskopi (UV/vis) blev foretaget med en stofprøve i væske, forberedt ved 50 μL af 1 mg/mL opløsningen opløst i 3 mL dichlormethan, samt en spincastet tyndfilm, undersøgt ved seks vinkler, fra 0° - 60°, gjort i skridt af 10°, dette blev gjort via en Perkins Elmer Lambda 1050.

TEM blev udført via en Philips CM-100 maskine, ved 1 mg/mL stofopløsningen dryppet over et kobbergitter.

Konklusion

Ved syntese mellem to let tilgængelige materialer, er der opnået et nanostruktureret materiale, med høj orden. Absorptionsspektroskopi og TEM billeder viser, at materialets film består af isotropiske krystaller, yderligere bekræfter absorptionsspektroskopi den foreslåede pakningsmodel, hvilket, sammen med EA taler for, at den valgte metode giver hensigtsmæssige resultater. Tensidet kunne bestemmes, men azofarvestoffet kunne ikke findes i prøven, dette kan der ikke konkluderes noget endeligt om. AFM, lysmikroskopi og pulverrøntgen analyser har vist, at materialet, der i sin pulverform optræder krystallinsk, kan danne film med en lagdelt, relativt ensartet struktur. DSC har vist, at materialet i sin pulverform kun gennemgår en enkelt faseovergang.

Tak til

Tak til Cecilie Lindholm Andersen, Freja Eilsø Storm, Marco Santanella og Miguel Carro for deres hjælp til udførsel af eksperimentelt arbejde samt data analyse. Tak skal også lyde til Tue Hassenkam for AFM data samt Tobias Sejersen og CFIM for TEM billeder. Til sidst siger vi tak til Thomas Just Sørensen for tålmodighed og opmuntrende ord.

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: dxj847@alumni.ku.dk

- [1] T. Zhang, J. Brown, R. J. Oakley, C.F.J. Faul, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, **14**, 62-70
- [2] C. F. J. Faul, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 3428-3438
- [3] M. Santella, T. J. Sørensen et al., *ChemNanoMat*, 2015, **1**, 253-258
- [4] T. J. Sørensen, B. W. Laursen, *dansk kemi*, 2011, **5**, 10-12
- [5] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 673-683
- [6] E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7098-7140
- [7] C.F.J. Faul, M. Antonietti, Y. Guan, *Langmuir*, 2000, **18** 5939-5945
- [8] Afbigelsen mellem Carbon indholdet og de teoretiske værdier er 0,12, for Hydrogen: 0,57, for Nitrogen: 0,43
- [9] Bindingslængder og bindingsvinkler fra ChemDraw
- [10] Wolfram|Alpha Knowledgebase, 2015
- [11] Anvendt Braggs lov: $n*\lambda=2d*\sin(\Theta)$
- [12] F betegner farvestoffet Po4R, T betegner tensidet BC16, FT betegner farvestof-tensid komplekset

Ionisk selvsamling mellem farvestoffet Sunset Yellow og tensidet benzyldimethyldodecylammonium

Hussein Al-Saidi, Josephine Freja Iversen, Krestian Bendixen og Lauge Emil Nielsen.

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

Et nanokompleks mellem farvestoffet Sunset Yellow og tensidet benzyldimethyldodecylammonium er blevet fremstillet. XRD analyse er blevet brugt til at undersøge enhedscellens dimensioner, hvorefter der er blevet opstillet en pakningsmodel af komplekset. En tyndfilm af komplekset blev fremstillet ved spincasting, og denne film er blevet undersøgt ved UV/vis, AFM og Optisk Mikroskopi. Der er blevet opsamlet data, der giver tegn på, at nanokomplekset kan danne ordnede lamellare strukturer på nanoskala.

Introduktion

Undersøgelser af supramolekylær kemi kan bringe mennesket tættere på at være i stand til at efterligne naturens spontane organisering og udvikling af komplicerede kemiske systemer. I tidligere videnskabelige artikler er det blevet konstateret, at det er muligt at fremstille komplekse strukturer af molekyler i samlet orden gennem udnyttelse af supramolekylær kemi^{1, 2}. Ifølge tidligere resultater, er det lykkedes at fremstille disse selvsamlede komplekser i en opløsning, i fast stof og isoleret som rent materiale.

Tidligere lykkedes det forfatterne³ at finde en metode, med hvilken det var muligt at udvinde en tynd film bestående af alkyldimethylammonium og et azo-farvestof. Undersøgelserne beskrevet i denne artikel er baseret på førnævnte resultater. Mere specifikt undersøges det, om en todimensionel, lagdelt tyndfilm med høj molekylær orden kan fremstilles med tensidet benzyldimethyldodecylammonium og azofarvestoffet Sunset Yellow.

Eksperimentelt

Materialer. Farvestof: Sunset Yellow (SunY) med renhed på 80% købsted ukendt. Tensid: Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid (BC12) med renhed på 99% købt af Sigma Aldrich.

Syntese. Nanomaterialet blev dannet ved at blande farvestof (SunY) med det valgte tensid (BC12). 1,20 g BC12 og 1,00 g SunY blev afvejet. Begge blev hver især blandet med 100ml demineraliseret vand. Da alt var opløst, tilføjes tensidopløsningen til farvestofopløsningen en dråbe ad gangen, mens farvestofopløsningen stod på en magnetomrører. Efter pipettering blev hele blandingen hældt igennem en filtertragt ved brug af sugokolbe, men intet fast stof blev filtreret fra. Der blev brugt ekstrahering til at udvinde et fast stof. 100ml dichlormethan (DCM) blev tilsat nanoblandingen og det blev mikset grundigt. Efter omrystning hvilede det lidt for at lade faserne skilles, og DCM-fasen med nanomaterialet blev tappet af. Ekstrahering blev gentaget med yderligere 4x100ml DCM. Magnesiumsulfat blev blandet i for at binde eventuelle vandrestre. Det blev filtreret fra, så der kun var DCM og opløst nanomateriale tilbage. En rotavapor blev brugt til at destillere DCM fra nanoprodukt. Nanoproduktet blev skrabet ud af den rundbundet kolbe. Syntesen endte med 1,23 g nanomateriale.

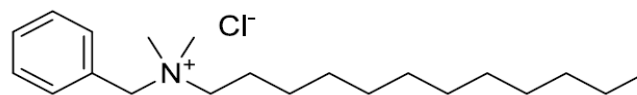
Analyser. Spincasting: To opløsninger blev lavet. 1 mg/ml opløsning

blev lavet med 100mg nanomateriale og 100ml DCM. 5 mg/ml opløsning blev lavet med 100mg nanomateriale og 20ml DCM. En spincasting med hver af opløsningerne på hver sin glasplade blev lavet. MS: 1 mg nanomateriale. EA: lille fnug nanomateriale, så det var synligt. XRD: Ca. halvdelen af det tilbageværende nanomateriale blev knust til fint pulver, og det blev sendt afsted i en prøveholder. TEM: tilsatte 10 mikroliter af 1 mg/ml nanoopløsning på et kobbernet. Der blev lavet 2 stk kobbernet. DSC: 3.21 mg nanomateriale blev afvejet på en finvægt i en aluminiumskapsel. UV/vis: 50 mikroliter nanoopløsning (1 mg/ml) blev opløst med 3 ml DCM i en 1x1 cm cuvette. 5 mg/ml tyndfilm fra spincasting skulle også bruges.

Resultater og diskussion

Syntese

Et nanomateriale ud fra azofarvestoffet SunY (sunset yellow) og tensidet BC12 (Benzyldimethyldodecylammonium) er blevet fremstillet. Tensidet har et hoved bestående af benzyldimethylammonium og en hale bestående af en alkylkæde med 12 carbonatomer. Den kemiske struktur for BC12 ses på figur 1, hvor chloridionen er modion til tensidet.

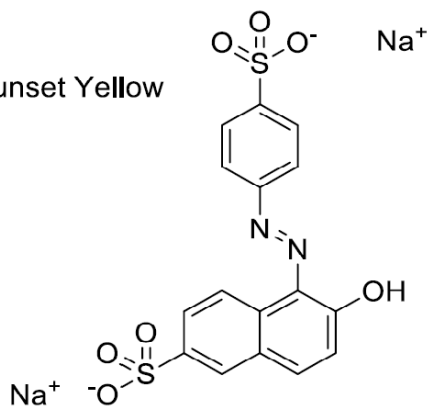


Tensid: Benzyldimethyldodecylammonium clorid (Bc12)

Figur 1 Kemisk struktur af tensidet (BC12)

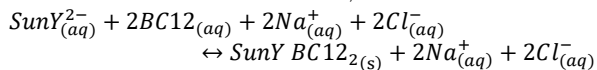
Azofarvestoffet SunY (Sunset Yellow) er et β -naphthol farvestof med to sulfogruupper og en alkohol. Strukturformlen for SunY ses på figur 2, hvor natriumionerne er modioner til farvestoffet.

Farvestof: Sunset Yellow



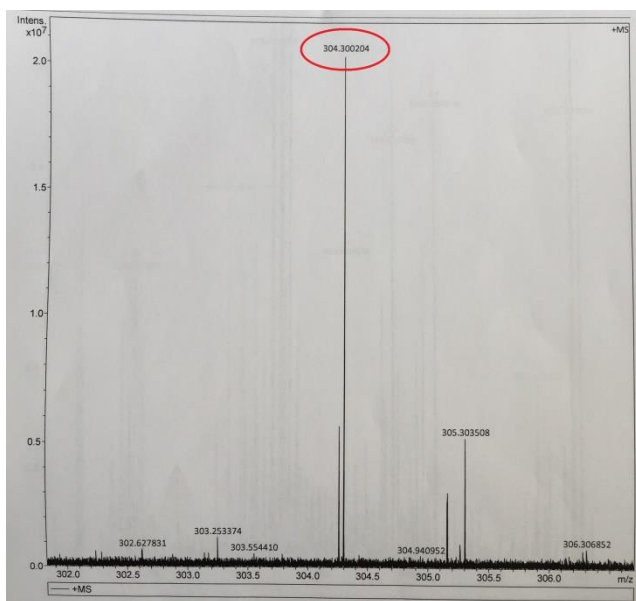
Figur 2: Kemisk struktur af farvestoffet (SunY)

Tensidet har en positiv ladning, mens farvestoffet har to negative ladninger. Derfor forventes det, at komplekset vil bestå af to tensider og et farvestof. Reaktionen vil altså forløbe i reaktionsforholdet 1:2:



Massespektrometri

Når man har udført en syntese, er det vigtigt at undersøge om det fremstillede materiale, er det forventede kompleks. Massespektrometri (MS) og elementaranalyse (EA) er to metoder, der kan benyttes til at undersøge dette.



Figur 3 MS data for ESP+, her ses tensidet ved peaket på 304

Massespektrometri blev anvendt til at undersøge indholdet af pulveret. Massespektret viser intensiteten af detekterede ioner, som funktion af masse per ladning (m/z). Det forventes at kunne se en top, der indikerer tilstedeværelse af farvestoffet SunY samt en top, der indikerer tilstedeværelse af tensidet BC12. Molarmassen af BC12 er 304,54 g/mol, og da BC12 har 1 ladning, søges der efter en top ved 304,54 m/z ($\text{ESP}^+ = 304,54/1 = 304,54$). På figur 3 ses det fundne peak for BC12.

Molarmassen af SunY er 406,38 g/mol, og da SunY har 2 negative ladninger, søges der efter et peak ved x -værdien 203,19 m/z ($\text{ESP}^- =$

$406,38/2 = 203,19$). Intet peak, der indikerer tilstedeværelse af SunY, blev fundet.

Elementaranalyse

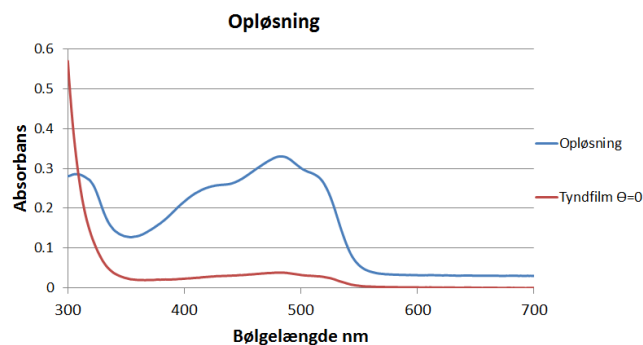
Tablet 1 Teoretiske værdier, eksperimentelt fundne data ved EA og værdier korrigeret med et vandmolekyle.

	C	H	N
Teoretisk	68,6 %	8,54 %	5,52 %
Data	67,8 %	8,89 %	5,36 %
+ H_2O	67,4 %	8,58 %	5,42 %

Elementaranalyse bruges til at bestemme renheden af komplekset. Den fundne masseprocent af carbon afveg mere end $\pm 0,5$ fra den teoretiske værdi. Der blev undersøgt, om et vandmolekyle havde sat sig i komplekset (se tabel 1). Herefter afviger ingen af masseprocenterne $\pm 0,5$ fra de teoretiske værdier, og det tyder derfor på, at et vandmolekyle pakker sig med farvestof-tensid-komplekset.

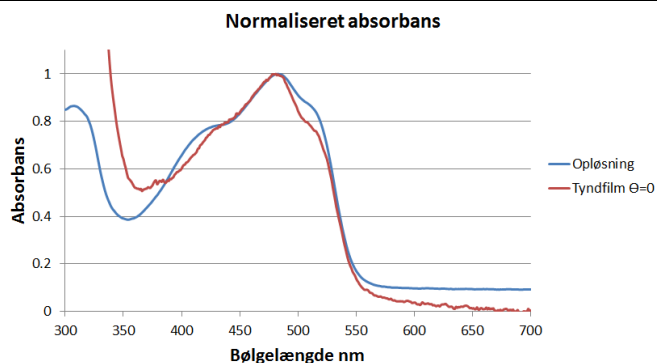
Absorptionsspektroskopi

Med absorptionsspektroskopi kan polariseret lys anvendes til at undersøge, hvordan farvestoffet ligger i tyndfilmen. Nanoopløsningen med koncentrationen 1mg/ml og tyndfilmen fremstillet med opløsningen på 5mg/ml blev undersøgt. Nanoopløsningen blev inden undersøgelsen fortyndet med yderligere 3 ml dichlormethan, for at undgå at koncentrationen af farvestoffet var så høj, at farvestofferne skyggede for hinanden. Figur 4 viser absorptionsspektrene for opløsningen og tyndfilmen ved vinklen $\theta = 0$, dvs. indfaldsvinklen 90 grader.



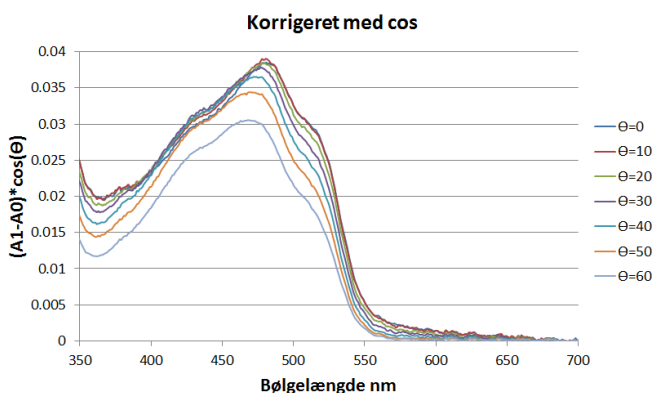
Figur 4 Graf over opløsningen og tyndfilmen ved 0 θ .

Ydermere fremgår det af grafen, at opløsningen absorberer væsentligt mere lys end tyndfilmen. Forskellen er ikke overraskende, eftersom absorbansen både afhænger af stofkoncentrationer og vejlængde. For at korrigere for dette og derved skabe sammenlignelige data, normaliseres begge kurver ved division af alle y -værdierne på en kurve med dennes højeste y -værdi.



Figur 5 Normaliserede data for opløsningen og tyndfilmen ved 0 Θ

Figur 5 for de normaliserede data viser, at der stort set ikke er forskel på farvestofferne i opløsningen og tyndfilmen. I opløsningen ligger farvestofferne frit, og har ingen elektronkontakt med hinanden. Det faktum, at de normaliserede data er så ens, tyder på at farvestofferne i tyndfilmen heller ingen elektronkontakt har.



Figur 6 Data korrigerede for baggrunden og vejlængden, vist for Θ fra 0-60.

SunY er rødorange, og det forventes derfor, at det vil absorbere lys med korte bølgelængder på omkring 400-550 nm (violet/blåt/grønt lys) og reflektere lys med længere bølgelængder (gult/orange/rødt lys). Det stemmer med det, som vi ser på figur 6.

For at undersøge vinklen mellem glaspladen og farvestofferne i tyndfilmen, drejes tyndfilmen et antal gange, 10 grader ad gangen. Denne vinkel betegnes med θ . Figuren 6 viser spektret ved forskellige vinkler (fra $\theta = 0$ til $\theta = 60$). På figur 6 er der korrigeret for baggrund og at vejlængderne ændrer sig, når θ forøges. Når der stadig kan ses en ændring, skyldes det altså kun ændringen i det polariserede lys' indfaldsvinkel. Hvis stoffet havde ligget fuldstændigt uordnet, ville denne ændring ikke kunne ses på spektret. Komplekserne er altså ordnet i filmen. Vinklen mellem normalen til substratet og glaspladen betegnes α . De bølgelængder, som anvendes til at finde vinkel α , er 475, 490 og 510 nm.

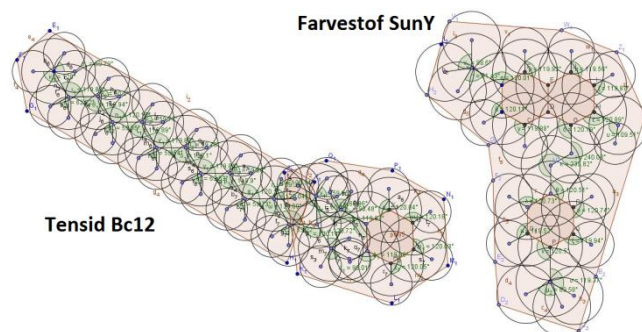
De fundne α vinkler er mellem 70 og 80 grader, og det fortæller os, at vores farvestof ligger 70-80 grader fra normalen til vores tyndfilm (se tabel 2). Dette svarer til 20-30 grader i forhold til vores glasplade med tyndfilm. Det kan konkluderes, at kompleksene ligger ordnet i tyndfilmen.

Tabel 2 Fundne værdier til udregning af α vinklen for farvestoffet

λ (nm)	a	b	c	K_f	α°
475	-0.0346	0.0761	0.0378	0.351	69.44
490	-0.0449	0.075	0.0369	0.283	73.55
510	-0.0525	0.0685	0.0303	0.173	80.04

XRD

SunY og BC12 er blevet tegnet i programmet Geogebra i rigtigt størrelsesforhold.⁴ (se Figur 7)



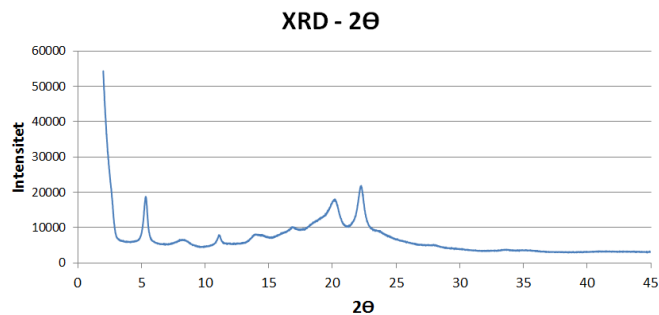
Figur 7 Tensid BC12 og farvestoffet SunY tegnet i programmet geogebra.

Tabel 3 angiver målene for tensidet BC12 og farvestoffet SunY. Et muligt volumen af BC12 og SunY er beregnet ud fra de fundne længder, breder, højder og arealer i Geogebra og vdW radierne⁵. Volumen af SunY er beregnet til at være 467.6 \AA^3 , og volumen af BC12 til at være 664.4 \AA^3 .

Tabel 3 Målene for tensid BC12 og farvestoffet SunY, samt deres volumen.

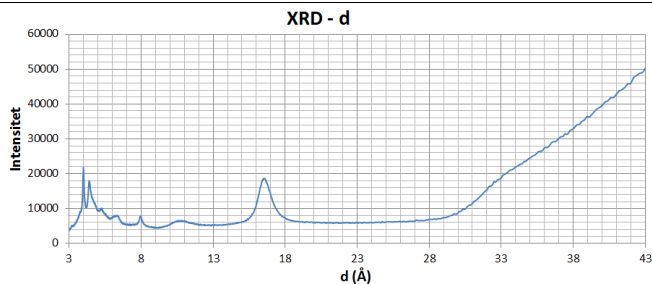
	h	b	d	A_{noved}	A_{hale}	Volumen
SunY	3,6 \AA	19,1 \AA	6,8 \AA			467,6 \AA^3
Bc12				48 \AA^2	70 \AA^2	664,4 \AA^3

Pulverrøntgendiffraktion (XRD) blev anvendt til at bestemme dimensionerne i farvestof-tensid-kompleksens enhedscelle. Figur 8 viser grafen over disse data. Bølgelængden, for strålingen der blev brugt til XRD, er 1,5406 \AA .



Figur 8 Intensiteten som funktion af 2Θ . Peaks indikerer, hvor der er konstruktiv interferens.

Sammenhængen mellem røntgenstrålens indfaldsvinkel (θ) og intensitet er udtrykt ved Braggs lov. Ved at isolere d i ligningen, er det muligt at plote intensiteten som funktion af netop d (se Figur 9)



Figur 9 Intensiteten som funktion af afstanden d i den lamellar struktur. Ud fra peaks kan strukturen af enhedscellen bestemmes.

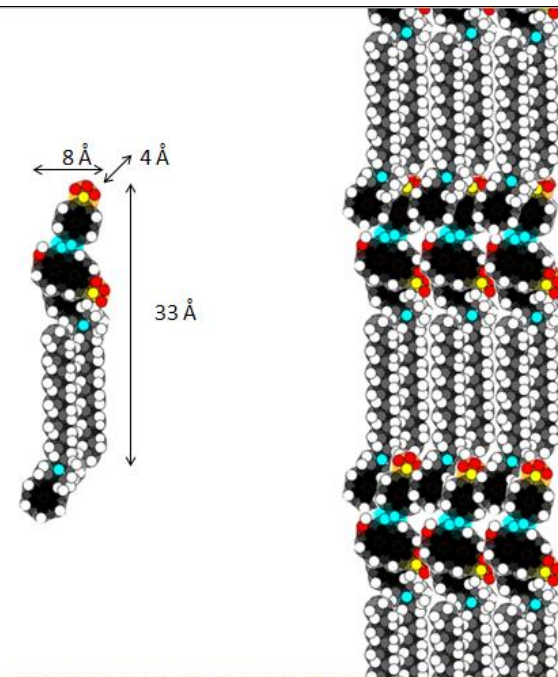
Et peak på en sådan graf er resultat af opfyldelse af Braggs lov. Grafens peaks er blevet undersøgt ved at sætte n til hhv. 1, 2 og 3, for at undgå afstande, der indikere at afstanden d bare er den halve eller kvarte afstand. Enhedscellens dimensioner er fundet til at være henholdsvis 4, 8 og 33 Å (se tabel 4). Så baseret på dette, burde vi kunne opstille en pakningsmodel, der opfylder kravene for enhedscellens dimensioner.

Tabel 4 De fundne værdier for vores enhedscelle.

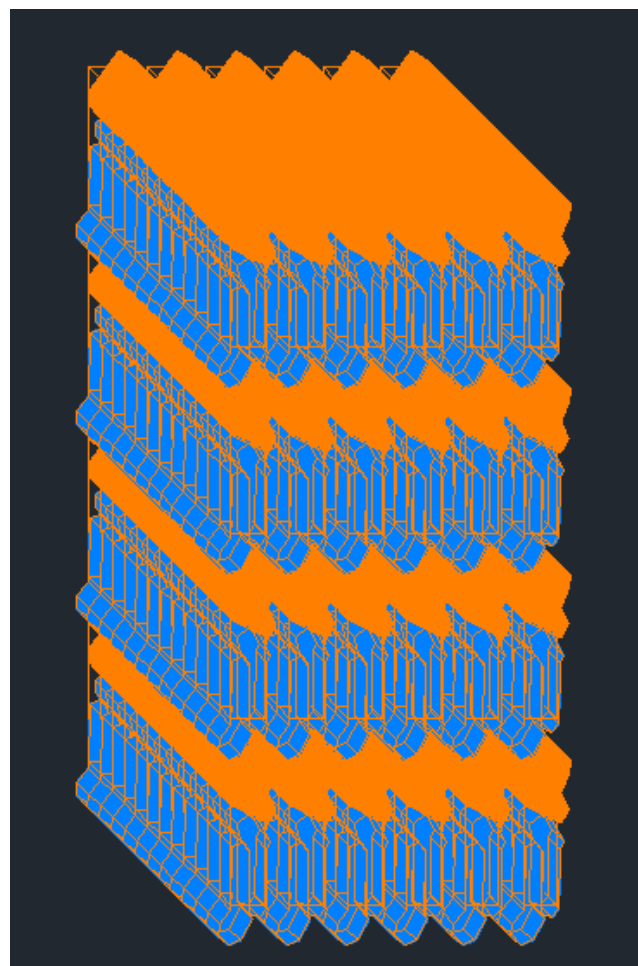
	x	y	Z
2θ	2,7	11	22,3
d (Å)	33	8	4

Pakningsmodel

Fra XRD vides det, at dimensionerne i enhedscellen er $4 * 8 * 33 \text{ \AA}$. Volumen af enhedscellen er 1056 \AA^3 . Komplekset pakker sig således, at tensidernes positive ladninger lægger sig op ad farvestoffets negative ladninger. Tensidets hoved pakker sig lidt ind i farvestoffer, og vores teoretiske beregning for tensidets volumen, vil næsten kun være volumet af tensidets hale, som er ca. 250 \AA^3 . Enhedscellen vil bestå af et farvestof og 2 tensider. Den teoretiske volumen af enhedscellen bliver så 2 voluminer af tensidhale og voluminet af farvestoffet. Det giver en samlet volumen på 968 \AA^3 , som ligger tæt op af den fundne volumen af enhedscellen fra XRD data. Ud fra denne viden er der blevet opstillet et forslag til pakningen af komplekset, og dette forslag kan ses på figur 10 og 11.



Figur 10 Pakningsmodel af tensid og farvestof



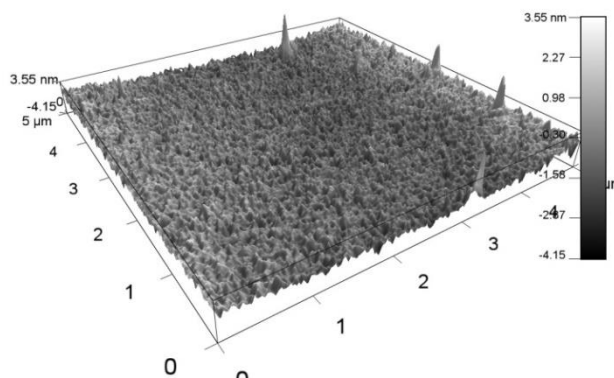
Figur 11 Pakningsmodel for lamellar struktur af tensid og farvestof



Figur 12 Polariserede lys ved 10X optisk zoom af vores tyndfilm (5 mg/ml)

Optisk mikroskopi blev anvendt til at undersøge tyndfilmen. Af billedet (figur 12) fremgår det, at tyndfilmen har en kant og ellers er resten af tyndfilmen ensartet. Tyndfilmen, der er undersøgt, er lavet på opløsningen 5 mg/ml, og der er anvendt polariserede lys og et 10x almindeligt optisk zoom.

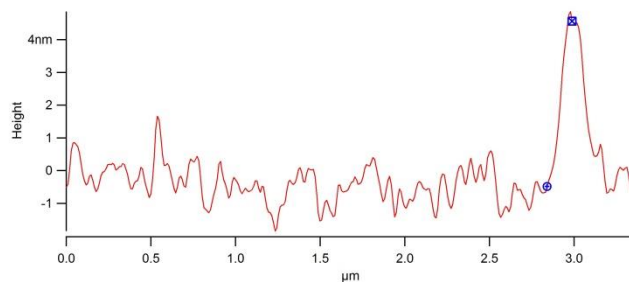
AFM



Figur 13 3D AFM billede af tyndfilmen (5 mg/ml). Viser overfladen af tyndfilmen

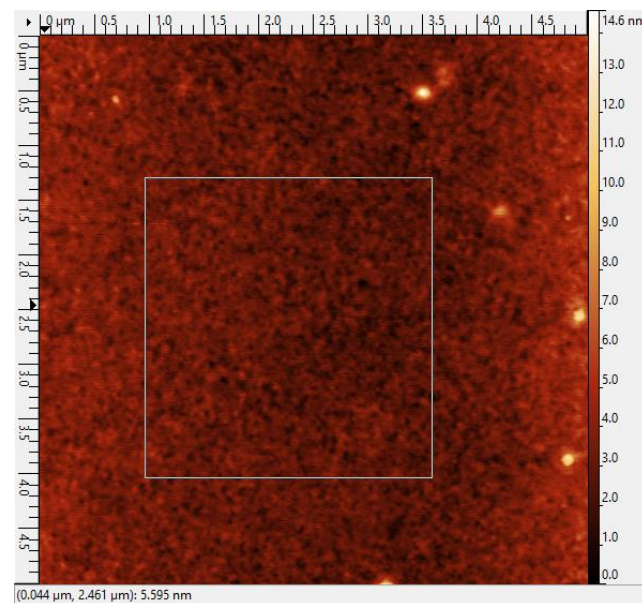
Atomic Force Microscopy (AFM) er blevet brugt til at undersøge tyndfilmens overflade samt højdeforskelle mellem eventuelle lag. Der er blevet scannet et areal på 5*5 mikrometer ca. midt på tyndfilmen.

Som det fremgår af billedet (figur 13), er scanningen næsten flad, og kun meget få steder, ses der høje toppe. Disse toppe kan være tegn på, at noget snavs har sat sig på tyndfilmen. På figur 14 ses en lille del af scanningen fra siden. Her kan toppenes højder aflæses. Den højeste top er ca. 4 nm høj, men som sagt, er det muligvis forårsaget af snavs på tyndfilmen. Hvis AFM-scanningen havde vist ét eller flere tydelige trin, ville det være tegn på, at filmen var lagdelt, og trinnes højder ville da være højden mellem lagene. De høje toppe, der ses på scanningen, er dog så langt fra hinanden, at de næppe har noget med hinanden at gøre. Der kan altså ikke entydigt konkluderes noget om laghøjder ud fra disse data, men kun at tyndfilmen har en meget flad overflade.



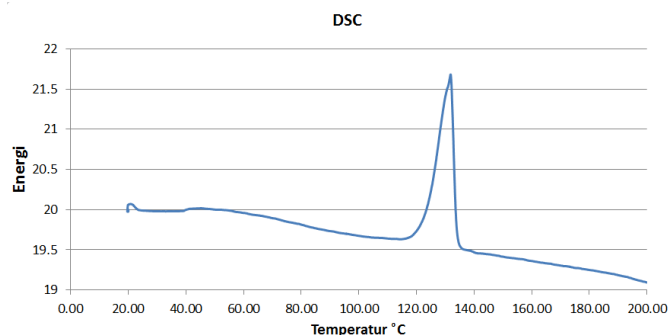
Figur 14 Viser overfladen set fra siden, hvor højderne af en mulig partikel er markeret med blå prik.

Overfladeruheden kan bestemmes. Da de høje toppe af overfladen er tegn på snavs, ses der bort fra dem, når ruheden bestemmes. Der er valgt et område ud på AFM data, hvor ruheden bliver undersøgt. Det ses på figur 15. Ruheden af overfladen er 0,521 nm.



Figur 15 2D billede af tyndfilmens overflade. Overfladens ruhed bestemmes indenfor kassen. De hvide områder/prikker er høje toppe.

DSC



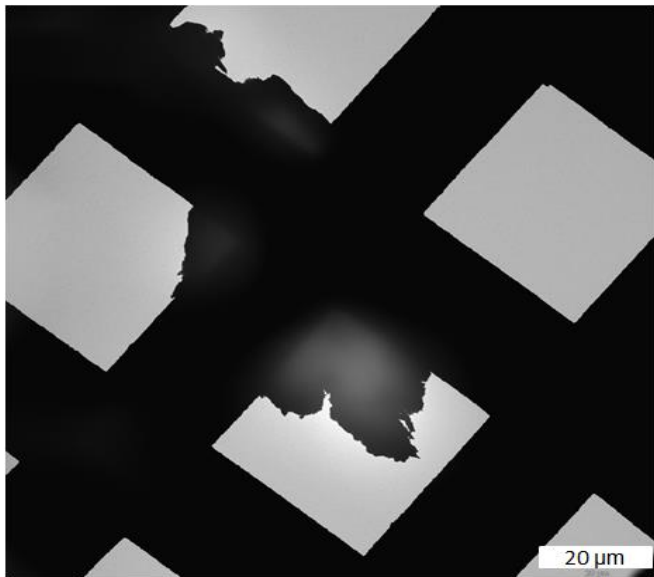
Figur 16 DSC data for nanostoffet. Viser faseovergange.

Med DSC er faseovergangene for nanomaterialet blevet undersøgt. 3,21 mg nanostof blev indsat i DSC-maskinen. På figur 16 ses 2 faseovergange af nanomaterialet. Der er et lille peak på omkring 39°C, og et stort peak omkring på 118°C. Disse peaks indikerer faseovergange. Det største peak indikerer, hvornår al stoffet i prøven er smeltet. Det lille peak indikerer en anden faseovergang, som kan være når enten tensidet BC12 eller farvestof SunY smelter. Arealet af

peaket er fundet for at bestemme hvor meget energi, der skal til at smelte nanomaterialet. Ved udregning af arealet er der taget højde for, at x-aksen er i grader, som først er blevet omregnet til sekunder, da temperaturstigningen på 7 °C/min er kendt. Arealet af peaket er fundet til 110,5 mJ, som er energien det kræver at smelte vores afmålte stof (3,21 mg). Det svarer til 34,96 kJ/mol.

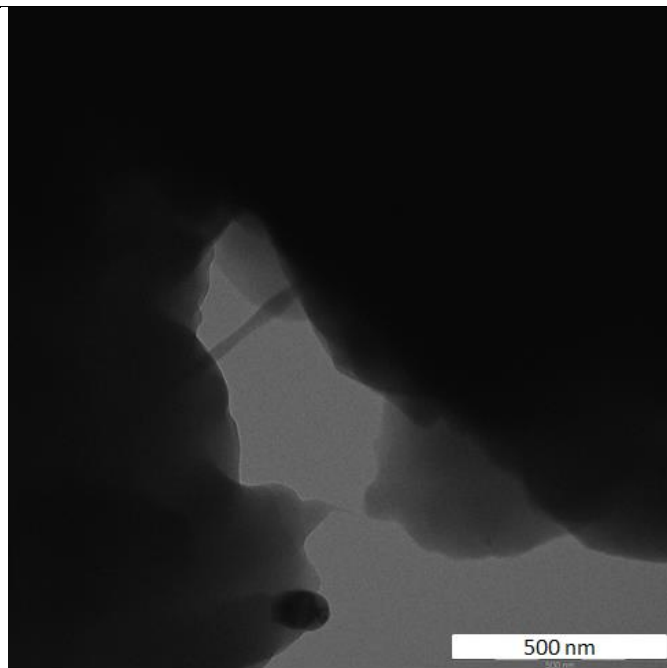
TEM

Der er anvendt Transmission Electron Microscopy (TEM) for at undersøge tykkelser i nanomaterialet. Jo tykkere et stoflag er, desto færre elektroner trænger igennem det. Dette giver muligheden for at se stoffet i meget små dimensioner. Til TEM-undersøgelsen er opløsningen med 1 mg nanomateriale pr. ml anvendt.



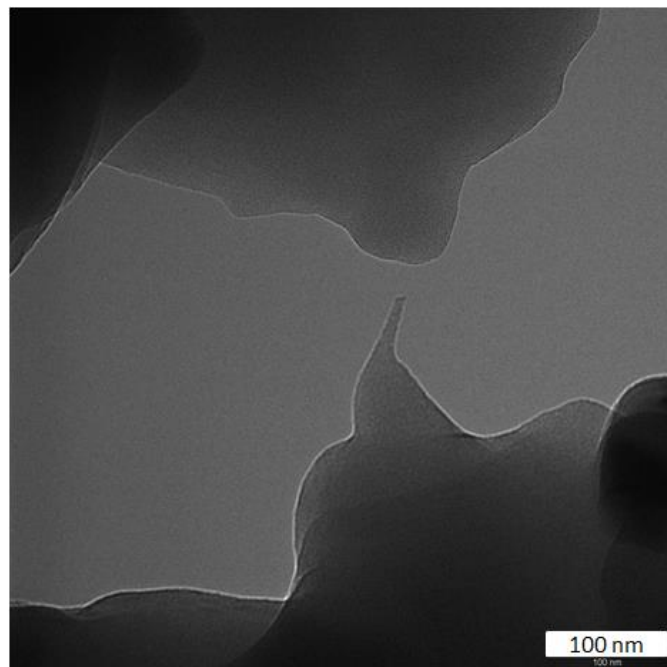
Figur 17 TEM billede af en klump nanostof.

Nanostoffet har lagt sig i klumper på kobbernettet, og billedet (figur 17) viser en af disse klumper. De tydelige, sorte linjer i billedet er kobbernettet, og skyggen i midten er nanostoffet. På figur 18 zoomes der tættere ind på den lille kløft, der er i klumpen.



Figur 18 TEM billede for udsnittet af den lille kløft fra figur 17

Figur 18 viser et nærbillede af kløften. Billedet viser, at stoffets tykkelse varierer fra sted til sted, og det ser ud til, at stoffet har foldet sig, men der kan ikke skelnes mellem enkelte lag endnu.



Figur 19 TEM billede zoomet mere ind på lamellarstruktur af kløften fra figur 18

Billedet (figur 19) er zoomet længere ind for at se lag. Dette billede viser et nærbillede af den lille spids i den nedre del af forrige billede. Det ser ikke ud til at stoffet har foldet sig omkring spidsen, og forskellen i elektronintensitet tyder derfor på, at det har lagt sig i lamellare strukturer. Omkring spidsen kan der ses fire lag. TEM-billeder siger dog intet om laghøjder.

Konklusion

Det var muligt at syntetisere et ionisk selvsamlet produkt ved at blande SunY-farvestoffet og BC12-tensidet. Dette dannede kompleks var et orangerødt pulver. På TEM-billeder og optisk mikroskopi kunne det ses, at komplekset dannede noget, der lignede lamellare strukturer. AFM-scanning af en spincasting af nanomaterialet gav ingen information om højdeafstande i disse lamellare strukturer, men det viste dog at filmen var flad og havde en ruhed på 0,521 nm. Den absorptionspektrometriske undersøgelse viste, at kompleksene havde lagt sig med høj nanoskopisk orden i filmen. Ved hjælp af XRD kunne det ses, at der i det syntetiserede pulver var en krystal-linsk struktur, i hvilken enhedscellens dimensioner var blevet be-stemt, og ud fra hvilke der blev lavet en pakningsmodel. Der blev fundet to faseovergange i vores DSC undersøgelse, som viser tensid og farvestof smelter separat. Smeltepunktet for det samlede kompleks blev fundet til 118°C og det krævede 34,96 kJ/mol at smelte kom-plekset.

Anerkendelse

Vi takker Thomas Just Sørensen for undervisning og vejledning til at kunne undersøge ioniskselvsamling. Vi takker desuden Miguel, Marco, Tue, Cecilie og Freja for hjælp og vejledning til de anvendte analyse metoder.

Notes and references

- Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2400 København Ø, Denmark.
- ¹ Y. Guan, M. Antonietti, C. FJ Faul, *Ionic Self-Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology*, 2000, **18**, 5939-5945
- ² T. J. Sørensen, *Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order*, 2015, **1**, 253-258
- ³ Y. Guan, M. Antonietti og C. FJ Faul.
- ⁴ Bindingslængder til tegning af farvestof og tensid
http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html
1 (Besøgt 30/9/2015)
- ⁵ vdW radier til tegning af farvestof og tensid
<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html>
.html (Besøgt 30/9/2015)

Synthesis of a nanomaterial from Trypan Blue and benzyldimethyldodecylammonium

Andreas Rune Flinthom Jessen, Louise August Nielsen, Magnus Berg Sletfjerding and Patrick Bennekou

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

Benzyldimethyldodecylammonium and Trypan Blue, was mixed in an aqueous solution to form a complex. Then, the solution was centrifuged and rinsed, dried, and collected, before a solution was prepared and spin cast on a glass slide to make a thin film. Mass spectrometry and elemental analyses were conducted to verify the identity of the nanomaterial. A UV/Vis spectroscopy was conducted to deduce the angle of the unit cell in relation to the glass slide. The size of the molecules were theoretically determined from the area of the respective cross sections of the thinnest layer, ranging from 3.2 to 4.2 Å in thickness. A powder XRD analysis was conducted, revealing a unit cell measuring 51x24x4 Å. Hence, a packing model was deduced, suggesting that the molecules were grouped in a 2:8 ratio, corresponding to the charge ratio of 1:4. The thin film was then scrutinized in an optical microscope and an atomic force microscope. The results suggested that the structure of the film was lamellar, and that a thin film with layers directly corresponding to the height of the unit cell was obtained. During transfer electron microscopy (TEM), a thin film was also observed. A DSC analysis showed clear evidence of the surfactant melting at its literature value melting point.

Introduction

Recent developments in nanotechnology has enabled the creation of “self-organized, supramolecular assemblies” to achieve advanced properties in a nanomaterial system, which can be varied with a change in functional building blocks. If executed correctly, a lamellar structure with a high order can be prepared quite simply using normal lab procedures and spin-casting, eliminating the need for a top-down approach, which requires expensive equipment to create a similar structure. Responding to the necessity of creating structures that spontaneously self-assemble, the field of materials nanoarchitectonics has arisen¹. According to the work of Faul et. al, a bottom up approach, applying the principle of spontaneous, ionic self-assembly (ISA), synthetic azo-dyes can be mixed with surfactants to form a lamellar structure. Similar lamellar structures have shown great usefulness in industries, such as in solar cells and energy storage⁵.

Self-assembly has been present in nature for a long time, and refers to molecules' ability to self-organize into superstructures of high order. A cell wall, for example, is made almost entirely of a membrane with surfactant-like molecules that, during exposure to water, form membranes with hydrophobic tails inside, and hydrophilic heads on either end⁸. Likewise, ISA exploits the ionic attraction between large ions and the intermolecular forces between polyelectrolytes to create a supramolecular material in a film. Our approach mimics the natural circumstances of self-assembly, using a benzalkonium surfactant (BC12) and a β -naphthol azo-dye (TryB) to achieve a lamellar structure, with regularly alternating layers of anionic surfactants and cationic dyes⁹.

Spin-coating the nanomaterial after its production in solution, a supramolecular structure was formed. Upon analysis by AFM, the

structure was determined to be lamellar thin film, with a thickness of 60 nm, with the thickness of a single lamella being 5 nm. Hence, the approach used was confirmed to produce a lamellar thin film for the building blocks in question.

Experimental section

Materials

Abbreviations and purity are written in parentheses. Trypan Blue (TryB, 60%) was used as a dye.

The surfactant benzyldimethyldodecylammonium (BC12, <99%) was used as a surfactant.

Deionized water, methanol, dichloromethane (DCM) was used in the preparation of the complex.

Synthesis of TryB/BC12-complex

TryB is a β -naphthol azo-dye consisting of two naphthalene groups, each with two sulfone groups attached. BC12 is a surfactant consisting of a benzyl group attached to a nitrogen with a tail of dodecyl. When synthesizing a TryB/BC12-complex by mixing Trypan Blue (fig. 1) with sodium as a counterion and benzyldimethyldodecylammonium chloride (fig. 2) in water, a centrifuge was used to separate the complex from the water. The samples were centrifuged 3 times and rinsed in between to remove impurities. Methanol was used to quantitatively transfer the pellet to a round bottomed flask, and placed in a rotary evaporator, yielding the desired nanomaterial.

The reaction between TryB and BC12 is given by the following reaction scheme:

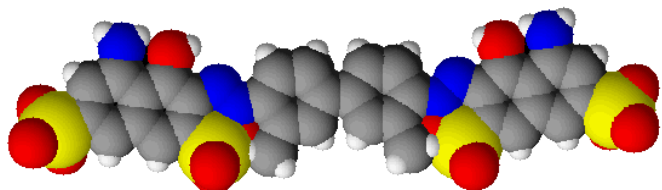
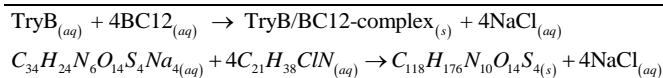


Figure1 Chemical structure of the dye Trypan Blue (TryB) as an ion.

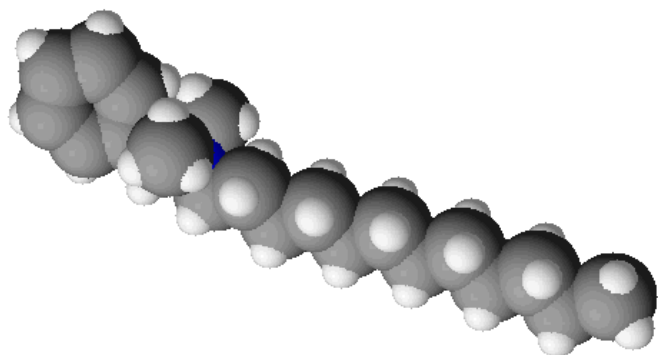


Figure2 Chemical structure of the surfactant benzyldimethyldodecylammonium chloride (BC12) as an ion.

Results and Discussion

Mass spectrometry.

Looking at the positively charged surfactant with a molar mass of 304 g/mol, a similar peak was found in the data received from mass spectrometry. A very clear peak shows 304.3 (**fig. 3**), which matches the molar mass of the surfactant, and serves as proof that the surfactant is part of the complex. Looking at the dye with four negative charges the molar mass was calculated to be 217.2g/mol per charge. No peak from the data shows a molar mass of 217g/mol (**fig. 4**).

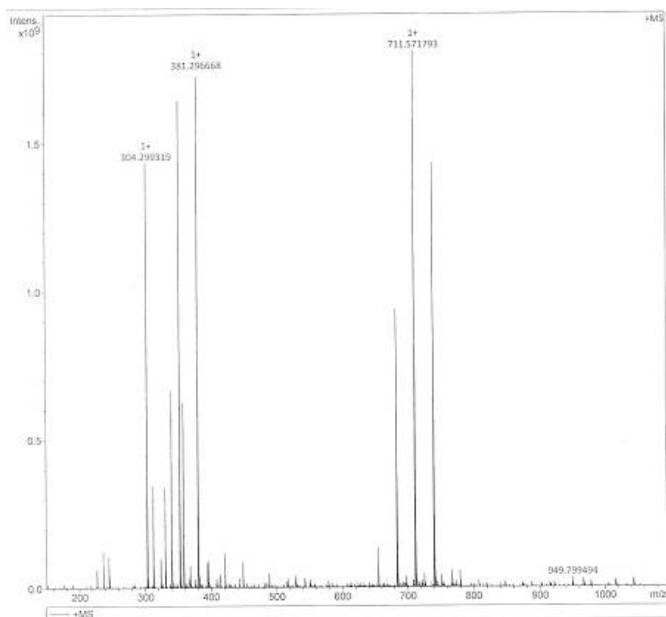


Figure3 Mass spectrometry ESP⁺ showing a peak at 304.3 matching the molar mass of BC12.

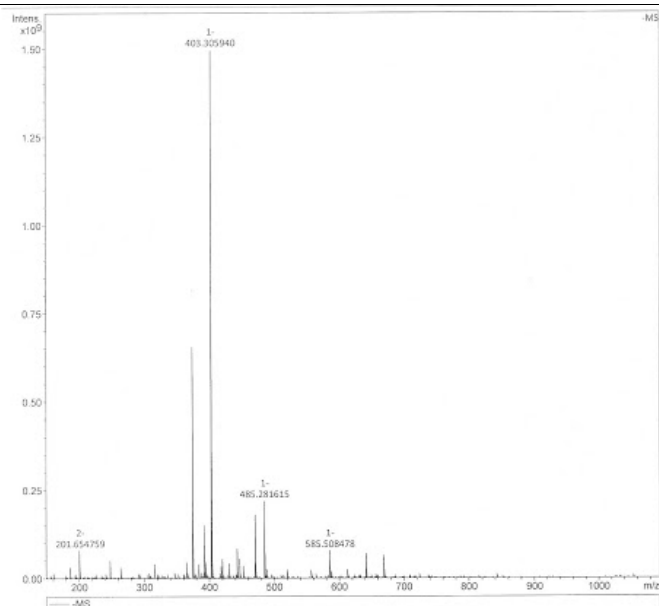


Figure4 Mass spectrometry ESP⁻ showing no peaks matching the molar mass per charge for TryB.

Elemental analysis (EA).

The purity of the dye/surfactant complex is supported by data from the Elemental analysis. Carbon differed with more than 0.5%, which is the uncertainty of the equipment used to measure. If one molecule H₂O and two NaCl were added, then the found values of both carbon, hydrogen and nitrogen would be within the 0.5% margin from the theoretical values as shown in **table 1** below.

Table 1 Contents of carbon, hydrogen and nitrogen according to elemental analysis.

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen
Theoretical	67.9%	8.5%	6.7%
Found	63.6%	8.2%	6.3%
Corrected	63.8%	8.1%	6.3%

UV/vis

When observing the spectres of the film-coated glass slide (**fig. 5**) and the spectrum of the nanomaterial in solution (**fig. 6**), it is seen that the spectrums of absorption are displaced by about 30nm from each other, which makes the visible colour of the dissolved sample slightly lighter blue, than the film-sample.

From the processing of the data, on the base of 3 specific points on the graph, it was found that the unit-cells are angled by 68.55° to 69.10° in relation to the glass slide.

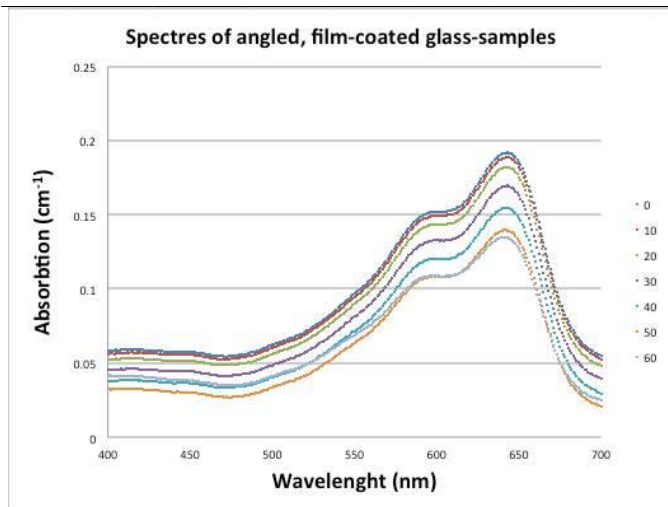


Figure 5 A graph showing the absorption spectrum of the film-coated glass sheet at different angles to the light.

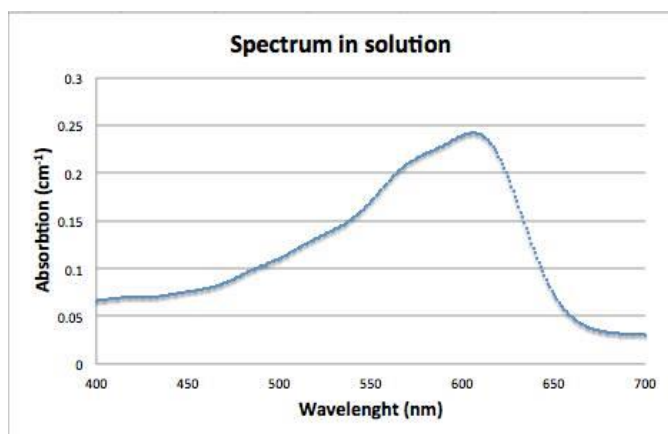


Figure 6 A graph showing the absorptions spectrum for the nanomaterial in a solution of 1 part DCM and 1 part methanol.

Dimensions of TryB and BC12

The area, volume and dimensions of TryB and BC12, were found and are listed in table 2 below. Furthermore, structures of the surfactant and the azo-dye were constructed and are displayed in figures^{4, 7} (fig. 7) and (fig. 8).

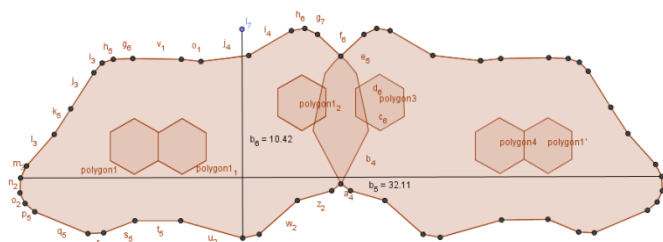


Figure 7 Planar structure of TryB, with measures.

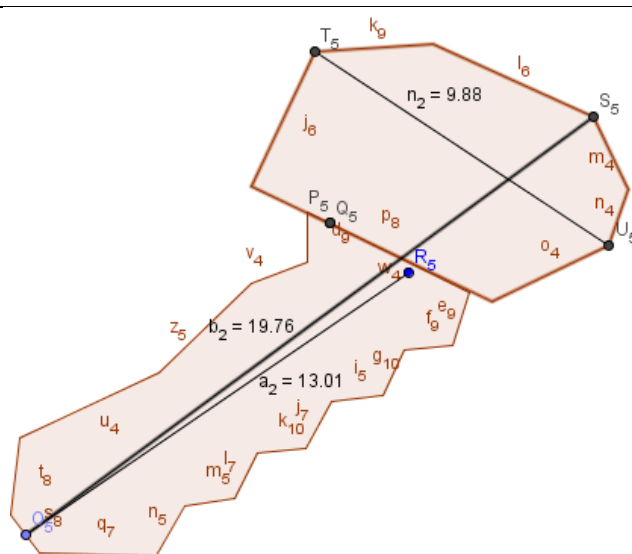


Figure 8 Planar structure of BC12, with measures.

Table 2 Measurements of dye and surfactant.

Dye	Volume	Length	Width	Depth	Surfactant	Area Head	Area Tail
TryB	818.38Å	32.11Å	10.42Å	3.4Å	BC12	50Å	53Å

X-Ray Diffraction

A sample was subjected to light of a wavelength 1.5418 Å, and intensity was recorded at 2θ values between 2 and 45 degrees, yielding a spectrum (fig. 9) with photon counts exceeding 57000 at 2θ=2. The peaks for the data obviously lay in a more limited range, so the graph was cropped to decrease the 2θ range to [3, 25] (fig. 10). The peaks were recorded and the corresponding distances were calculated using Bragg's law³, see table 3.

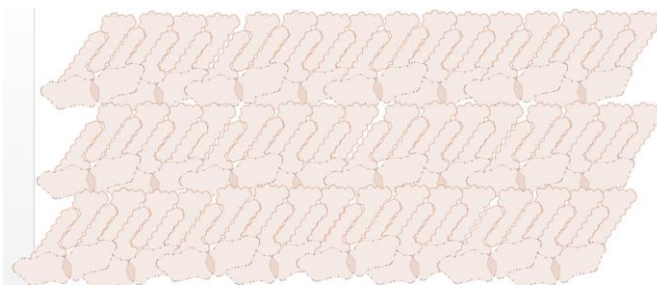
Table 3 Peaks from XRD-graph and corresponding distances.

Peak (2θ°)	Incident photons	d[m]: n=1	d[m]: n=2
3.4734	11341	2.54E-09	5.09E-09
3.6576	13177	2.42E-09	4.83E-09
5.7755	3848	1.53E-09	3.06E-09
7.2899	2316	1.21E-09	2.43E-09
7.515	2220	1.18E-09	2.35E-09
11.1984	2961	7.9E-10	1.58E-09
15.1888	1931	5.83E-10	1.17E-09
17.2556	3203	5.14E-10	1.03E-09
21.7576	5551	4.08E-10	8.17E-10
22.7193	3500	3.91E-10	7.83E-10

From these peaks, the x, y, and z distances of the unit cell were determined to be 50.9Å, 24.2Å and 4.1Å respectively, table 4.

Table 4 Dimensions of the unit cell.

Peaks	Å
X	50.9
Y	24.2
Z	4.1

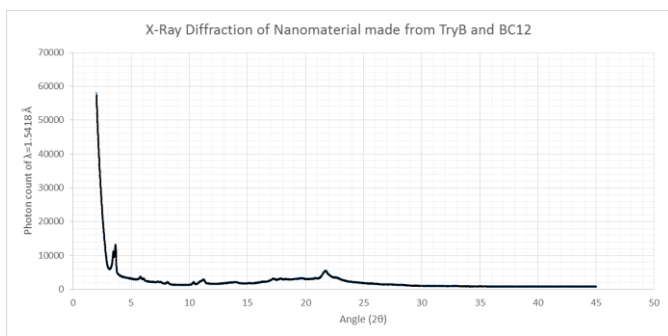
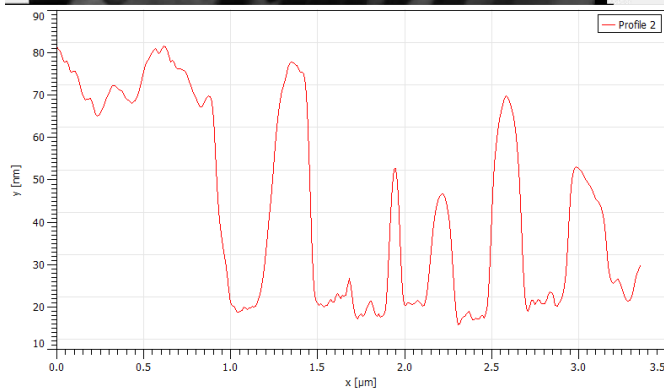
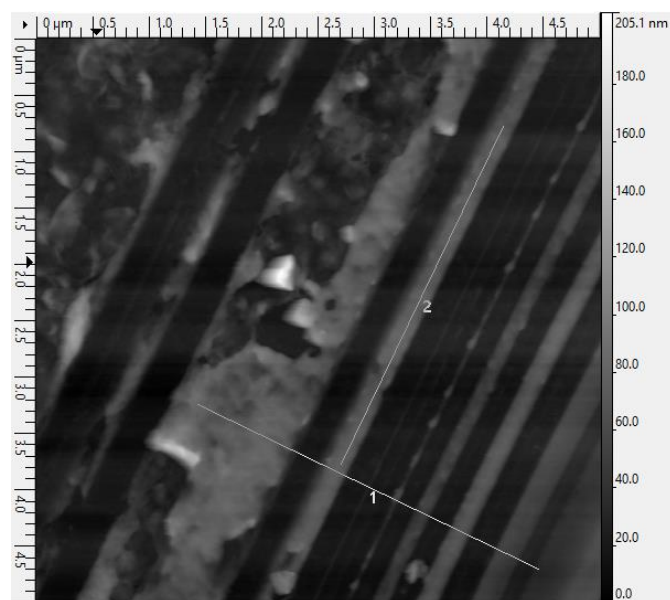
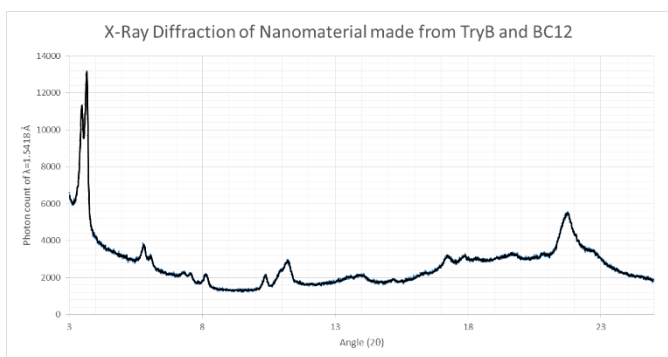
Figure11 A unit cell of the packing model. The rectangle corresponds to the observed dimensions of the XRD (51 Å width, 24 Å height)**Figure12** Unit cells put together, showing the overall structure of the thin film

Atomic Force Microscopy (AFM)

After spin-casting, the plate cast with 5 mg ml⁻¹ solution was subjected to Atomic Force Microscopy. The results were recorded and analysed to find the following results:

First, a picture of scratches in the film, with scratches going all the way through the thin film. A thickness of approximately 50 nm was observed.

Then, an analysis of the surface of the film showed that, while the film had been damaged earlier, some parts were intact, showing a clear lamellar structure⁶, with terraces distanced at approx.. 5 nm, hence corresponding to the 50.9 Å observed in the X-Ray Diffraction of the nanomaterial. AFM analysis thus confirms the existence of a lamellar structure.

**Figure9** XRD Spectrum from 0 to 22.5 degrees**Figure10** XRD Spectrum from 3 to 12.5 degrees

Packing

The unit cell, extracted from the XRD results, was determined to have dimensions as seen in the table below. Hence, the volume will be equal to 5029.6 Å³. Compared with the volumes of the surfactant and dye, one molecule of the dye would fill 1/6th of the space, while one molecule of the surfactant would fill 1/12th of the space in the unit cell. In order to fill this, and maintain the charge ratio, a model of 2 dye molecules and 8 surfactant molecules per unit cell was determined to be optimal. The molecules would then, with this model, fill 5083. Å³. With a tight packing model, this closely corresponds to the unit cell.

Hence, a packing model (fig. 11) was drawn, in order to optimally fit the molecules to the cell. However, the dimensions of the theoretical cell will always be greater than that of the actual cell, due to the strong intermolecular forces that take place in a lamellar structure.

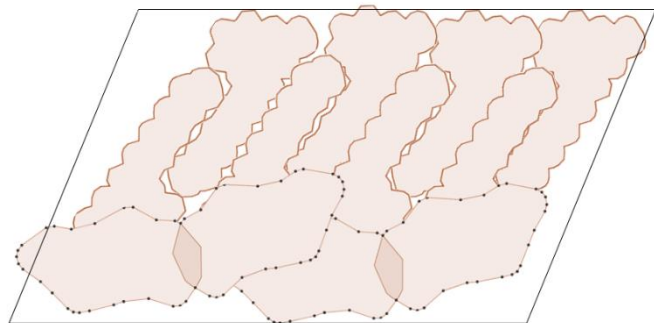


Figure13 AFM 1 AFM mapping with a profile of line 1 on the mapping, demonstrating the thickness of the film at approx. 50 nm

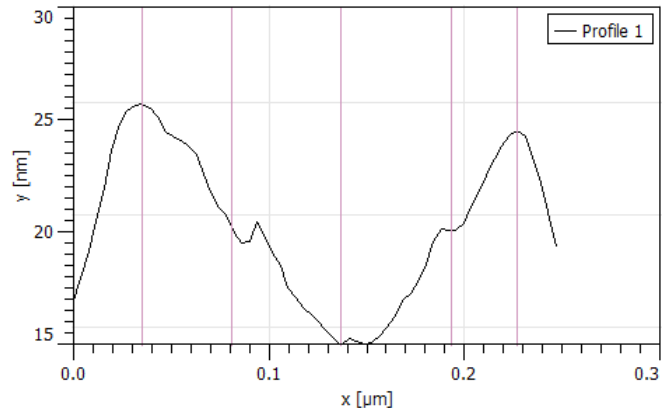
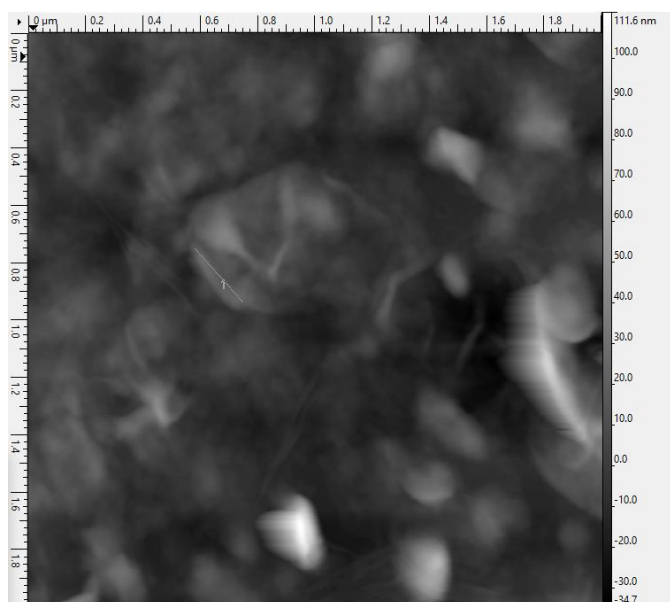


Figure14 AFM 2 – Profile of line 1 on the AFM mapping – clearly showing terraces of approx..5 nm, with small increments at 2.5 nm

The height index of the profile in (fig. 14) – showing the height difference between terraces to be approx. 5 nm can be seen in **table 5**.

Table5 Height differences between terraces in (fig. 14)

Points	X [nm]	Y [nm]	Length [nm]	Height [nm]
	35.1	25.77		
	80.9	20.29	45.8	-5.47
	136.8	15.05	55.8	-5.24
	193.3	20.13	56.6	5.08
	227.0	24.57	33.7	4.44

Microscopy

The 5 mg ml⁻¹ sample was subjected to optical microscopy, and a banded structure was observed along the edge of the film (**fig. 15**).

A set of lines in the film was also observed. The lines extended for a remarkable distance, revealing an ordered structure (**fig. 16**).

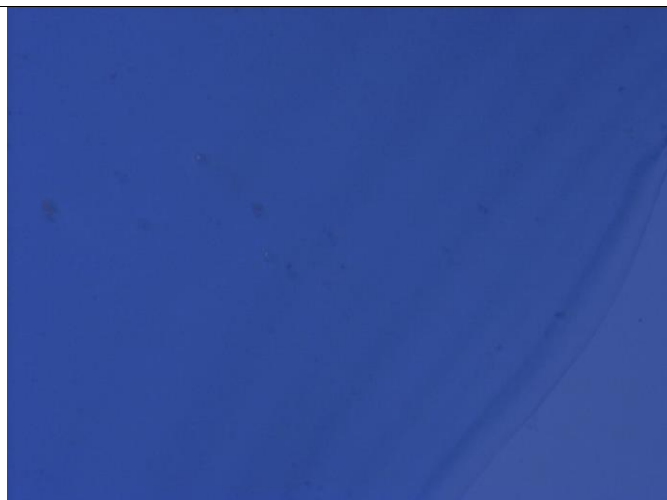


Figure15 A picture of the film taken through a microscope at 200 X magnification.

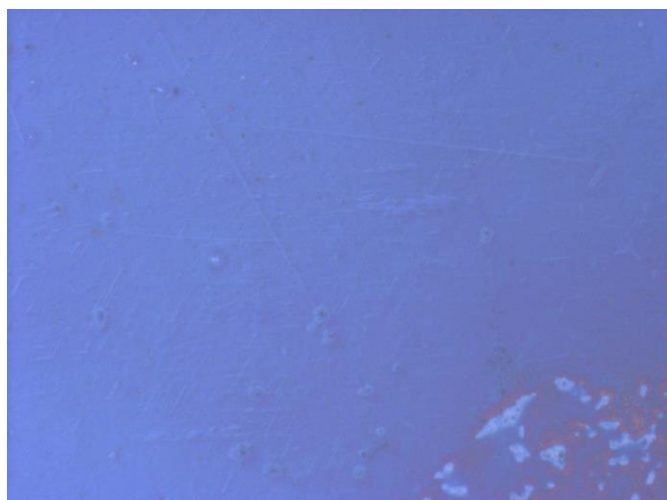


Figure16 A picture of the film taken through a microscope at 200 X magnification.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

A DSC (differential scanning calorimetry) was conducted to observe if any phase transitions occurred. The sample with the Nanomaterial complex produced a graph with two fluctuations (**fig. 17**). The first was where the surfactant melted (**fig.18**) at 55,9°. The surfactants melting point according to its literature value is 60°². The other fluctuation, which is extremely exothermic, is probably where the complex burned. By finding the area between the fluctuation of the graph and a line connecting the first and last data points for the fluctuation, the change in enthalpy (Δh) was calculated to 17.9[kJ/mol].

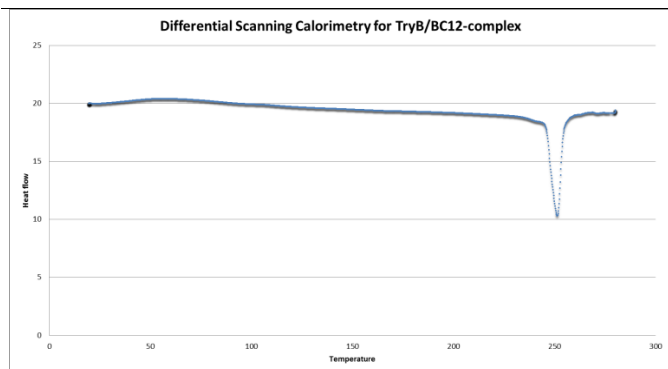


Figure17 A DSC graph showing the phase transitions.

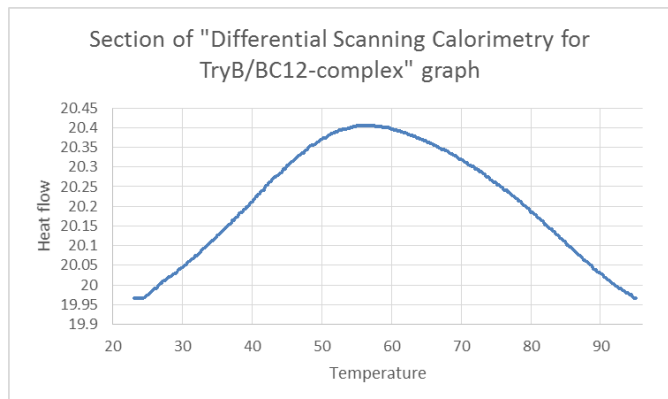


Figure18 DSC graph 2 showing the fluctuation where the surfactant is melting.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

Through TEM the existence of what looked like a thin-film, coating the copperplate was confirmed (**fig. 19**).

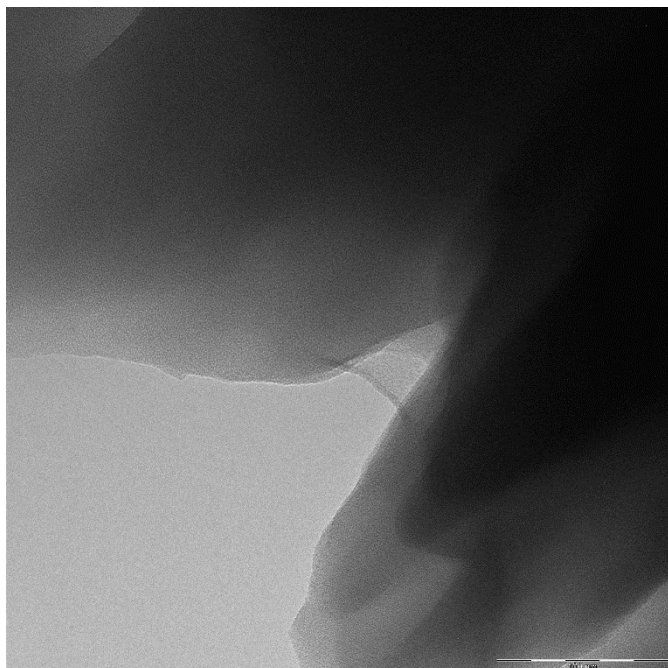


Figure19 A picture of the film taken through an electron microscope, showing the nanomaterial as a thin-film.

In conclusion, out of different types of analyses it is possible to draw the conclusion that a thin film has been created in a lamellar structure with a thickness of approx. 50 Å. The thin film can be described by a unit cell, determined from the XRD spectra. The presence of the surfactant was verified by MS and DSC analysis. EA suggested that though the dye molecule may have broken down during MS, the right ratio of atoms was present. TEM showed the existence of a film in our material. Optic microscopy showed that a lamellar structure existed, while AFM revealed that the thickness of the layers corresponded to the size of the unit cell. UV/Vis spectroscopy revealed that the structure was angled at 68.5-69 degrees, corresponding to the tilt of the unit cell. Hence, it can be concluded that this combination of materials creates a self-assembling lamellar complex.

Acknowledgements

The authors thank the University of Copenhagen as well as Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andresen, Miguel Carro and Marco Santella for their support.

Notes and references

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: GJP564@alumni.ku.dk

1. . This terminology was first proposed by Dr Masakazu Aono at 1st Int. Symp. on Nanoarchitectonics Using Suprainteractions (NASI-1) at Tsukuba in 2000
2. <<http://www.scbt.com/datasheet-227342-benzylidimethyldodecylammonium-chloride.html>>
3. B. E. Warren *X-ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley Pub., 1969. Print.
4. <<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.htm>>
5. R. Ma, X. Liu, J. Liang, Y. Bando and T. Sasaki, 2014 Molecular-scale heteroassembly of redoxable hydroxide nanosheets and conductive graphene into superlattice composites for high-performance supercapacitors *Adv. Mater.* 26 4173–8
6. <<http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>>
7. P. Y. Bruice *Essential Organic Chemistry*. Essex, UK: Pearson. 2016. Print.
- 8.
9. T. J. Sørensen, et. al, *ChemNanoMat* 2015, 1, 253

Conclusions

Ionisk selvsamling af nanomaterialet Ponceau 4R og tris(benzyltrimethyltetradecylammonium) dihydrat

Bruno Riisgaard, Jes Johansen, Michelle Berling og Pernille Løvenhardt Vincent

Modtaget (I København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

Nano-materialet som der er blevet synteseret, bliver undersøgt ved brug af Atomar kraft mikroskopi, TEM, pulverrøntgenspredning, optisk mikroskopi, UV/vis, Elementar analyse, Massespektroskopi og DSC. Ud fra det kan man konkludere at der er blevet dannet en lamellar struktur, med orden i materialet, men stadig en del bjergkæder på overfladen, hvilket giver en lidt større overfladeruhed. Ud fra DSC-analysen er der blevet fundet et smeltepunkt for nano-materialet, og XRD-analysen underbygger sammen med AFM-analysen og MS-analysen at det stof som der forventes at være, er det stof der er tilstede i blandingen med få urenheder.

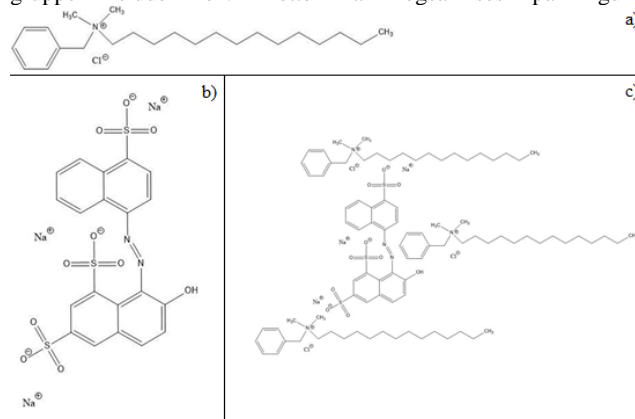
Indledning

Førsteårs studerende på Nanoscience linjen har i år skabt tyndfilm ved ionisk selvsamling ud fra et β -naphthol-farvestof og et substrat^[1]. Det er vigtigt at vide ved hvilke temperature nano-materialet smelter, eftersom at det ikke vil være særlig brugbart, hvis det smelter ved stuetemperatur eller hvis nano-materialet opvarmer sig selv under brug, og derved smelter^[2]. Dette har især betydning, da materialet i fremtiden har mulighed for at blive brugt til fremstilling af touch skærme, såsom mobilskærme^[3]. Processen ved at skabe de selvsamlende systemer bygger videre på, hvad forskergruppen gjorde det forrige år. Substratet, der bliver brugt til denne ioniske selvsamling, var tris (-benzyltrimethyltetradecylammonium) dihydrat chlorid og det anioniske naphthol-farvestof var Ponceau 4R også kaldes Syrerød. Denne syntese dannede et nano-materiale, som sidder sammen i ionisk-forbindelse. Der blev lavet spin casting på nano-materialet, så den dannede en tyndfilm. Både nano-materiale og tyndfilmen blev undersøgt ved hjælp af AFM, TEM, XRD, optisk mikroskopi, UV/vis, EA, MS og DSC. Det som der er kommet ud af dette forløb er et nano-materiale, som er blevet brugt til at danne en tyndfilm, som har lamellar struktur. Det er også tydeligt, at den tyndfilm, som der er kommet ud af forløbet, ikke har en jævn overflade. Det har også vist sig at materialet, som der er blevet fremstillet, har en høj orden i dets struktur. DSC viste smeltepunktet for nano-materialet. Med dette bygges der videre på arbejdet fra sidste års førsteårsstuderende med ionisk selvsamling^[4].

Resultater og Diskussion

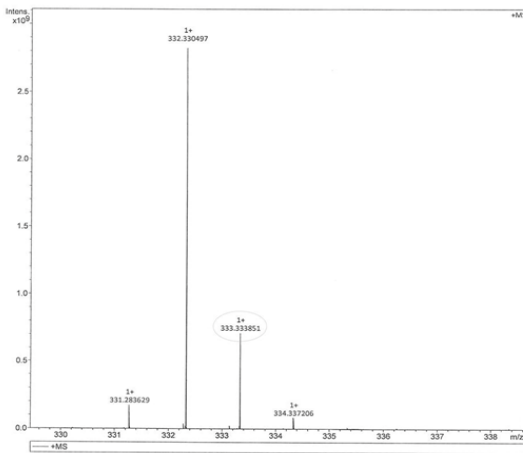
Det brugte tensid har molekyleformlen $C_{23}H_{42}ClN$ og har 1 positiv ladning pr. molekyle. Farvestoffet har molekyleformlen $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ og har 3 negative ladninger pr. molekyle, fordelt over de 3 sulfidgrupper. På grund af ladningerne bruges der 3 tensider pr. farvestof. Tensidet består af en benzenring, som blev kaldt hovedet på tensidet, dette var bundet til en tetradecylammonium med kovalente bindinger. Farvestoffet består af en beta-naphthol gruppe og en naphthalen gruppe forbundet via en azo-forbindelse. På beta-naphthol gruppen er der to sulfid grupper, mens der på naphthalen

gruppen sidder én. Dette kan også ses på figur 1b

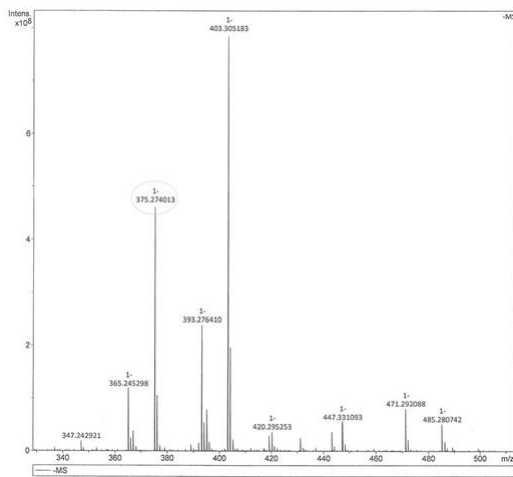


Figur 1: Strukturformel for: a) tensid, tris(-benzyltrimethyltetradecylammonium); b) Farvestof, Po4R; c) Farvestof med 3 tensider.

Syntesen foregik i en opløsning bestående af 25 ml metanol og 75 ml demineraliseret vand samt 1 gram farvestof og 2,89 gram tensid. Tensidet var 75% rent og derfor blev der brugt mere af dette for at mængden af denne passede med farvestoffet. Molarmassen af et tensid er 333,33 g/mol, og den har en ladning på +1, hvilket også findes ved massespektroskopi, som set på figur 2a. Stoffet fragmenteres i ladninger under MS og der burde være et toppunkt i minus ved 178 for farvestoffet. Dette kan ikke findes, derimod var der et toppunkt ved 375,27, se figur 2.b, hvilket kan forklares ved at farvestoffet havde smidt to sulfidgrupper hvilket gjorde at molarmassen ikke skulle deles i 3, da der nu kun var en negativ ladning, og molarmassen ville falde med 160.



Figur 2.a Massespektroskopi: Cirklen markerer tensidet med dets positive ladning



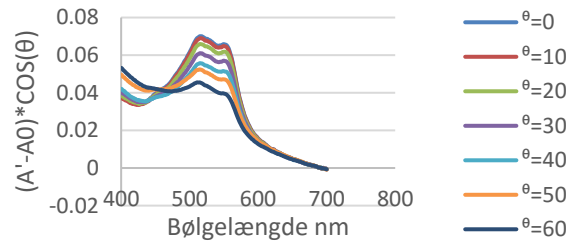
Figur 2.b Massespektroskopi: Cirklen markerer farvestoffet - som har fraspaltet 2 SO₃--grupper - ved dets negative ladning.

Tabel 1. Tabellen viser den procentvise fordeling af carbon, hydrogen og nitrogen.

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen
Teoretiske værdier i %	69,30 %	8,99 %	4,56 %
Fundne værdier i %	68,30 %	9,24 %	4,46 %
Teoretiske værdier + 2 H ₂ O i %	68,10 %	9,04 %	4,46 %
Forskel i %	1,40 %	0,25 %	0,10 %
Forskel i % + 2 H ₂ O	0,20 %	0,20 %	0,00 %

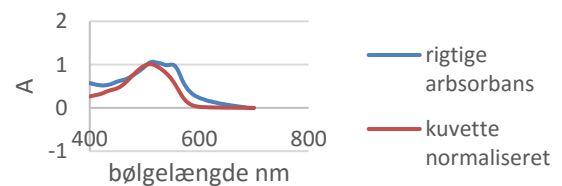
I Elementar analysen er der blevet fundet de procentmæssige andele af de forskellige atomer af nanomaterialet. De fundne værdier kan ses i tabel 1. Carbons procentvise andel afviger fra de teoretiske fundne værdier med over 1.4 procent. Dette kan forklares ved at der var vand-molekyler til stede. Den største afvigelse der var når de teoretiske værdier tager højde for der var vand tilstede er 0,2 procent, hvilket kan ses i tabel 1

Rigtig Absorbans



Figur 3.a. Graf over tyndfilms absorbans ved forskellige bølgelængder

kuvette(normaliseret) og den rigtige absorbans 0°



Figur 3.b Graf over den normaliserede kuvette og den rigtige absorbans ved 0°.

Tabel 2. Tabel over vinkler fundet i tyndfilm i C°.

520 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,383977	0,92488	51,70876	0,037298
560 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,391429	0,894841	51,27061	0,037156
450 nm	kf	Across(√(Kf))	Grader	C
	0,377833	0,908815	52,07126	0,038512

Absorptionsspektroskopien viser at der er en vinkel på 51,7 grader inde i stoffet og en vinkel på 38,7 mellem glaspladen og nanomaterialet. Dette fortæller at det ligger i en form for orden. Som det kan ses på figur 3.b, er der en forskel mellem absorbansen for kuvetten og for glaspladen med nanomaterialet, hvilket skyldes frie ladninger i stoffet, som giver en rødforskydning af materialet på glaspladen.

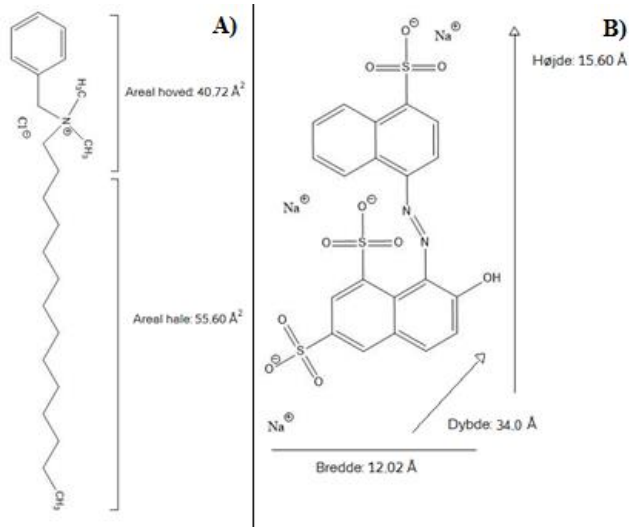
Tabel 3. Tabel over afstande fundet i stoffet ved XRD

	Vinklen	d(nm)	n
A	2,5832	3,4	1
B	5,7755	3,06	2
C	11,5668	2,29	3

Pulverrøntgenspredning giver tre afstande, 3,4 nm, 3 nm og 2,3 nm, hvilket også kan ses i tabel 3, disse afstande er blevet brugt til at beregne densiteten.

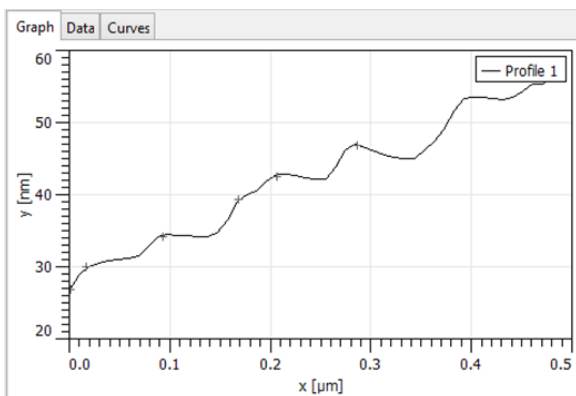
Tabel 4. Tabel over dimensioner, arealer og volumer i farvestof og tensid

Farvebredde	Farvehøjde	Farvedybde	Farvev	Tensid _v	Tensid _{Ahoved}	Tensid _{Ahale}
1,202 nm	1,56 nm	3,4 nm	508,90	626,42	40,72 Å ²	55,60 Å ²
			Å ³	Å ³		



Figur 4. a) Figur over arealerne i tensidet. **b)** Figur over dimensionerne i farvestoffet.

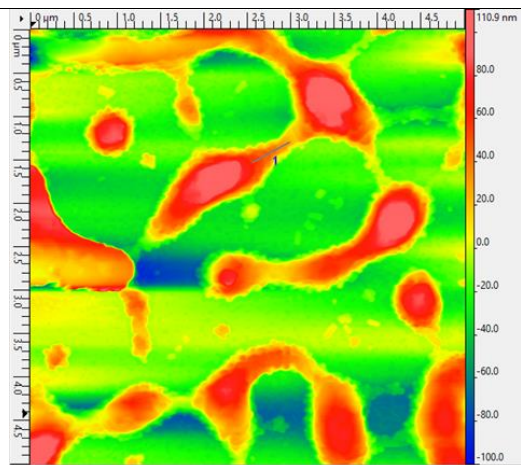
Volumener, arealer og dimensioner for tensidet og farvestoffet er udregnet, og viser at der kan være 2 farvestoffer med 3 tensider hver i én enhedscelle, hvor hældningen er 51,7 grader. Arealer, volumener og dimensioner kan ses i tabel 4, og figur 4. Densiteten bliver så forhøjet i det der nu er to farvestoffer i en enhedscelle, dette vil give densiteten en værdi af 0,74 g/cm³, hvilket er under det ønskede, som kan forklares ved at nanomaterialet har optaget vand, ligeledes som det havde gjort i MS-analysen. Da det allerede ses i absorptionspektroskopien at der findes en form for orden, forventes det samme under AFM analysen.



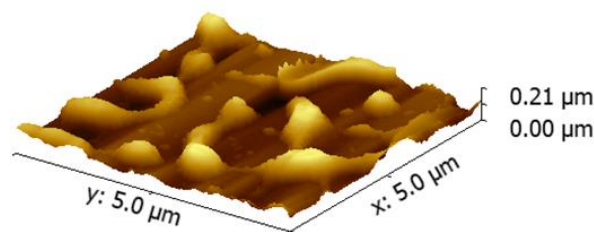
Figur 5.a. Graf over billede fra AFM. Y-aksen viser højde i nm. X-aksen viser længden i mikrometer på billedet ved 1. 0 svarer til 0 nm på billedet, ikke -100 nm

Tabel 5. Tabel over punkter på X- og Y-aksen på grafen over AFM-billedet. Højden er fra punkt til punkt.

X[nm]	Y[nm]	Length[nm]	Height[nm]	Angle[deg]
1,2	27			
16,7	30,17	15,5	3,17	11,54
93,1	34,33	76,4	4,17	3,12
168,3	39,50	75,2	5,17	3,93
206,4	42,67	38,2	3,17	4,74
286,4	47	80	4,33	3,10



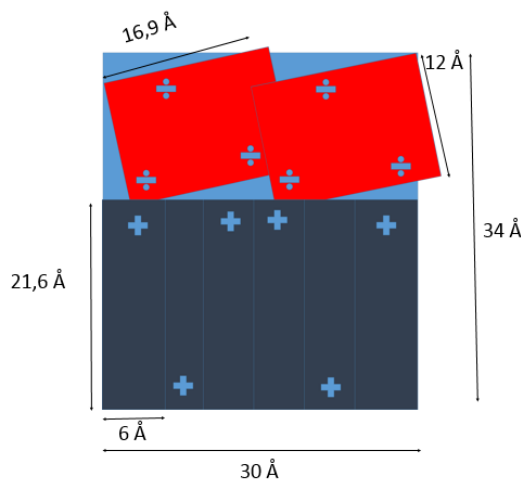
Figur 5.b. Billede fra AFM. Viser højder og lamellare strukturer. Højden går fra -100 nm til 110,9 nm, hvor -100 nm er 0 nm.



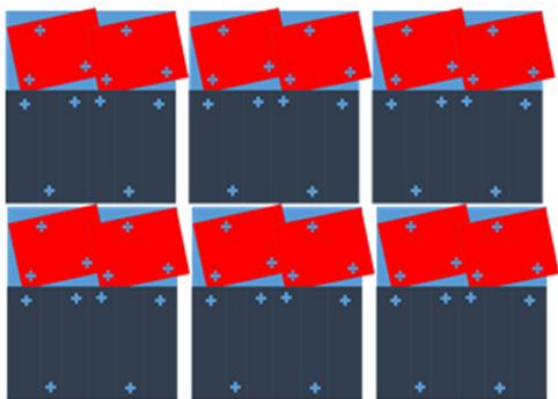
Figur 5.c. 3D billede af billedet fra AFM.

Som det kan ses på figur 5.a er der indikationer på tydelig lamellar struktur. AFM billederne viser, at filmen har dannet en overflade lignende et bjerglandskab med stejle plateauer. Den overordnede struktur er bølgelignende. På figur 5.a kan det ses, at overfladen på tyndfilmen er meget ujævn. Det er tydeligt, at materialet har dannet lamellar strukturer.

På figur 5.b findes en højde på 205,8 nm som er en karakteristisk højde. Det er den største højde der findes i billedet, som har en gennemsnitshøjde på 97,2 nm og en medianhøjde på 89,5 nm. Nanomaterialet har en overfladeruhed på 28,2 nm. Laghøjden ligger på omkring 4 nm pr. lag, hvilket passer med den længste dimension af enhedscellen. Med dette kan der laves en pakningsstruktur for en enhedscelle, og for den lagdelte struktur. Pakningsmodellen kan ses på figur 6.a og figur 6.b. Farvestoffet er rødt med tre negative ladninger. Tensiderne er mørkeblå med negative ladninger. Enhedscellen er lyseblå.

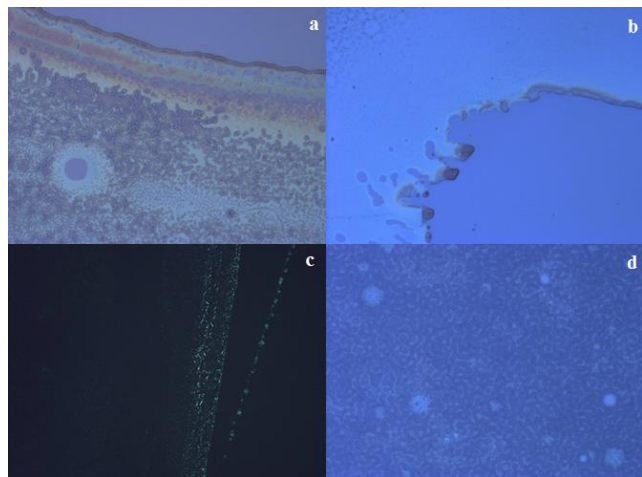


Figur 6.a. Figur over en enhedscellen og pakningen af et farvestof og tre tensider med ladninger.



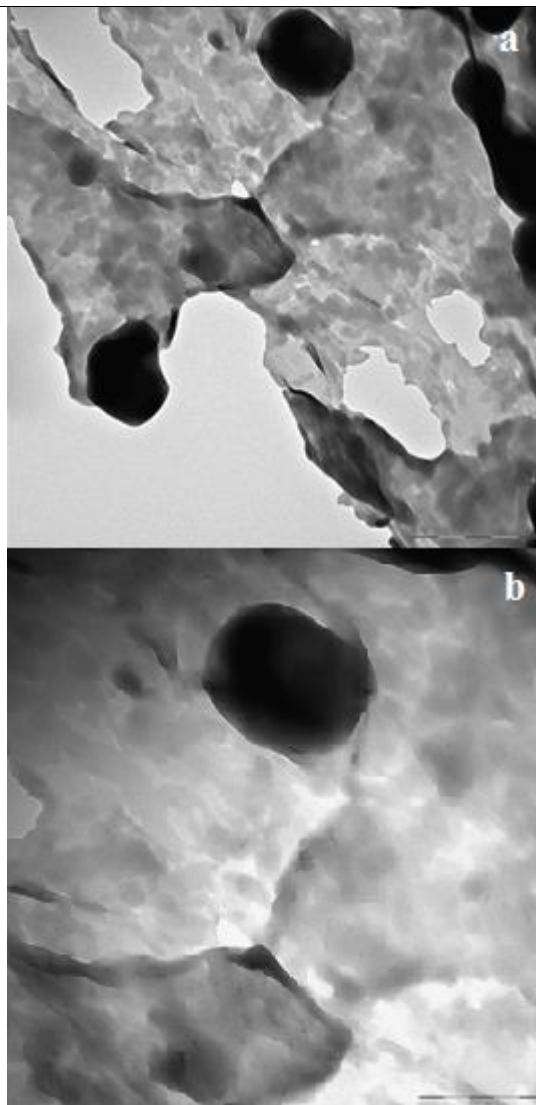
Figur 6.b Figur over flere enhedsceller der viser pakningen mellem farvestoffer og tensider med ladninger.

Farvestoffet har en højde på 16,09 Å og en bredde på 12 Å mens tensiderne har en højde på 20 Å og en bredde på 6 Å. Derudover vides fra absorptionsspektroskopien at tensidet sidder med en vinkel på ca. 51° på farvestoffet. Stoffet er pakket således, at det er ladningsneutralt. Som det kan ses på pakningsmodellen er det meget muligt at danne en lagdelt struktur med de kendte dimensioner på tensidet og farvestoffet, og vinkel gør det muligt at gøre plads til to farvestoffer i en tensid. XRD og AFM støtter begge op omkring pakningsmodellen af nanomaterialet, og viser at der er dannet en tyndfilmsstruktur.



Figur 7. ; a) Billede fra optisk mikroskop, forstørret 20x. Viser kanten på vores tyndfilm, bright field. b) Billede 4. Billede fra optisk mikroskop. Viser en kant på vores tyndfilm der er forstørret 10x, bright field. c) Billede fra optisk mikroskop. Viser en kant på vores tyndfilm forstørret 20x, polariseret lys og filter på 90°. d) Billede fra optisk mikroskopi. Viser overfladen på tyndfilmen. Forstørret 10x, bright field.

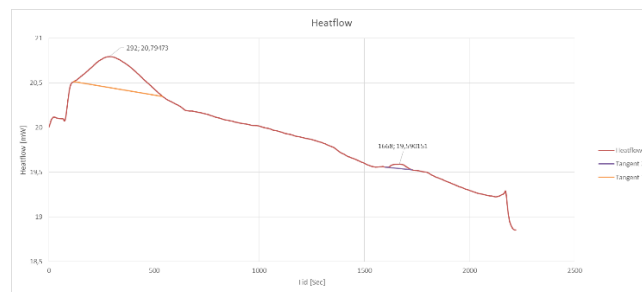
Optisk mikroskopi støtter at der er en lagdeling til stede, som det kan ses på figur 7. Det kan ses at Tyndfilmen har en del uregelmæssigheder. Der er nogle huller og fordybninger i filmen, samt mindre bækker, som især ses på figur 7.a og 7.c. Disse kan skyldes urenheder. Som det kan ses på figur 7.b og 7.d er filmen dog ensartet, og lagdelt. Figur 7.c er blevet taget med polariseret lys, og viser den tydelige lagdeling, hvilket støtter op omkring den lamellar struktur som AFM og XRD allerede har bekræftet er tilstede.



Figur 8. a) Skaleret op til 1µm. b) Skaleret op til 500 nm

TEM-analysen viser et stof som har tydelige muligheder for at danne struktur som lagdeling. På figur 8 kan det ses, hvordan stoffet har krøllet sig sammen. De sorte områder er et tykkere lag af opløsningen, der har foldet sig sammen. De mindre mørke områder er steder, hvor stoffet ikke har foldet sig.

Under TEM observeres, at stoffet trak sig sammen. Det var meget sensitivt over for elektronerne.



Figur 9. Graf over heatflow i nanomaterialet

Ved DSC analysen blev der fundet smeltepunkt for farvestoffet, og for det samlede stof. Der fandtes ikke for tensidet da dette er langt under det temperatur interval DSC analysen gik over. På figur 9 under det første højdepunktet ses den mængde energi som bruges til

smeltning af farvestoffet. Det andet, meget mindre højdepunktet, der ses på graf 8, er punktet hvor resten af stoffet smelter. Her er ingen krystallinsk struktur tilbage og der bruges $4,29 \cdot 10^{-7}$ kJ/mol på denne smeltning. Smeltepunktet for farvestoffet er 24,10 °C og smeltepunktet, hvor alt nanomaterialet er smeltet er 174,42 °C.

Konklusion

Vi kan konkludere, at der er blevet fremstillet et nanomateriale ud fra farvestoffet og tensidet. På hvert farvestof sidder der tre tensider og stoffet er ladningsneutralt. Materialet ligger ordnet, men der er få urenheder og uregelmæssigheder. Smeltepunktet for al stoffet er 174,42 °C. Pakningsmodellen består af en enhedscelle med to farvestof og seks tilhørende tensider, og tillader en tydelig lamellar struktur, som der også blev fundet.

Eksperimentelt afsnit

Materialer: Po4R (99%), benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid dihydrat (75%), Methanol, Etanol, Acetone, deioniseret vand, dichlormethan.

Syntese af nanomaterialet: Der blev blandet 1 gram farvestof Po4R med et opløsningsmiddel af 25 ml metanol og 75 ml demineraliseret og deioniseret vand. Blandingen blev omrørt til farvestoffet var opløst i den. De to opløsninger blev blandet med hinanden langsomt og under omrøring i en 250 ml konisk kolbe i et stinkskab. Efter 4 minutter blev der observeret bundfald. Dette blev filtreret fra via en sugokolbe og blev skyllet med deioniseret vand. Stoffet blev sendt til tørring ved 40 °C i et par timer.

Fremstilling af tyndfilm: Efter tørring blev pulveret vejat. Til elementar-analysen blev der afvejet 1 mg og til massespektroskopi blev der afvejet en synlig mængde. Til fremstillingen af tyndfilmen blev der lavet en opløsning af dichlormethan og pulver, som var på 100 mg/100 mL. I en anden opløsning blev der brugt 100 mg/20 ml. Den første spincast blev lavet med 100 mg/100 ml. Til den anden spincast med 100 mg/20 mg blev der iagttaget pletter på glaspladen. En ny opløsning bestående af 10 ml metanol og 10 ml dichlormethan og 100 mg pulver blev lavet og benyttet til en tredje spincast.

Analyse: Til *forberedelsen af XRD* blev det resterende pulver knust fint i en morter og lagt på XRD-prøveholderen. En glasplade blev trukket hen over pulveret, som herefter blev sendt til XRD test.

Til *TEM*-prøven blev en dråbe af opløsningen med 100 mg/100 ml dryppet på et kobbernet - uden at bøje nettet - som blev indsat i prøveholderen og sendt til TEM test.

Forberedelsen af DSC blev der afvejet tæt på 5 mg af nano-materialet i en aluminiumskapsel. Denne blev sat i en presse og presset sammen med en tom aluminiumskapsel. Sidste prøve var en nulprøve, som målte opvarmningen af aluminiumskapslen og luften deri. Begge kapsler blev sat til opvarmning i maskinen, som havde afkølet fra 30 °C til 20 °C. Kapslerne opvarmede herefter med 5 °C i minuttet fra 20 °C til 230 °C.

Til *UV/Vis* var opløsningen med 100 mg/100 ml fordampet, så der blev tilsat 100 ml dichlormethan inden prøven blev foretaget. 3 ml dichlormethan og 50 mg af opløsningen med 100 ml/100 mg blev blandet og fyldt i en kuvette med en diameter på 1 cm. Kuvetten blev tørret af og prøven placeret i UV-absorptionsspektrometret, som målte fra 700 nm til 400 nm med 1 nm af gangen. Tyndfilmen med 100 mg/20 ml af 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol blev også målt i absorptionsspektrometret. Der målt fra 0°-60° med 10° af gangen.

Til *elektron mikroskopi*, blev Prøverne fra TEM indsat I elektronmi-

kroskopet og blev observeret. Der blev taget og gemt billeder og der blev målt afstande.

I *AFM* blev tapping-mode benyttet til at undersøge tyndfilmen af 100 mg/20 ml med 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol. Pladen, som holdt tyndfilmen bevæger sig med 5 mikrometer. Der blev iagttaget om der er terrasser og lamellarer strukturer og der blev fundet højder. Til *optisk mikroskopi* blev de samme prøver fra AFM benyttet til iagttagelse – 100 mg/20 ml af 10 ml dichlormethan og 10 ml methanol. Mikroskopet kunne forstørres 10x, 20x og 50x. Der kunne lyses oppefra, nedefra og fra siden med en vinkel. Der kunne bruges polariseret lys og filter til bedre at undersøge strukturer i tyndfilmen og der blev taget billeder undervejs.

Acknowledgements

Vi takker Core Facility for Integrated Microscopy, Panum institut, fakultet af Sundhed og medicinvidenskab, for at lade os låne deres udstyr, og Søren Lau Hermansen for hjælp til analysen.

Ud over det takker vi også Tue Hassenkam for hjælp med AFM analysen af vores tyndfilm, og Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro, Marco Santella, og Freja Eilsø Storm med hjælp til analyserne og til skrivningen af artiklen. Ud over dette vil vi også gerne takke Thomas Just Sørensen for muligheden at være med i dette forskningsforsøg, og hjælpen med artiklen.

Notes and references

Address: Nano-Science Center & Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: kjf947@alumni.ku.dk

- [1] Antonietti. Markus and F. J. Charl, *Ionic Self-Assembly: Facilitated Synthesis of Supramolecular Materials*, 2003
- [2][4] MarcoSantella, Fatima Amini, Kristian B. Andreassen, Dunya S. Aswad, Helene Ausar, Lillian Marie Austin, Ilkay Bora, Ida M. I. Boye, Nikolaj K. Brinkenfeldt, Magnus F. Bøe, EmineCakmak, AlenCatovic, Jonas M. Christensen, Jonas H. Dalgaard, HelenaMaria D. Danielsen, Abdel H. El Bouyahyaoui, SarahE.H.EIDib, Bthial El Khaiyat, Iqra Farooq, Freja K. Fjellerup, Gregers W. Frederiksen, Henriette R. S. Frederiksen, David Gleerup, Mikkel Gold, Morten F. Gruber, Mie Gylling, Vita Heidari, Mikkel Herzberg, U. LaurensD.Holgaard, AdamC.Hundahl, RuneHviid, Julian S. Høhling, Fatima Z. AbdIssa, Nicklas R. Jakobsen, Rasmus K.Jakobsen, Benjamin L. Jensen, Phillip W. K. Jensen, Mikkel Juelscholt, Zhiyu Liao, Chung L. Le, Ivan F. Mayanja, HadeelMoustafa, Charlie B. B. Møller, Cecilie L. Nielsen, Marius R. J. E. H. Nielsen, Søren S.-R.Nielsen, Markus J. Olsen, BandulaD.Paludan, IdunnPrestholm, IlirianaQoqaj, ChristinaB.Riel, Tobias V. Rostgaard, Nora Saleh, HannibalM.Schultz, Mark Standland, Jens S. Svenningsen, RasmusTruels Sørensen, JesperVisby, Emilie L. Wolff-Sneedorff, Malte Hee Zachariassen, Edmond A. Ziari, Henning O. Sørensen, and Thomas Just Sørensen, *Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order*, 2015 [3]<http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/nanomaterial-solutions-for-ito-replacement-gets-crowded>.

Creation of Ionic Self-assembled Thin Films with Surfactant Benzyltrimethyltetradecylammonium (BC14) and Dye Beryllon II with Nanoscopic Order

Freja Jacobsen Bohr, Rasmus Buus Nielsen, Peter Philip Nyemann and Stine Grønfeldt Stenspil

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

This article examines ionic self-assembly (ISA) between a dye and surfactant. ISA is a method used to create supramolecular materials. The material created with the dye known as beryllon II and surfactant benzyltrimethyltetradecylammoniumchloride (BC14) is then examined via different experimental methods. For instance, thin film is created to determine if the molecules can be assembled in lamellar structure. The results show that the material has assembled in a crystalline order. AFM analysis also shows that the material is able to self-assemble on a substrate via a lamellar order and thereby creating a thin film. Results from DSC analysis and the fact that the material was greasy suggests that the material is a liquid or soft crystal with a nematic-like order.

1. Introduction

Regarding ionic self-assembly, previous scientific articles has stated that through utilization of supramolecular chemistry (relatively large molecular building blocks) it has been possible to create complex structures of molecules in assembled order.^{1,2}

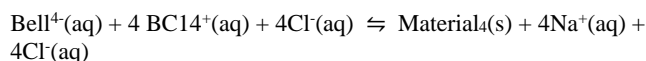
According to previous results, these self-assembled molecular materials have been created in solution, solids, and isolated to pure materials.^{1,2} The first description of ionic self-assembly that describes layer by layer formation is in the work by Faul and Antonietti⁵. This formation is what is expected when dye and surfactant is mixed in a solution. This gives rich possibilities to investigate further into the world of ionic self-assembly. In the work by Faul⁶ it is examined if it is possible to construct nanomaterials with hierarchal combinations. This gives a number of further opportunities for the use of such nanomaterials assembled by ionic self-assembly. Another combination consists of ISA with two oppositely charged dyes⁷ this resulted in polymers stacked in a twisted helical formation. All this highlights opportunities of creating materials with ISA across multiple length scales with different functionalities.

The goal of creating such molecular materials is to mimic nature's molecular organizations; thereby creating a link between nature's spontaneously created molecular structures, and human engineering's utilization of micromechanics and lithography.

We have based our experiments off of the authors (instructors and students) of reference 1, who previously succeeded in creating a predictable method of yielding thin film based off of surfactant matrix from alkyltrimethylbenzylammonium.^[2]

Specifically, we hope to achieve successful creation of two-dimensional thin film nanomaterial through the combination of surfactant BC14 and azo-dye Beryllon II (Bell), shown in figure 1. Note that the molecules are shown in free ionic form.

The theoretical synthesis of surfactant BC14 and dye Beryllon II (with sodium-ion and chloride) resulting in product material is shown in figure 1.



In order to achieve thin film from this synthesis we have chosen to use spin-casting, seen as previous work has yielded organized thin films, through utilization of specific molecular materials.^[4,5]

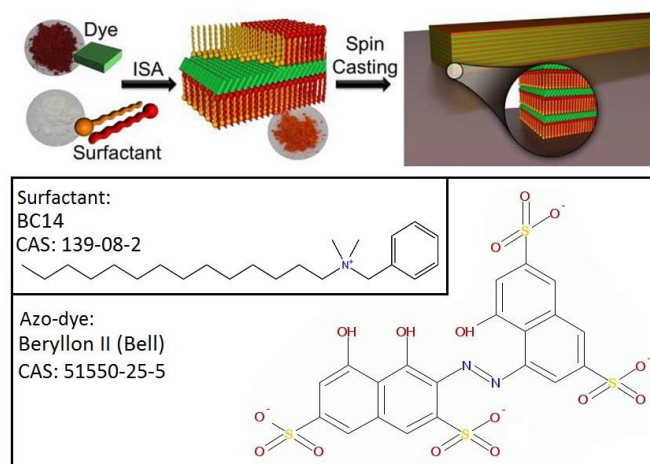


Figure 1². The ionic self-assembly process (top) and surfactant BC14 with dye Beryllon II in free ionic form.

2. Experimental section

Before the experiment is set in motion, it is essential to calculate the amount of surfactant and dye required for ionic self-assembly.

The mass (m) of dye Beryllon II that we are going to utilize is equal to a single gram, of which the amount of substance (n) therefore equals the following:

$$n(\text{Beryllon II}) = \frac{1\text{g}}{738.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

To compare this amount of substance with the required amount of surfactant BC14, the amount of dye equals to four times the amount of surfactant, because of the two molecules' difference in charge (four).

Thereby, $n(\text{BC14})$ is:

$$n(\text{BC14}) = 4 \cdot \frac{1\text{g}}{738.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

The required surfactant mass of BC14 was calculated to be equal to 1.9933 gram.

The purity of surfactant BC14 is greater than 99%, meaning that we do not need to consider any scaling. Therefore, we use the same amount, and thus, synthesis begins.

2.1. Procedure

1 g Beryllon II and 1.9933 g BC14 was added separately to two 250 mL Erlenmeyer flasks, where each compound was mixed with 100 mL deionized water.

For two fully dissolved solutions, it was necessary to use a magnetic stirrer with a heating function in the dissolving of surfactant BC14, whereas Beryllon II could be dissolved by hand.

A solution was created by setting the Beryllon II solution in a magnetic stirrer, where BC14 was slowly added with the use of a pipette. The solution was filtered through a funnel into a flask under low pressure, in order to create a suction force.

When filtering process was completed, material could be extracted and collected from the filter by use of a standard glass rod.

Two amounts were then extracted and used for samples in elemental analysis and mass spectroscopy.

Elemental analysis: 10 mg

Mass spectroscopy: A small, unknown amount

For later analysis, the material was prepared for spin casting, where three different concentrations; 1 mg/mL, 5 mg/mL, and 10 mg/mL; yielded three (previously disinfected) spin casting slides.

3. Results and discussion

The surfactant BC14 consists of a 14 carbon long alkyl chain, a quaternary ammonium cation and a phenyl group as shown in figure 1. The surfactant is hydrophilic partly because of the relatively short carbon chain and partly because of the cation. The dye is a β -naphthol derivate with two sulfonate groups. On the other side of the azo-linkage another β -naphthol with two additional sulfonate groups and one hydroxyl-group can be found. Thus, the dye has four negative charges. Because of the dissimilarity in the charges between surfactant and dye the synthesis requires four surfactants and one dye.

3.1. Mass spectrometry

When talking about the synthesis it is very important to make sure, that the product is actually the theoretical pure product expected to be produced. According to accomplishment of said goal, mass spectrometry (MS) and elemental analysis (EA) is highly critical, seeing as it gives an idea of the product material and its purity.

Using MS to identify the mass-to-charges within the molecule, the result portrays a spectrum of the intensity of the detected ions in a function of the mass-to-charge ratio (m/z).

Surfactant BC14's molecular weight is 332.595 g/mol. Because the surfactant has only one charge the result of m/z is 332.595, which is the value expected in MS. The dye has a molecular weight of 649.54

g/mol. Because the dye has four charges, the weight is divided by four, and the result is therefore 161.39, which is the expected result.

As seen on figure 2, portraying masse per positive charge for surfactant, resulted m/z is coherent with theoretical molar weight 332.595, which indicates correct choice of surfactant for synthesis. Mass per negative charge was executed for dye, but results are inconsistent with theoretical molar weight for dye. Two possible explanations for this inconsistency are listed below:

- A proton, sodium and/or surfactant(s) are covering one or more negative charges.
- Given the dye's relatively large size and four negative charges, it will do whatever possible to become more stable. This can be accomplished by creating ionic bonds and/or separating from the negatively charged SO_3^- group, resulting in inconsistent MS results.

New results were calculated, taking into account that the mass has changed, as well as the number of negative charges – however, no correlation between possible theoretical combinations of dye and H^+ , Na^+ , or surfactant were found. Based on MS results it was concluded that there exists no way to discern the outcome before further experiments.

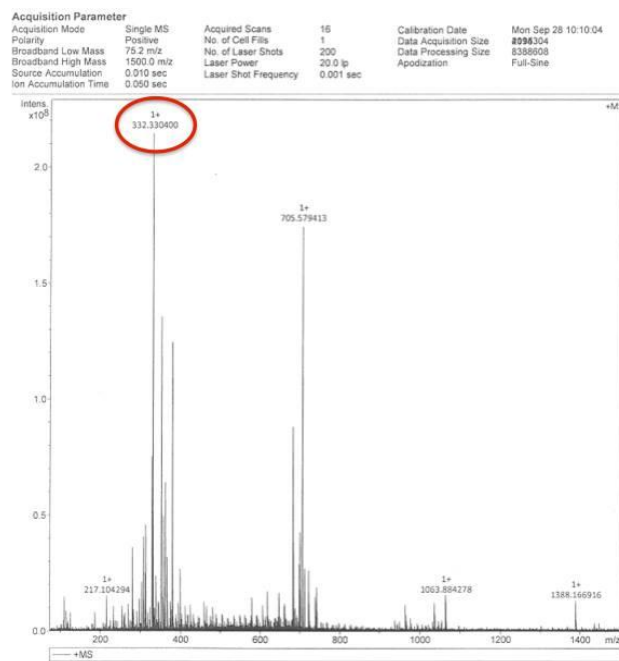


Figure 2: Mass spectrometry analysis summary. Overview of positive charges in product material. The red circle highlights the result 332.595, thereby indicating that the right surfactant was chosen in the synthesis.

Table 1: Table elemental analysis summary

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen
Theoretical values	68.05%	9.08%	4.25%
Results from EA	66.42%	8.75%	3.39%
Theoretical + NaCl	66.09%	8.81%	4.13%

3.2. Elemental analysis

Establishing product purity is possible through use of elemental analysis (EA), seeing as it measures the percentage amount of carbon, hydrogen and nitrogen in a sample of product. Calculating purity in same percentage format is executed based on 100% purity.

As seen in table 1, theoretical data and EA results is incoherent, indicating that product is not 100% pure and that another molecule is present. Because the amount of hydrogen is lower in EA results, the extra molecule is expected to be sodium chloride. Theoretical percentages including a sodium chloride molecule are shown in table 1. Theoretical percentages plus sodium chloride molecule consists with the data from EA. Following elemental analysis, absorption spectroscopy will give a clearer indication regarding whether or not the correct dye molecule was chosen for synthesis.

3.3. Absorption spectroscopy

This method is used to determine if the compound is placed on the substrate in lamellar order. The absorption spectra for the solution and thin films created by spin casting are compared. As it can be seen on figure 3, the different spectra resembles each other. It is then possible to determine the angle at which the material sits on the substrate. The absorbance spectrum also corresponds with the purple colour of the material because the highest absorbance is between wavelengths of 500nm to 600nm, which represent the colours green, yellow and orange. Based on this information, it is determinable that the correct dye was chosen, seen as it does not absorb wavelengths corresponding to purple.

First the corrected spectra for the thin films is plotted to determine three wavelengths with great difference in the spectra. Figure 4 shows that there is not a great difference so the wavelengths: 532nm, 556nm and 588nm are chosen to get three representing values for the angle. These wavelengths are then used to plot three linear regressions ($y = mx + b$) the function's m and b values are then used to calculate the angle at which the compound is set on the substrate. As seen on table 2, the three wavelengths result in three angles (α) with an error margin of around $\pm 3^\circ$, which is within the acceptable error margin.

Table 2: A, B, C and α calculated from the corrected spectra.

λ (nm)	A ^[a]	B ^[a]	C ^[b]	α ^[c]
532	-0.0422	0.0722	0.037314	56.746°
556	-0.04	0.07	0.037013	56.007°
588	-0.046	0.068	0.037072	59.190°

[a] These values are used to calculate a factor k_f for each wavelength, which is necessary to calculate the angle the material is set on the substrate. [b] The C value is determined from the blank absorption spectra of dichloromethane. [c] The angles are calculated through the formula $\alpha = \cos^{-1}(\sqrt{k_f(\lambda)})$

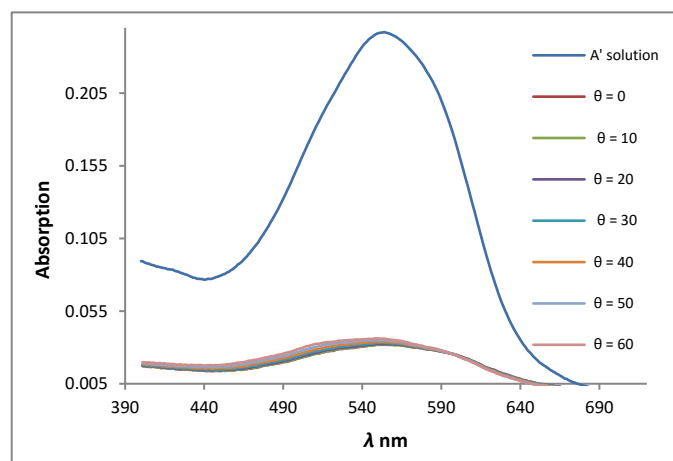


Figure 1: The figure shows that both the solution and thin film absorb at the same wavelengths. This indicates that it is the same material used in both

samples. It also confirms that the correct dye was used, seen as the absorption spectra absorbs light other than wavelengths representing purple.

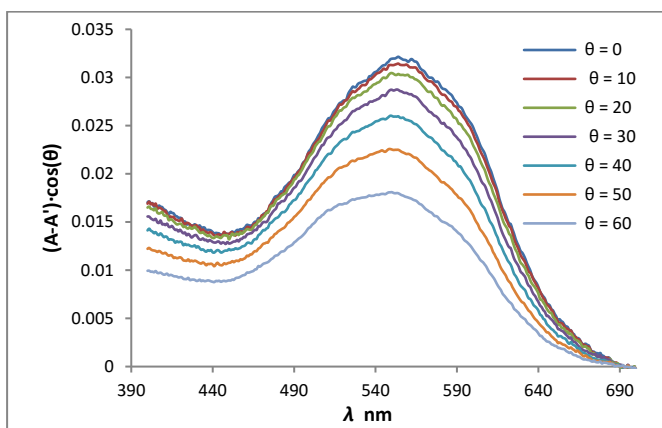


Figure 4: This figure shows the corrected absorption spectra at different angles. Three wavelengths are chosen to determine which angle the material has set on the substrate. In this case, wavelengths are 532nm, 556nm, and 588nm.

3.4. Geometrical molecular structure

In order to further understand ionic self-assembly, it is necessary to know how the molecules are packed. To fully understand how the molecules are packed, it is important to establish their weight and their three-dimensional form. The area of both surfactant and dye was determined using both the bonding lengths and bonding angles between the atoms within the molecule and their Van Der Waals radii, as shown in figure 7 and 8.

To facilitate the determination of the area, the area was determined by drawing the molecules on a squared paper, in the scale 1 Å equivalent to 1 cm., after which the area was determined by counting square centimetres.

Determining volume of the molecules, we account for the various Van Der Waals radii. Different Van Der Waals radii result in different heights depending on the area of the molecule. Volume of a molecule is determined using the molecule's Van Der Waals radii, bonding lengths, and projection of the bonding length, so that the bonding angle is taken into account as well. This method brings a range of uncertainties, but seen as this method was used for each of the molecules, it results in a true size difference.

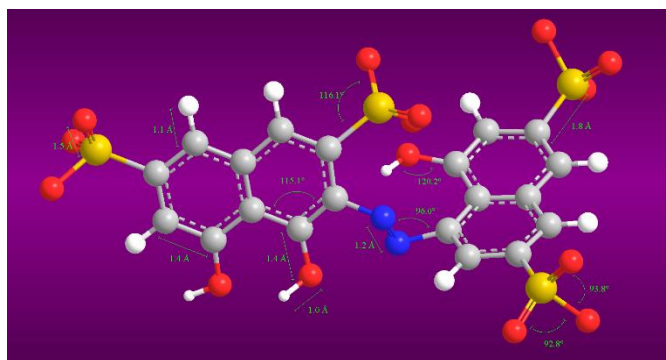


Figure 5: Three-dimensional model of the dye Beryllon II drawn in Chemdraw. The bonding angles and bonding lengths are shown.

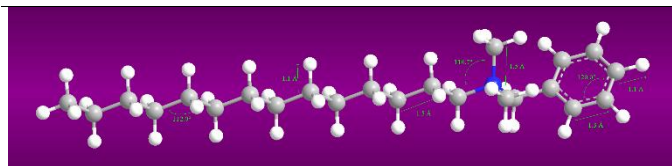


Figure 6: Three-dimensional model of the surfactant BC14 drawn in program ChemDraw. The bonding angles and bonding lengths are shown.

Table 3: The calculated area and volume of both the surfactant and dye.

	Area	Volume
Dye	145.49 Å ²	904.74 Å ³
Surfactant	135.25 Å ²	516.46 Å ³

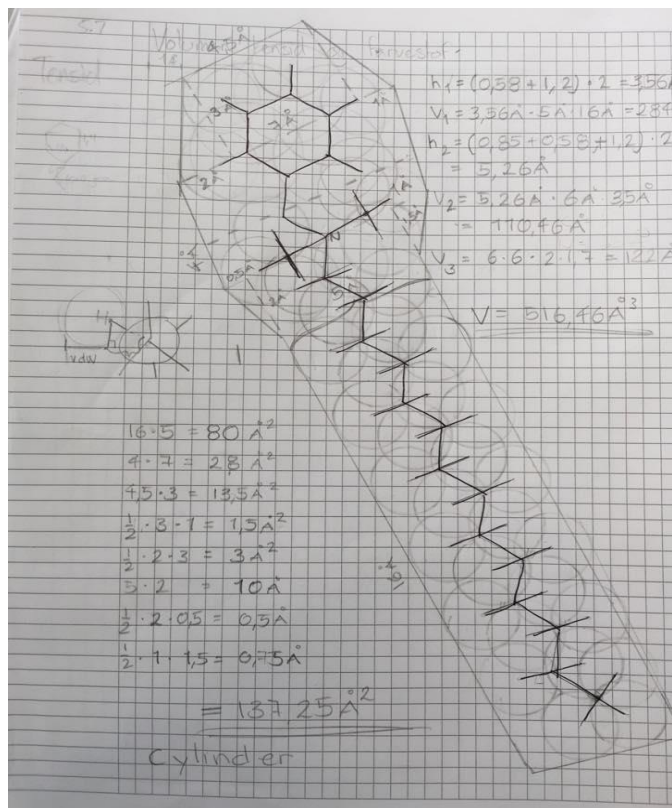


Figure 7: Surfactant BC14's geometrical form. The bonding lengths and angles are drawn and the Van Der Waal radii are shown.

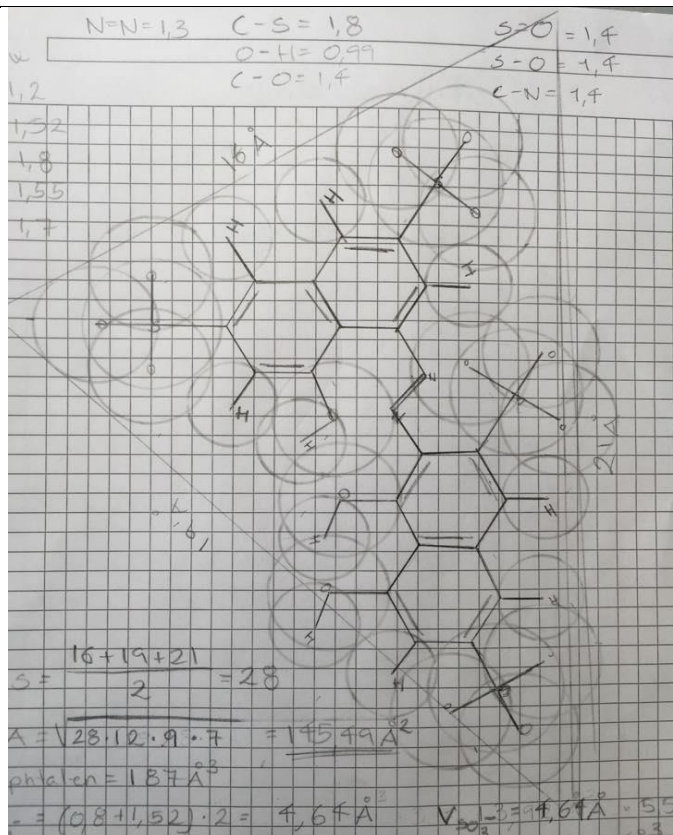


Figure 8: Dye Beryllon II's geometrical form. The bonding lengths and angles are drawn and the Van Der Waal radii are shown.

3.5. X-ray diffraction

To investigate a possible crystalline structure, powder X-ray diffraction (XRD) is used. Figure 9 shows the XRD patterns of our compound. It shows that the dye and surfactant have assembled in a crystalline structure with distances that can be used to suggest a unit cell, see table 4. The d_1 length is the lamellar spacing, also seen from AFM. The d_2 and d_3 lengths may be the width (second axis) and depth (third axis) of the structure. Figure 10 is a suggestion as to how the dye and surfactant may have assembled.

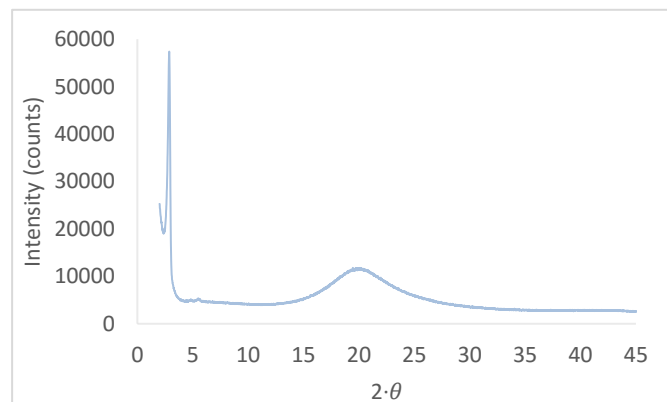


Figure 9: This figure shows the intensity of x-rays that have been diffracted by the crystalline structure at different angles measured in counts. The first peak is shown clearly, the second peak at $\sim 5 \cdot 2\theta$ is not as distinct. The last peak at $\sim 20 \cdot 2\theta$ is obvious, but is not as distinct as the first peak. It is possible that the material is not formed completely as crystals.

Table 4: Positions found from XRD results calculated into distances Using Bragg's law..

Compound	XRD [nm]		
	d1 ^[a]	d2 ^[b]	d3 ^[c]
Dye +surfactant			
Bell + BC14	3.10	1.62	0.44

[a] First diffraction peak corresponding to the longest distance in the material.
[b] Other intensity peak. [c] Third intensity peak read on the XRD graph

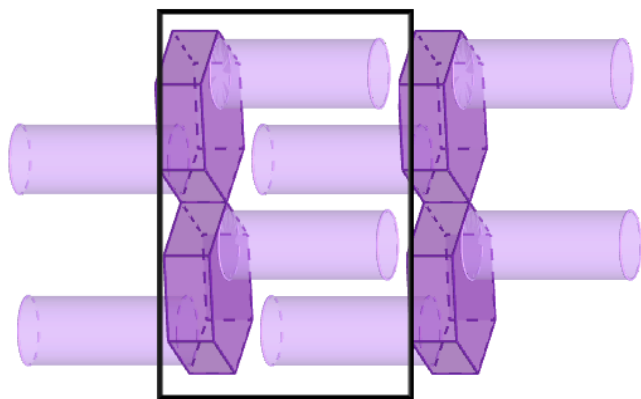


Figure 10: The suggested packing model. The black square indicates the unit cell, with the measurements from the XRD. The vertical length of the cell unit is approximate 16 Å, the horizontal length of the unit cell is approximate 30 Å while the depth of the unit cell is approximate 4 Å. The unit cell consists of one dye Beryllon II molecule (dark) and four surfactant BC14 molecules (light), which bond vertically on each side of the dye.

3.6. Suggested packing model

The results from XRD have suggested a geometrical form of the unit cell, whereas the geometrical forms of the surfactant and dye has given an understanding of how the molecules are packed. In light of the previous analysis, a packing model is suggested.

The distance between repetitions is approximate 30 Å, given from XRD (see table 4), which is the length of one surfactant and the depth of the dye. From that information, it was concluded that the surfactants packs vertically on the dye. In this suggested packing model the surfactants bond on either side of the dye (see figure 10).

By choosing this packing model, the positive and negative charges corresponds. In the suggested packing model both the geometrical form of the unit cell from XRD data and the geometrical form of the surfactant and dye are taken into account.

With a suggested unit cell it is possible to calculate the density of the material, because the volume and mass of a single cell is known. The density is calculated to 1.48g/cm³.

3.7. Self-assembly of the material

Transmission electron microscopy (TEM) has been used to find which kind of structure the material forms when a solution of the nanomaterial is allowed to dry on the copper grid used for TEM (figure 11). In the TEM images, areas with different thickness and plateaus can be found. These are possibly due to a lamellar structure of the material, causing some areas to contain more layers than others (figure 12). This suggests that the material assembles into a supramolecular structure due to the charge in the surfactant and dye.^[1] Plateaus can also be found in other locations, likely due to the formation of a lamellar structure where not enough material is present to form a full layer (figure 13). The material exists with

different patterns as can be seen in the images. Possibly due to how the solution has dried, different phases in the material and due to heating by TEM.

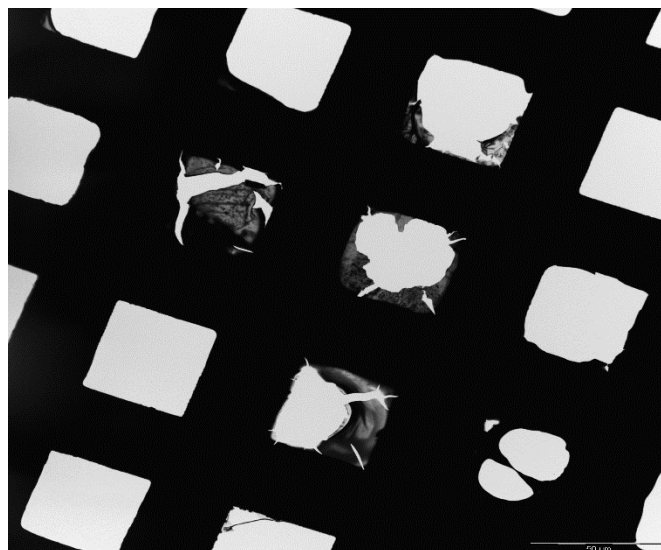


Figure 11: TEM image of films formed by the solution on the TEM grid

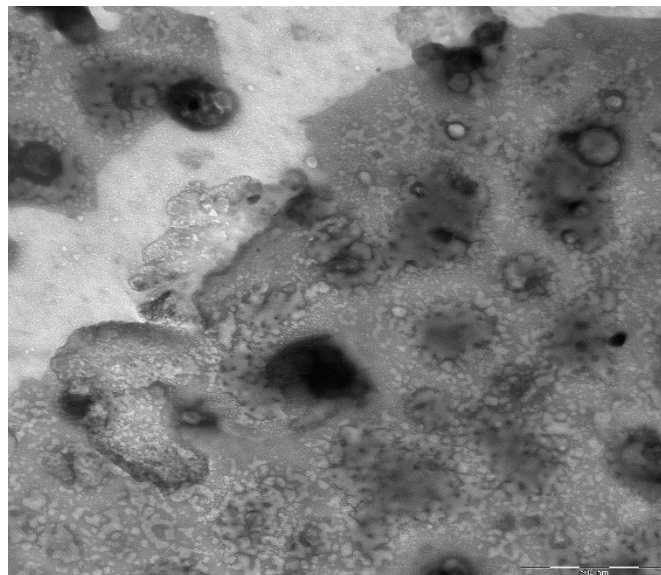


Figure 12: Further zoom on part of the film shown in figure 11. The film in this TEM image has varied thickness and several different patterns.

3.8. Structure of the thin film

It is possible to measure and characterize the thin film by using atomic force microscopy (AFM) in collaboration with optical microscopy. Epi bright-field optical microscopy shows that the thin film created from the 10mg/mL solution is flat and homogenous, including a clear and defined edge, seen as all the material seems to have assembled into one continuous film (see figure 14 and 15). This can be due to the spin casting process. The film does contain a few impurities originating from undissolved dye and external factors; dust or water that have condensed on the film (see figure 14).

AFM has been used in tapping mode to see if the structure of the film fits the size of the surfactant-dye complex determined by XRD. By looking at the height trace from AFM, it can be seen that the nanomaterial forms at least one terrace with a height difference of 3.27nm above the next layer's surface (see figure 16 and 17). In the height distribution it can clearly be seen that the layers are at two different heights with an approximate difference of 3nm. A more exact height difference is found by systematically measuring the average height in a $0.1\mu\text{m} \times 0.1\mu\text{m}$ area on both of the layers and comparing them (see table 5). The height difference between the two layers matches the distance determined from XRD and fits the theoretical lamellar packing model of the molecules.

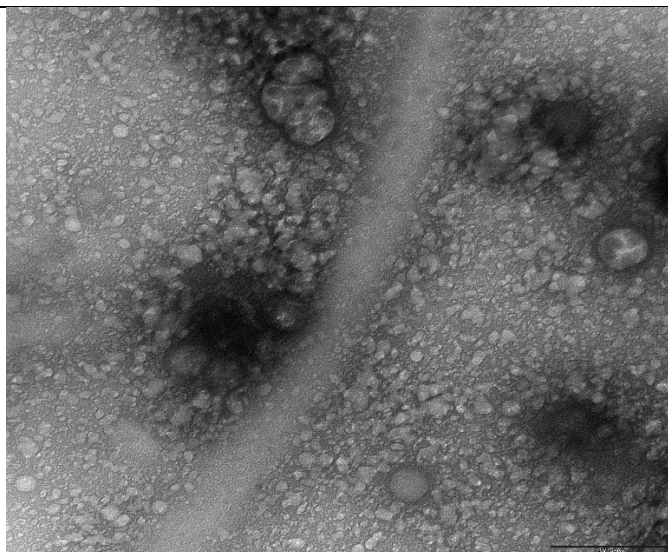


Figure 13: TEM image where another part of the film with plateaus are visible.



Figure 14: An epi bright-field optical microscopy picture of the centre of the film.

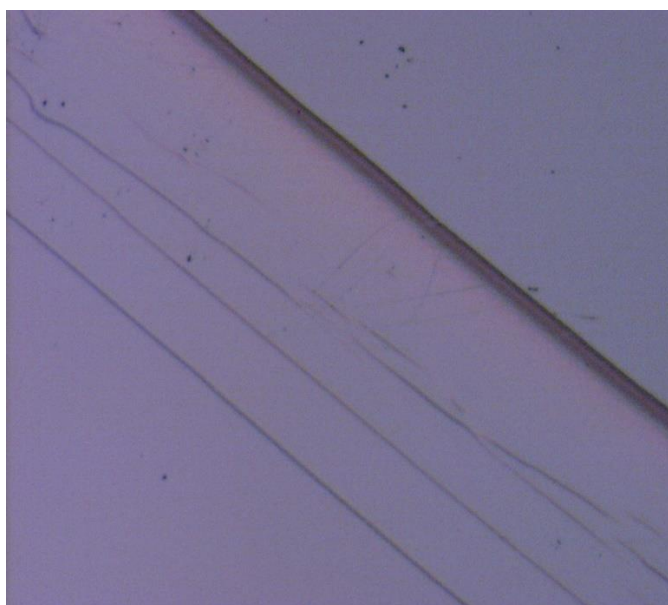


Figure 15: An epi bright-field optical microscopy picture of the edge of the film.

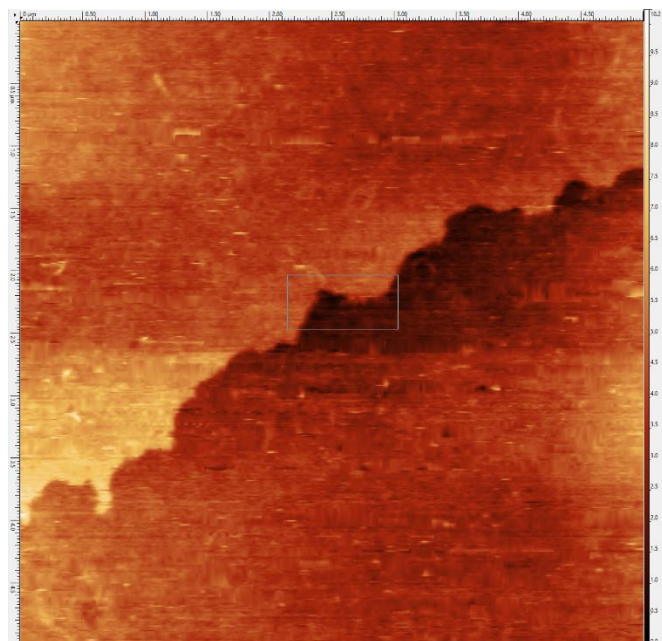


Figure 16: AFM micrograph of a layer edge on the thin film with the square where the height distribution was measured.

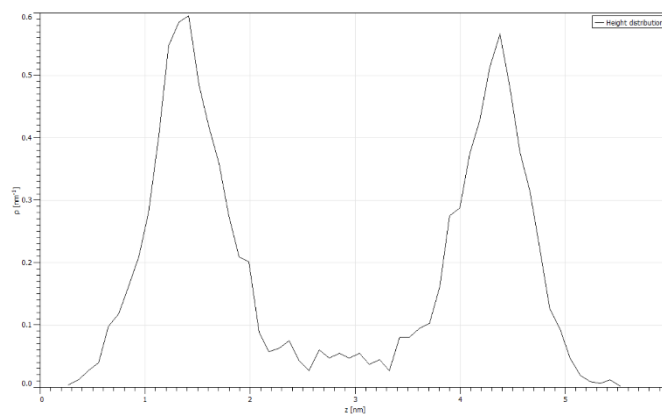


Figure 17: Height distribution over the square marked in figure 16.

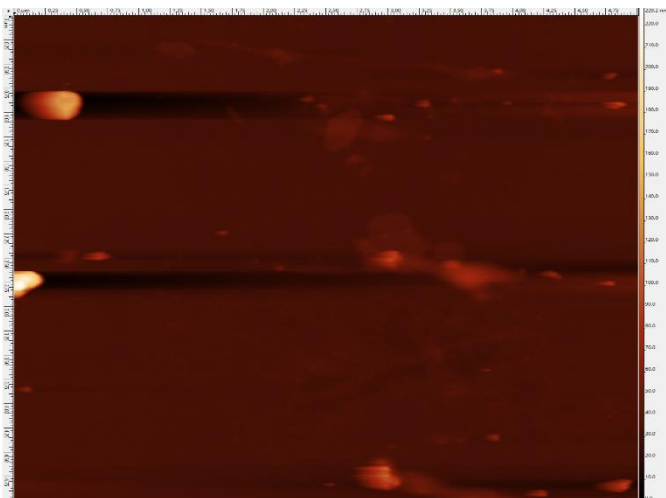


Figure 18: AFM micrograph where dust has contaminated parts of the image. However small plateaus with the same height as the layer height from figure 16 can still be found.

Table 5: Measured AFM layer heights

Layer 1	Layer 2	Layer height
4.72	8.05	3.33
4.04	7.23	3.19
3.39	7.03	3.64
3.42	6.53	3.11
3.16	6.73	3.57
3.09	6.48	3.39
2.68	5.73	3.05
2.51	6.06	3.55
1.55	4.59	3.04
1.25	4.58	3.33
1.10	4.59	3.49
1.44	4.33	2.89
1.35	4.48	3.13
1.24	4.53	3.29
1.07	4.33	3.26
1.19	4.48	3.29
1.20	4.32	3.12
Average layer height		3.27

The surface roughness of the layer has also been measured from the height trace, determined at 0.48 ± 0.19 nm. Note that this value is lower than the roughness of the glass substrate. However the film is soft enough for the AFM tip to drag molecules along the surface and this has affected the measured surface roughness. The markings left by the molecules being dragged along the surface can be removed from the height trace during data processing, but there is no way to differentiate between these and actual surface features.

A second AFM height trace of the sample has been made, but the image appears to be contaminated as there are local height differences of 100-200 nm, which should not be created by spin casting (see figure 18). This is likely due to dust or undissolved dye as determined by optical microscopy. In other areas of the height trace, there are plateaus with a height difference of around 3nm, but they do not form separate layers like in the first image.

3.9. Differential scanning calorimetry analysis:

The Perkin Elmer DSC6 heats up the material to melting temperature and measures the energy input relative to the material's transition state from a solid to liquid. This method makes it possible to discern any of the material's transition states, and more specifically, the

energy input required for said transition.

The following graph is a result from plotting the values of energy input (Heat Flow) as a function of temperature in °C.

Note that the test is performed at a starting temperature of 20°C.

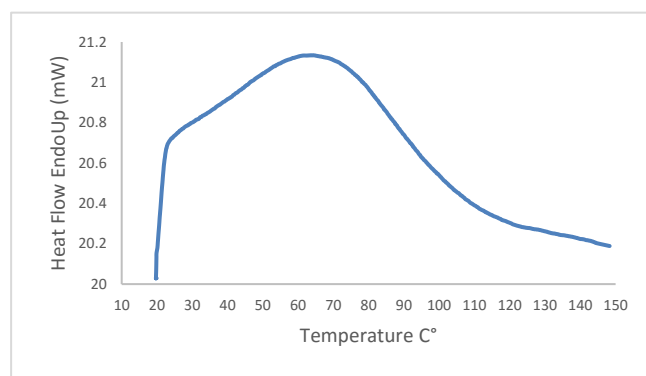


Figure 19: Perkin Elmer DSC6 Analysis graph. Note that no transition state can be found.

As temperature increases, the sample material's energy increases rapidly from the start temperature of 20°C, up until between 21-22°C. From this point forward, a slightly bent curvature is observed, for which the highest temperature is 66 °C. This smooth curvature indicates that a part of the material, sticky and greasy as it is, has only vaporized, leading to shown test results. It is concluded, that DSC analysis does not show any for the material relevant transition states.

Based on AFM and XRD analysis, it is concluded that the material must possess some, if yet varying, degree of crystallized order, given that the material is capable of creating a thin film. DSC data, however, reveals that it is not a fully crystallized order, of which this conclusion can be drawn from the fact that the material has a sticky and greasy texture.

This leads to the belief that the material may be a form of liquid crystal with a nematic order, perhaps with the same capabilities as liquid crystals previously observed.

4. Conclusions

The ionic self-assembling of nanostructures was proven successful. Synthesis between dye Beryllon II and surfactant benzyldimethyltetradecylammonium BC14 resulted to some extent in a material with crystallized order, as XRD and AFM indicate. Due to the fact that DSC test results were inconclusive, and that the product was a bit greasy, it was concluded that the material most likely possesses a nematic crystallized order, also observed in liquid crystals.

The nanomaterial forms a thin film with lamellar order when spin casted on a glass substrate, which the absorption spectra indicate. TEM data applies further support to that a thin film is made by ionic self-assembly. Based on XRD data, AFM data and knowledge regarding the molecules' three-dimensional structure, a packing model was suggested. In the suggested packing model the surfactants pack vertically on each side of the dye.

In summary, utilizing this method, it is possible to synthesize two randomly oriented molecules into a highly ordered compound that possesses crystalline structure.

5. Acknowledgements

We would like to thank Cecilie L. Andersen, Miguel Carro, Marco Santella, Tue Hassenkam and Freja E. Storm for their assistance, both in the laboratory and helping us understand the great amount of data we obtained from the various analyses.

Special thanks go out to Dr. Thomas Just Sørensen, who managed to instruct us, furthermore making this course interesting and highly educational.

6. Notes and references

ADDRESS MISSING

- [1] Guan, Y.; Antonietti, M.; Faul, F.J.C. Ionic Self-Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology. *Max Planck Institute of Colloids and Interfaces*. **2002**, 18, 5939-5945
- [2] Sørensen, T.J. et al. Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order. *ChemNanoMat*. **2015**, 1, 253-258
- [3] Sørensen, T.J.; Hildebrandt, C.B.; Elm, J.; Madsen, A.O.; Westerlund, F.; Lauersen, B.W.; Andreasen, J.W.; Westerlund, F. Large area, soft crystalline thin films of N,N',N''-trialkyltriazatriangulenium salts with homeotropic alignment of the discotic cores in a lamellar lattice. *Mater. Chem*. **2012**, 22, 4797-4805
- [4] Sørensen, T.J.; Hildebrandt, C.B.; Glyvradal, M.; Lauersen, B.W. Synthesis, optical properties and lamellar self-organization of new N,N',N''-trialkyl-triazatriangulenium tetrafluoroborate salts. *Dyes Pigm.* **2013**, 98, 297-303
- [5] Faul, F.J.C.; Antonietti, M. Ionic Self-Assembly: Facile Synthesis of Supramolecular Materials. *Adv. Mater.* **2003**, 15, no. 9, 673-683
- [6] Faul, F.J.C. Ionic Self-Assembly for Functional Hierarchical Nanostructured Materials. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3428-3438
- [7] Guan, Y.; Yu, S.; Antonietti, M.; Böttcher, C.; Faul, F.J.C. Synthesis of Supramolecular Polymers by Ionic Self-Assembly of Oppositely Charged Dyes. *Chem. Eur. J.* **2015**, 11, 1305-1311

Ionisk selvsamling af nanomateriale bestående af Trypan Blue og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid

C.R. Brøgger, N. Kold, M. Norup, K.T.F. Storm

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

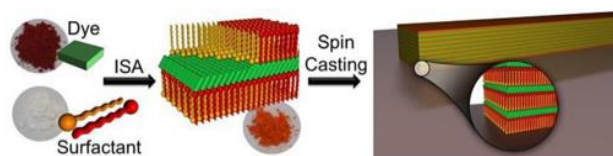
Ionisk selvsamling er en metode til at skabe supramolekulære materialer ved at udnytte ikke-kovalente bindinger. Her er en tyndfilm af et ionisk selvsamlet materiale blevet dannet, der har en lamellar orden. Lag af benzyldimethylhexadecylammonium chlorid bruges som en kationisk template, hvori det negativt ladede farvestof TryB har lagt sig i lag imellem. Materialets faseovergange er fundet og beskrevet.

Introduktion

Tidligere har videnskabelige artikler angivet, at det er lykkedes at lave komplekse supramolekulære materialer ved ionisk selvsamling med lamellar struktur. [1][2]. Disse materialer er blevet dannet som opløsninger, faste stoffer og rene materialer [1][2].

Formålet med at lave disse supramolekulære materialer er at efterligne naturens autonomt selvsamlende materialer med en forhåbning om anvendelse indenfor mikromekanik og litografi.

Metoden, vi bruger, er den samme som den anvendt af forfatterne af reference [2], da det tidligere lykkedes for dem at designe en metode til at producere tyndfilm med et matrix bestående af surfaktanten alkyldimethylbenzylammonium [2]. Vi forsøger at genskabe deres succes og lave en tyndfilm ved selvsamling af azofarvestoffet Trypan Blue og benzyldimethylhexadecylammonium som vist i figur 1, samt at finde eventuelle faseovergange i materialet ved brug af Differential Scanning Calorimetry (DSC).



Figur 1: Målet med den ioniske selvsamling. Lamellar struktur [2].

Eksperimenter

Til fremstillingen blev der anvendt farvestoffet Trypan Blue (TryB) og tensidet BC16. For at kunne fremstille nanomaterialet, blev både tensidet og farvestoffet først opløst i demineraliseret vand. 1,6 gram BC16 blev opløst i 200 mL demineraliseret vand ved brug af magnetomrører med varme. Ligeledes blev der opløst 1,0 gram TryB i 100 mL demineraliseret vand. Der blev her ligeledes anvendt en magnetomrører, dog uden varme. Efterfølgende blev TryB-opløsningen langsomt tilsat tensid-opløsningen under magnetomrøring. Efterfølgende blev nanomaterialet filtreret fra ved brug af en büchnertragt og en sugekolpe. Nanomaterialet blev skrabet op ad büchnertragten med en spatel og anbragt i en beholder. Det blev efterfølgende sendt til tørring. Noget af nanomaterialet blev her sendt til elementaranalyse og massespektrometri.

Nanomaterialet blev herefter blandet op med dichlormethan i 2 opløsninger på hhv. 1 mg pr. mL og 5 mg pr. mL. Efterfølgende blev der lavet to tyndfilm på glasplader ved spincasting.

Farvestoffet samt tensidet blev tegnet, for at beregne arealet [6,7]. Tegningen af TryB på figur 8 er figuren der blev brugt til arealberegning. Arealet blev forsøgt beregnet ved brug af flere forskellige figurer, samt tælling af firkanter. Hvor den tegnede firkanten gav det bedste gennemsnit. Arealet af farvestoffet $198,75 \text{ \AA}^2$, derefter blev volumen beregnet på $810,9 \text{ \AA}^3$. Ses i tabel 2.

Det blev gentaget med figur 9 og 10 som er henholdsvis tværsnit af halen og hoved. Hvor den tegnede firkant igen viser arealet som beregnet. Halen havde et tværsnitsareal på $19,77 \text{ \AA}^2$ og hovedet havde et tværsnitsareal på $21,08 \text{ \AA}^2$, det gav et samlet volumen for tensidet på $500,68 \text{ \AA}^3$. Se tabel 2.

Tyndfilmen lavet ved 5 mg pr. ml blev anvendt til Atomic Force Microscopy (AFM). Her blev et område på $5 \text{ \mu m} \times 5 \text{ \mu m}$ undersøgt med tapping-mode.

Noget af det tilbageværende nanomateriale blev pulveriseret og herefter sendt til pulver røntgen diffraktion (XRD).

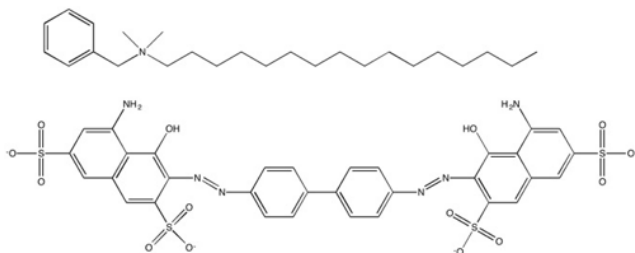
Til Transmission Electron Microscopy (TEM) blev en dråbe af opløsningen placeret på to kobbernet og herefter undersøgt for at bekræfte, hvorvidt der var tale om en tyndfilm.

Til DSC blev 5,30 mg materiale afmålt og placeret i en aluminiumskapsel. Det blev herefter placeret i et Differential Scanning Calorimeter (DSC) sammen med en tom kontrolkapsel. Prøven blev varmet op fra $20 \text{ }^\circ\text{C}$ til $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ved en varmestrøm svarende til 10 K/min for at finde materialets faseovergange.

Til Absorptionsspektroskop (UV/Vis) blev en grundprøve lavet med 100 % methanol. Efterfølgende blev materialet videre opløst 1 til 100 i methanol og blev undersøgt ved at blive drejet mellem 0 til 60° , med et interval på 10° .

Syntese

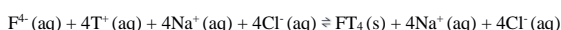
Til syntesen blev der anvendt farvestoffet Trypan Blue(TryB) [3] og tensidet (BC16) [4]. Den molekylære struktur vises i figur 2.



Figur 2: Molekylær struktur af tensidet BC16, benzyldimethylhexadecylammonium chlorid (øverst) og Trypan Blue (nederst)

Der blev brugt 1,6 gram BC16 samt 1,0 gram TryB. Til opløsninger blev der brugt 300 ml demineraliseret vand i alt.

Efter tørring var der 1,43 gram nanomateriale tilbage. Dette giver en udbytteprocent på 53,96%. Reaktionsskemaet mellem TryB og BC16 ses nedenfor.



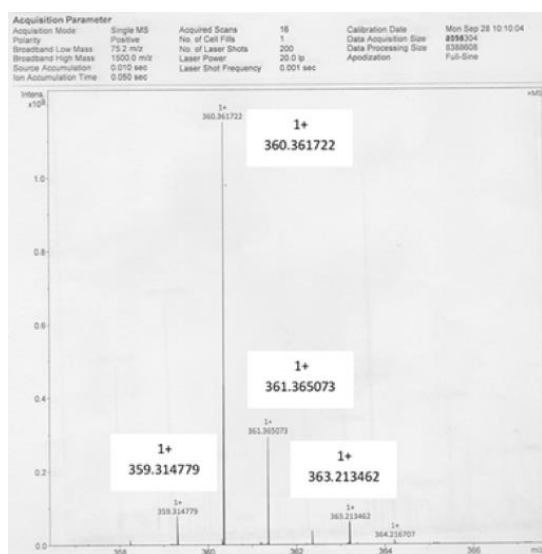
Elementaranalyse (EA) og Massespektrometri (MS)

Produktets renhed er bestemt ud fra en elementaranalyse. Der blev fundet en differens i forhold til det forventede, hvilket kunne attribueres til en tilsætning af to vandmolekyler. De nye procenter i materialet fremgår af tabel 1.

	Teoretisk	Eksperimentel	Teoretisk +2*H ₂ O
Carbon	69,63%	68,44%	68,56%
Hydrogen	9,07%	9,36%	9,10%
Nitrogen	6,06%	5,45%	5,97%

Tabel 1: Skema for elementaranalyse.

Produktets sammensætning blev kontrolleret ved brug af et Electro Spray Ionisering massespektrometer. Prøven indikerede, at tensidet tydeligt indgik i sammensætningen. På figur 3 ses et toppunkt på 360.361, der stemmer overens med molvægten for tensidet uden chlor [8].



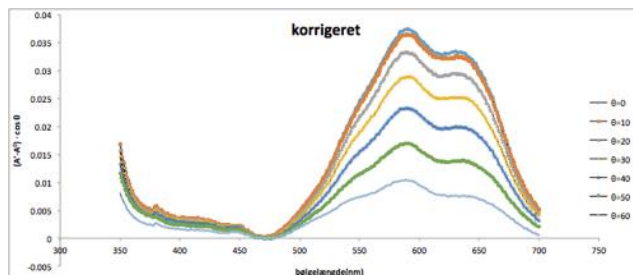
Figur 3: Massespektrometri- Tensidet ses på 2. toppunkt.

Der kunne dog ikke gøres rede for, hvorvidt dette var tilfældet for farvestoffet. Dette kan være pga. farvestoffets størrelse, idet der er en

mulighed for, at farvestoffet er knækket eller at de fire ladninger har indgået bindinger, der ikke kan gøres rede for.

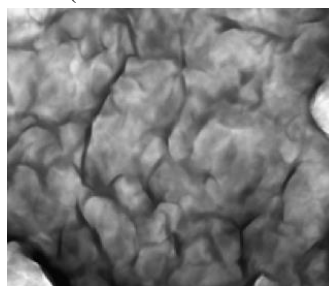
UV/VIS (UV-Visible Spectroscopy)

Ud fra den korrigerede data på figur fra UV/VIS, kan det ses at nanomaterialet absorberer lys i det røde spektrum, hvilket betyder at materialet er blå. Materialet må derfor indeholde farvestoffet TryB.



Figur 4: Den korrigerede data fra UV/VIS

TEM (Transmission electron microscopy) og optisk mikroskopi

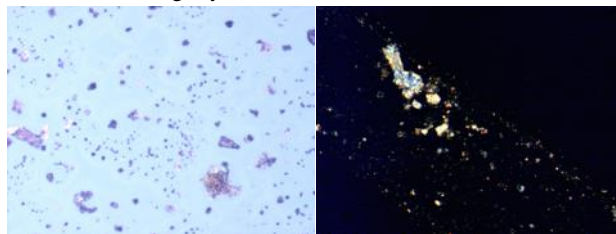


Figur 5: TEM-billede af sammenkrøllet tyndfilm.

På figur 5 ses det at prøven er blevet krøllet sammen som et stykke papir, hvilket viser, at der blev dannet en tyndfilm.

Optisk mikroskopi.

Figur 7 viser midten af overfladen, hvorpå der kan ses mange partikler i forskellige størrelser. Figur 7 viser kanten på tyndfilmen, hvor der ses en samling krystaller.



Figur 6: t.h. - Billede taget ved mikroskopi med darkfield ved kanten(10x EpiPol 90grad).

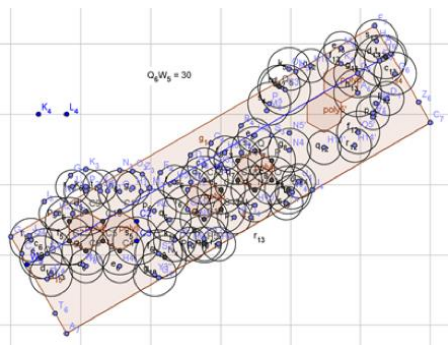
Figur 7: t.v. - Billede fra mikroskopi midt på spincast pladen ved alm lys(10x EpiBF).

Enhedscele

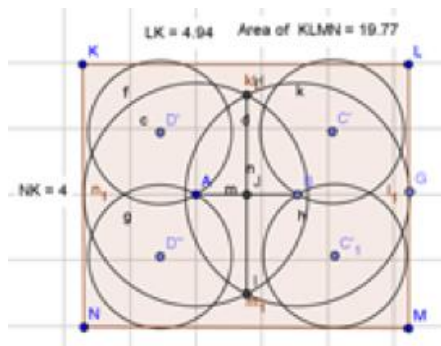
En teoretisk enhedscele (figur 11) blev opstillet ud fra tegninger af TryB og tværnsnitsarealerne af tensidhoved og -hale, konstrueret ud fra bindingslængderne [7] og van der Waal-radierne[6] i materialerne, se figur 8-10. De forventede dimensioner for enhedscellen kan findes i tabel 2.

	H	B	D	A-Tværsnit	V
BC16-Hoved	6,2Å	5,83Å	3,4Å	21,08Å ²	
BC16-Hale	20,12Å	4,94Å	4Å	19,77Å ²	500,68Å ³
TryB	7,95Å	25Å	3,4Å	198,75Å ²	810,9Å ³
Teoretisk enhedscele	27Å	25Å	4,25Å		2868,75Å ³

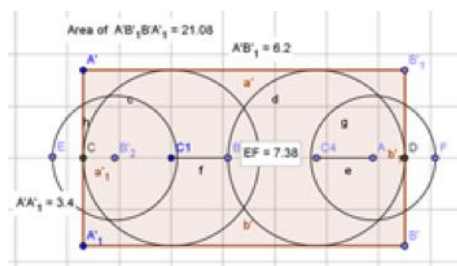
Tabel 2: Arealet og volumen samt højde, bredde og dybde for BC16, TryB og enhedscelle.



Figur 8: Tegning af TryB samt areal (firkant)



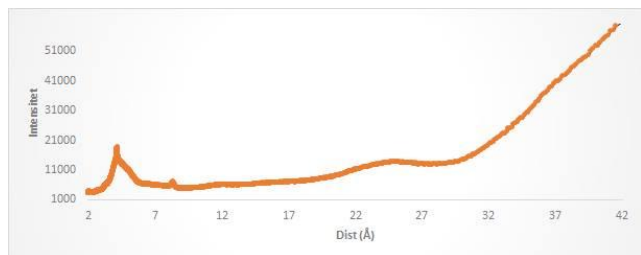
Figur 9: Tværsnit af tensid halen



Figur 10: Tværsnit af tensidhoved

XRD (X-Ray Diffraction)

På XRD-grafen aflæses tre toppunkter, det første toppunkt er 4,25Å, andet toppunkt aflæses til 8Å og tredje toppunkt er meget bredt, så her er der en formodning om, at der to toppunkter i et. Toppunkterne vises i tabel 11 samt i tabel 4.



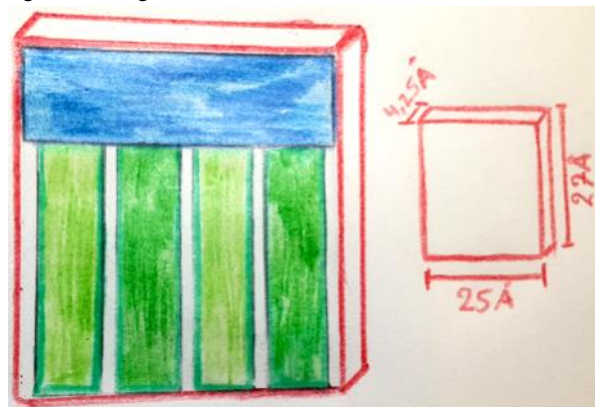
Tabel 3: Grafen for XRD-data.

	Toppunkt 1	Toppunkt 2	Toppunkt 3
d (Å)	4,25	8	24-27
Teoretisk enhedscelle (Å)	4,25	25	27

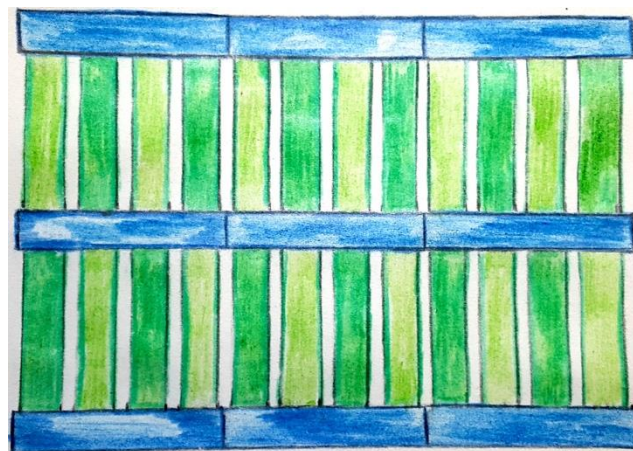
Tabel 4: Toppunkter fra XRD

Ud fra toppunkterne i tabel 4 og dataene i tabel 2 blev to forskellige enhedsceller undersøgt - en cylinderstruktur og en kassestruktur. En cylinderstruktur med en radius på 8 Å og en højde på 25 Å gav en densitet, der var under 1, hvilket er under densiteten for β-naptalens og blev derfor forkastet.

Kassestrukturen, med mål som vores enhedscelle, passede med de fundne toppunkter i tabel 4, såfremt toppunkt 3 formodes at indeholde to toppunkter. En pakningsmodel blev opstillet på baggrund af figur 11, se figur 12.



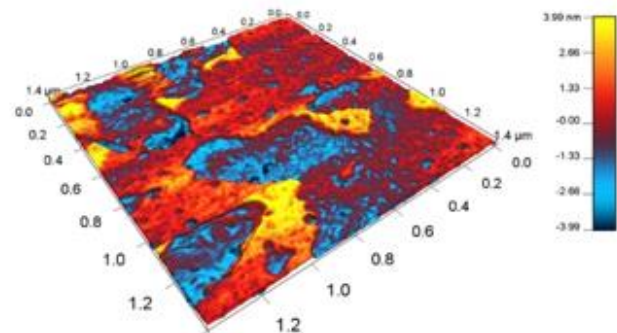
Figur 11: Enhedscelle.



Figur 12: Pakningsmodel.

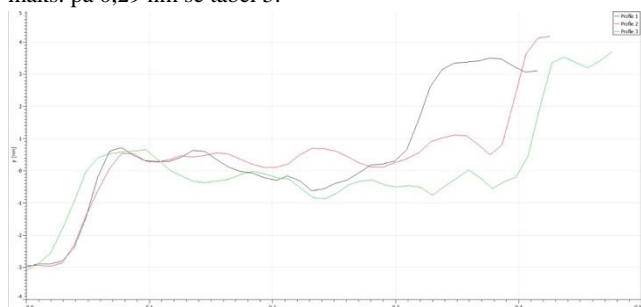
AFM (Atomic Force Microscopy)

For at bekræfte pakningsmodellen samt strukturen analyseres AFM billederne. Figur 13 viser, at der findes terrasser på glaspladen, hvilket betyder at der er en lamellar struktur i tyndfilmen.



Figur 13: Viser det scannede område samt højdeforskellene i tyndfilmen via en farveskala.

Databehandlingen af det scannede stykke, ved brug af stregmålinger, se figur 14, viser, at terrasserne er forholdsvis ens. De varierer med et maks. på 0,29 nm se tabel 5.



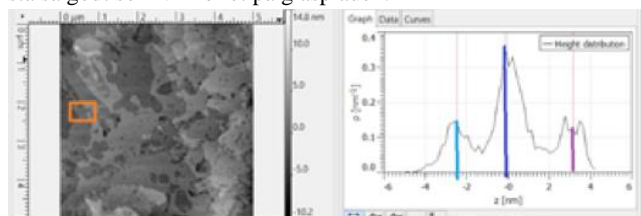
Figur 14: Grafen viser to terrasser på profilerne sort, grøn og rød.

Profiler	y ₁ (nm)	y ₂ (nm)	Højde(nm)
Første terrasse:			
Sort	-2,90	0,72	3,62
Grøn	-2,90	0,66	3,56
Rød	-2,90	0,55	3,46
Anden terrasse:			
Sort	0,84	4,14	3,33
Grøn	-0,18	3,52	3,70
Rød	0,32	3,52	3,20

Tabel 5: Højder på terrasser.

Det ses også at terrasserne starter (y₁) og stopper (y₂) ved samme højde, se figur 14 og tabel 5. På figur 12 kan højdeforskellen for profilerne – sort, grøn og rød samt 1. og 2. terrasse – ses. I tabel 5 ses de aflæste højder for henholdsvis sort, grøn og rød profil. Det ses derfor, at der på tyndfilmen er en gentagende struktur, hvilket bekræfter den lamellære struktur i tyndfilmen. For at undersøge højderne bedre laves en højdeprofilsundersøgelse over et større, sammenhængende område.

I figur 15 samt tabel 6 kan de givne medianer over højder på x-aksen over området ses. Målene sammenlignes med den beregnede enhedscellens højde på 27Å=2,7 nm. Enhedscellen må derfor forventes at stå så godt som vinkelret på glaspladen.



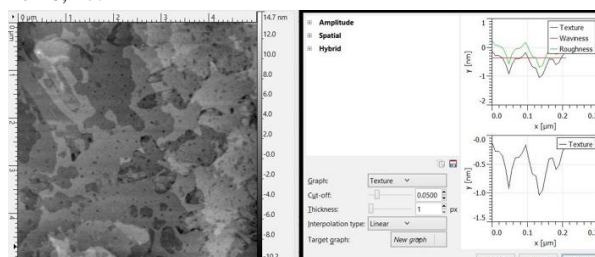
Figur 15: Måling over den orange firkant, grafen viser medianerne.

	X(nm)	Højdeforskel(x-aksen) (nm)
Blå	-2,47	
Violet	-0,10	2,37
Rød	3,16	3,26

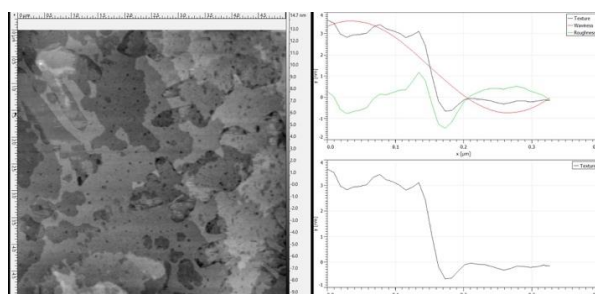
Tabel 6: X-værdierne på grafen(figur15), samt længderne(højden) mellem medianerne.

Pakningsstrukturen er givet ved en kassestruktur. I teorien er farvestoffet plant. Ved at undersøge ruheden af stoffet, kan både kassestrukturen, samt den lamelære struktur, bekræftes.

Der er undersøgt to områder på tyndfilmen. Dette kan ses på figurerne 16, 17.



Figur 16: Ruhed på en terrasse.

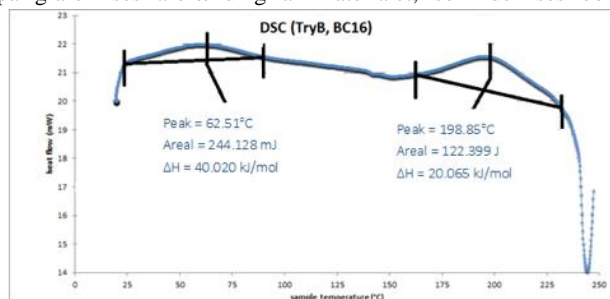


Figur 17: Ruhed over to terrasser.

Det blev observeret, at nanomaterialet er relativt fladt. Yderligere blev ruheden observeret over en terrasse, som vist på figur 17. Her kan det tydeligt ses, at der er tale om en terrasse. Ligeledes kan det ses på bølgestrukturen.

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Ved forsøget blev der fundet, to overgange, se figur 15. Det første toppunkt viser, hvor tensidlaget smeltede, hvilket skete ved 62.51°C. Derefter ses et toppunkt mere hvor smeltning af selve farvestofflaget aflæses til 198.85°C. ΔH for begge overgange ses i figur 15. Til sidst på grafen ses afbrænding af materialet, som der ses bort fra.



Figur 18: Graf over energitilførslen ved DSC.

Konklusion

Ved ionisk selvsamling kan farvestoffet TryB og tensidet BC16 samles til et nanomateriale med en lamellar orden. Materialet kan

laves til tyndfilm, hvor det bibeholder den lamellare orden og ligger ordnet i forhold til substratet. Det blev vist, at tyndfilmen består af enhedsceller med dimensionerne $25 \text{ \AA} * 27 \text{ \AA} * 4,25 \text{ \AA}$. Dette betyder, at positionen og orienteringen af supramolekylerne er kendt. Der blev fundet to faseovergange i materialet. Første faseovergang var ved 62.5°C , da tensidlaget smeltede. Anden faseovergang var ved 198.9°C , da farvestoflaget smeltede.

Tak til:

Tak til vores underviser Thomas Just Sørensen for at guide os igennem projektet, samt hjælp til skrivningen af denne rapport.

Tak til studievejlederne Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro og Marco Santella, for hjælpen med forsøgsarbejdet samt databehandling. Tak til CFIM-forskerne for hjælp til TEM.

Tak til Tue Hassenkam med hjælpen til AFM-scanning og forklaringer. Derudover tak til KU Science for lån af lokaler og materialer.

Notes and references

Address: Nano-Science Center & K.T.F. Storm, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: Kath-tardum@gmail.com

Fodnoter:

- [1] Ionic Self-Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology, Ying Guan, Markus Antonietti, and Charl FJ Faul, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces 2002, 18, 5939-5945
- [2] Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order, ChemNanoMat 2015, 1, 253-258

3:http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8315001_EN.htm

4:http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3216903_EN.htm

5:https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A1547_da_DK.pdf

6:<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html>

7: http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html

[8]:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b4136?lang=en®ion=DK&gclid=Cj0KEQjw75yxBRD78uqEnuG-5vcBEiQAQbaxSNWXHm-794IM9gcy66PDFPK5Bnc0yTwAtOIPIAgV77UaApyt8P8HAQ>

Ionisk selvsamlet nanomateriale af beryllon II og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid - syntese, struktur og tyndfilm af stoffet

Alexander Svendsen, Charline K. R. Kirchert, Oliver Christensen*, Stefan K. S. Koscielniak

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 9. oktober 2015

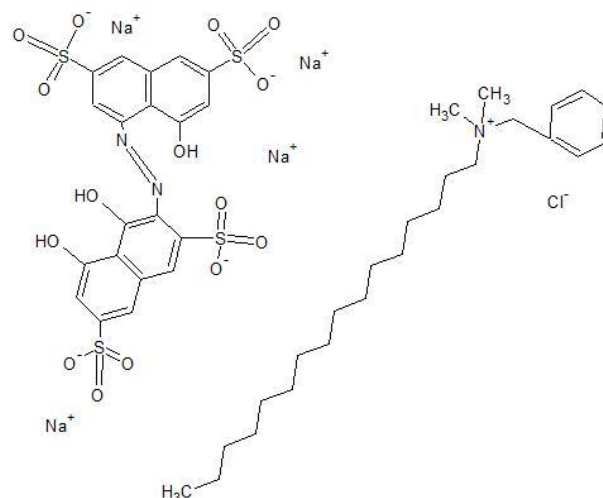
Syntese mellem beryllon II og benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid har ført til ionisk selvsamlende nanomateriale, udsat for forskellige analysemetoder, heriblandt atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissionselektronmikroskopi (TEM), massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialskningskalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi og røntgendiffraction (XRD), med henblik på at vise at en tyndfilm forekommer samt termiske effekter på materialet. Det blev fundet at nanomaterialet danner tyndfilm, ikke udviser en høj graf af krystallinitet men er ordnet således at der dannes både lamellar struktur og dråber af materiale.

Introduktion

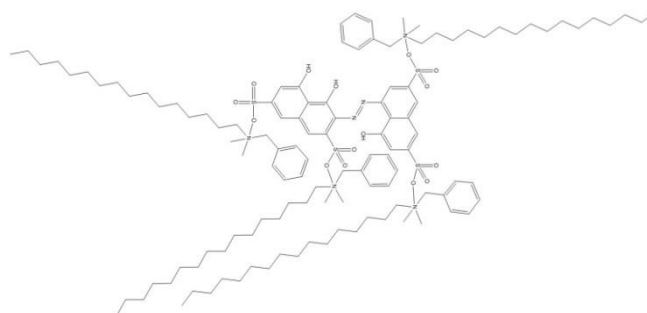
Ionisk selvsamlende strukturer udnytter de intermolekulære kræfter til at skabe materialer med meget høj molekylær orden,¹ og har potentialet til at løse mange af problemerne med en "bottom-up" tilgang til nanovidenskab.² Det største problem i top-down nanoscience er, hvor tids- og ressourcekrævende det er at tvinge atomerne til at samle sig én for én i en molekylær struktur.³ Ved at bruge molekylære byggeklodser, der samler sig selv gennem ion-ionvekselvirkninger, kan der skabes mere komplicerede nanomaterialer med en høj orden i deres arrangement, som vist af Fauls kritiske arbejde inden for ionisk selvsamling.^{4,5}

Her er lavet tyndfilm ud fra ionisk selvsamling mellem azofarvestoffet Beryllon II (BeII, se figur 1) og det overfladeaktive stof benzyldimethylhexadecylammonium (BC16, se figur 1) med henblik på at få en lamellar struktur i det syntetiserede nanomateriale. I sig selv har det syntetiserede nanomateriale ikke nogen funktion, men vil forhåbentlig være med til at øge viden om, hvordan den molekylære orden i tyndfilm styres. Tyndfilm bruges blandt andet til solceller⁶ og fladskærme,⁷ og en høj molekylær orden er blandt andet vigtigt ved dannelsen af organiske halvledere. De her fundne resultater kan forhåbentlig være et skridt på vej til videre udvikling af ionisk selvsamlende nanomaterialer, der som tyndfilm udviser høj molekylær orden.⁸

Nanomaterialet blev udsat for forskellige analysemetoder, heriblandt atomic force microscopy (AFM), optisk mikroskopi (OM), transmissionselektronmikroskopi (TEM),⁹ massespektrometri (MS), elementaranalyse (EA), differentialskningskalorimetri (DSC), absorptionsspektroskopi og røntgendiffraction (XRD). Yderligere beregnedes rumfanget af nanomaterialet med henblik på at kunne foreslå en pakningsmodel for det.



Figur 1 Kemisk struktur for BeII og BC16.



Figur 2 Kemisk struktur for syntetiseret nanomateriale.



Figur 3 Billede af syntetiseret nanomateriale fra BC16 og Bell.

Eksperimentelt afsnit

Materialer

Beryllon II og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid var begge stillet til rådighed af Københavns Universitet. BC16 var købt fra Sigma-Aldrich, mens BeII var købt fra Alfa Aesar. Både tensesd og farvestof havde en renhed på 100%. Ion-byttet vand var brugt i præparationen af nanomaterialet.

Syntese. 1g (1,35mmol) Bell blev opløst i 100mL ion-byttet vand. 2,15g (5,4mmol) BC16 blev opløst i 650mL ion-byttet vand med opvarmning til 70°C. Der blev brugt en magnetomrører ved 1100 omrøringer pr. minut og en rørepind til at knuse uopløste dele. BeII-opløsningen blev hældt over i en 1L Erlenmeyerkolbe og pipetterede BC16-opløsningen over i 1L-glasset. Tilklippet papir blev kommet i en Büchner-tragt og vasket med ion-byttet vand, hvorefter den samlede opløsning blev hældt i Büchner-tragten med sug via vandstrålepumpe. Nanomaterialet blev samlet på filteret ved at sprøjte kanterne med ion-byttet vand. Stoffet blev samlet i en beholder og kommet i varmeskab indtil alt vandet var fordampet.

EA og MS. Der blev målt 10mg nanomateriale af til elementaranalyse og en synlig mængde til massespektroskopi.

Spincasting. Glaspladerne blev rensed med acetone og derefter methanol. En glasplade blev placeret på rotationsmaskinen med gaffatape. Maskinen blev sat til 3000 rpm, hvorefter en dråbe af 10mg/mL opløsning af nanomateriale i DCM blev dryppet på midten af den roterende glasplade så tyndfilm blev dannet. Spincasting blev gentaget med en 20mg/mL opløsning i DCM.

Absorptionsspektroskopi. Absorptionsspektroskopi blev udført med et Perkin Elmer Lambda 1050 spektrofotometer. En kuvette indeholdende en opløsning på 50µL af 1mg/1mL nanomateriale i DCM med 3mL dichlormethan blev sat i maskinen. Forsøget blev gentaget med glaspladen fra spincasting med 20 mg/mL-opløsningen.

Struktur. Figurerne af BC16 og BeII blev tegnet med passer og lineal med indsatte van der Waals-radier og bindingslængder i passende størrelsesforhold.¹⁰

XRD. Nanomaterialet blev mortet og monteret på XRD-holderen og blev trykket sammen.

AFM. AFM blev udført med en Asylum MFP 3D AFM. Der blev brugt "non-contact mode" for ikke at beskadige tyndfilmen.

Mikroskopi. 10mg/mL-glaspladen placeredes i mikroskopet. Tyndfilmen blev undersøgt med polariseret lys, epipolariseret lys og epi-Bright Field.

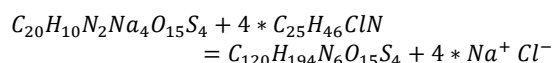
DSC. DSC blev udført med en Perkin Elmer DSC 6. Der blev afmålt 4,415mg nanomateriale i en aluminium-halvkapsel med en maskinvægt. Prøven blev sat i stemplet med en anden halvkapsel og blev stemplet. Den stemplede prøve blev sat i DSC sammen med en aluminiummæske uden stof. DSC målte fra 20°C til 140°C med 6 graders stigning pr. minut.

TEM. TEM blev udført med en Philips CM100 Der blev lavet en 1mg/mL opløsning af nanomaterialet i DCM og en pincet med acetone blev rensed. Et kobbernet blev taget med pincetten, der dryppedes en dråbe 1mg/mL opløsning på kobbernettet og kobbernettet blev placeret lodret i beholderen på pladsen E1. Proceduren blev gentaget med et andet kobbernet på pladsen F1.

Resultater og Diskussion

Syntese

Reaktionsskema for syntese:



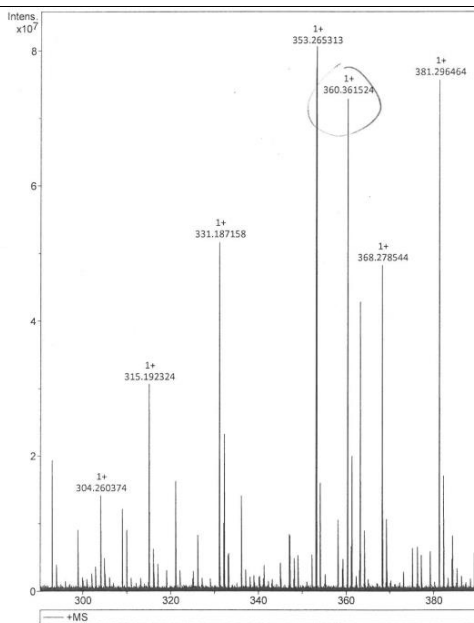
Som kan ses af tabel 1 stemmer den teoretiske værdi for fordelingen af grundstoffer i nanomaterialet ikke helt overens med de målte data fra EA. Her synes den mest sandsynlige forklaring at være, at prøven yderligere indeholdt 2 ækvivalenter H₂O. Den korregerede værdi har dog stadig for lidt nitrogen i forhold til den målte værdi. En mulig forklaring er, at reaktanterne har sat sig sammen i en - for os - ukendt forbindelse med 1 nitrogen mindre. Afvigelserne i værdier ligger dog ikke langt fra +/-0,5, og elementaranalysen synes at bekræfte, at det forventede stof C₁₂₀H₁₉₄N₆O₁₅S₄ er blevet dannet, dog med 2 ækvivalenter H₂O som biprodukt i materialet.

Massespektrometri-analysen viste en tydelig top for BC16 (se figur 4), idet molarmassen for BC16 er 360,49g/mol. Der kunne ikke findes nogen værdier for BeII. Dette skyldes rimeligvis antal ladninger på farvestoffet. Beryllon II har 4 negative ladninger, men at det på noget tidspunkt skulle have 4 frie negative ladninger er usandsynligt, da ionen ville være meget ustabil i gasfase.

For at konkludere, er der tydeligvis BC16 i det syntetiserede materiale, mens tilstedeværelsen af BeII ikke kan bestemmes ud fra MS. EA samt farven af nanomaterialet (se figur 3) tyder dog begge på, at BeII har været en af reaktanterne i syntesen af nanomaterialet.

Absorbtiionspektroskopi

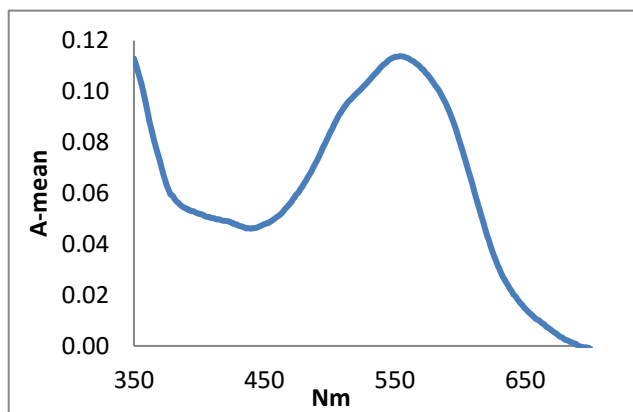
I figur 5 og 6 kan ses, hvordan den flydende prøve og tyndfilmsprøven absorberede lys, hvor $(A'-A^0) \cdot \cos(\theta)$ er udtryk for absorbansen, med forbehold for den ekstra distance lyset skal passere når tyndfilmen er vinklet. Her ses, at forskellen i absorbans mellem de to prøver er næsten ikkeeksisterende. Der er altså ikke sket nogen rødforskydning af nanomaterialet ved spincasting til tyndfilm. Dette betyder igen, at farvestofferne i tyndfilmen er isolerede fra hinanden, og at der ikke er nogen lededevne i tyndfilmen af nanomaterialet.



Figur 4 Graf for massespektroskopi ESP+.

Tabel 1 Teoretiske og målte værdier for fordelingen af grundstoffer i nanomaterialet.

	C	H	N
Teoretisk værdi	68,98%	9,36%	4,02 %
Målt værdi	67,62%	9,02%	3,2%
Teoretisk + 2 H ₂ O	67,82%	9,39%	3,95%



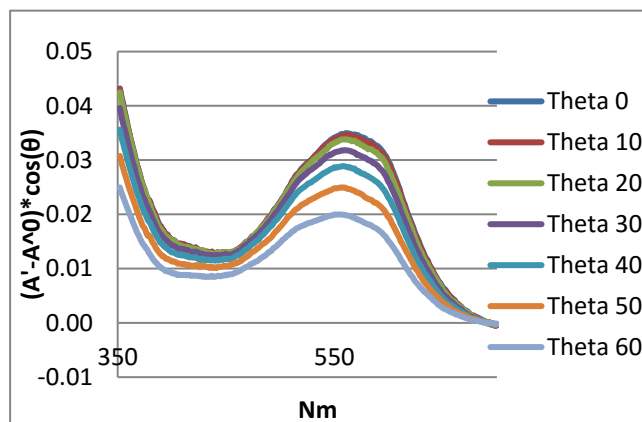
Figur 5 Korrigeret graf for middelværdien af absorbansen som funktion af bølgelængden for opløsning 0,000008M af nanomaterialet (50 µL af 1 mg/mL opløsning i DCM der yderligere blev opløst i 3 mL DCM)

Med den endelige vinkelberegning (se tabel 2) kan ses, at tyndfilmmaterialet ligger ordnet på glaspladen med en vinkel på ca. 55 grader, hvor forskellen mellem vinklerne for de udvalgte bølgelængder er inden for en usikkerhed på målingen. At der observeres én vinkel betyder, at der er orden i den spincastede tyndfilm af nanomaterialet.

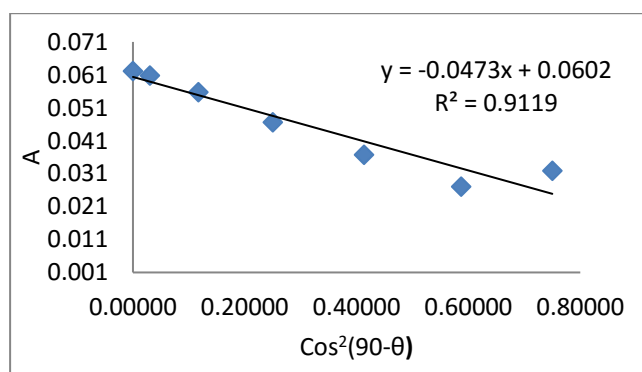
XRD og struktur

Figur 10 viser 4 afstande: 4,29Å, 11,09Å, 28,15Å og 33,14Å, hvor 4,29Å og 33,14Å er de tydeligste peaks og passer med at være enhedscellens højde og dybde. 11,09Å som bredde vil give en alt for høj densitet af nanomaterialet. 28,09Å er altså den mest sandsynlige værdi for bredden af enhedscellen, om end det giver en lav densitet

på 0,867g/cm³. Alle peaks er dog noget brede, hvilket tyder på en uorden i nanomaterialets krystallinske struktur. Ud fra XRD-resultaternes peaks er de mest præcise værdier for enhedscellen for nanomaterialet altså: X=33,14Å, Y=28,15Å og Z=4,29Å.



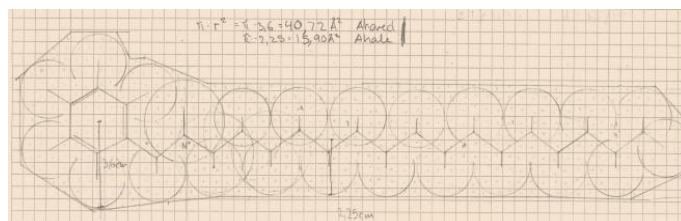
Figur 6 Den korrigerede absorbans som funktion af bølgelængden ved 7 forskellige drejinger.



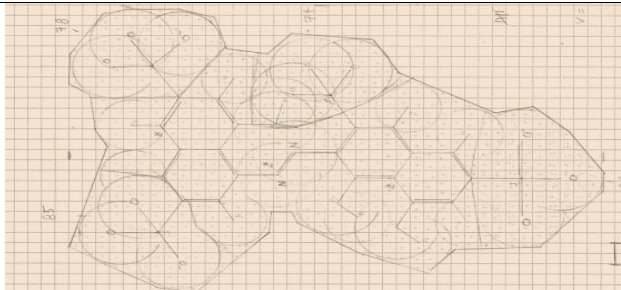
Figur 7 lineær regression af bølgelængden 620 nm med absorbansen som funktion af ændring i vinklen mellem glas og normalen.

Tabel 3 Dimensioner, areal og volumen for BC16, BeII og nanomateriale, samt tværsnitsareal af hoved og hale for tensid.

	Farvestof	Tensid	Nanomateriale
Højde	21,5Å	7,2Å	33,1Å
Brede	14Å	29Å	28,1Å
Dybde	3,4Å	4,5Å	4,3Å
Tværsnitsareal hoved		40,72Å ²	
Tværsnitsareal hale		15,90Å ²	
Areal	131,75Å ²	167Å ²	430,5Å ²
Volumen	448Å ³	567Å ³	2359Å ²



Figur 8 Tegning af tensid BC16

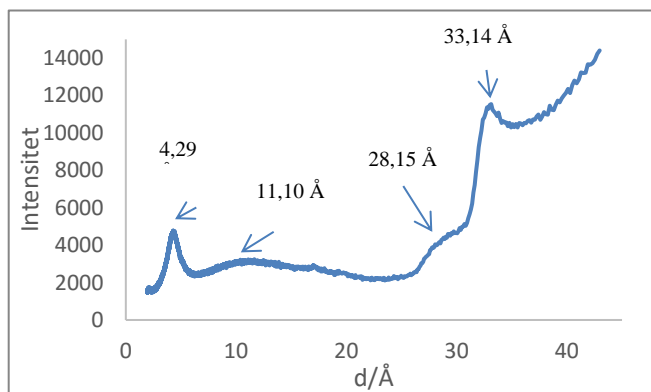


Figur 9 Tegning af farvestof BeII

Tabel 2 Data for udvalgte bølgelængder fra absorbtionsspektroskopi.

Nm	A	B	C	K_f	α°
575	-0,0416	0,0752	0,037063	0,3058	56,42719
520	-0,0366	0,0660	0,037298	0,3381	54,44550
375	-0,0416	0,0658	0,041123	0,3270	54,99878

A er hældningskoefficienten og B er skæringen med y-aksen fra den lineære regression, c er absorbansen for baggrundsspektret c, K_f er en beregningsfaktor og α° er vinklen mellem glaspladen og overgangsdipolmomentet i farvestoffet.



Figur 10 Intensiteten som funktion af d i enhedscellerne. Bredden for enhedscellen kunne enten være 11,09Å eller 28,15Å, men da 11,09Å giver os en for høj densitet er 28,15Å bredden.

Densiteten af nanomaterialet ligger som nævnt under 1, hvilket virker suspekt. Dette kan skyldes bredden af toppene i figur 10, hvilket tyder på en relativt stor uorden i nanomaterialets opbygning, hvad der gør enhedscellens rumfang usikkert. En anden mulighed kan være, at nanomaterialet adsorberede vand under XRD-prøven, da det startede som et meget tørt stof men hurtigt blev klistret. Dette kan have været med til at give mere usikre dimensioner. På trods af en lav densitet er der dog ikke store nok afvigelser mellem de geometrisk fundne dimensioner (se tabel 3) og dimensionerne fundet ved XRD til at overveje 2 farvestoffer i én enhedscelle.

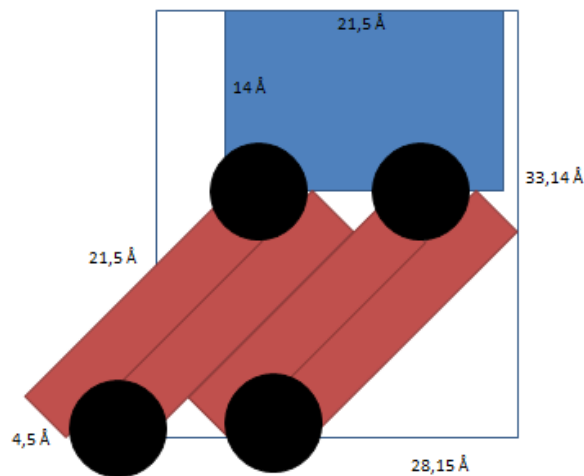
Pakning

Figur 11 viser en hypotetisk pakningsstruktur for nanomaterialet. Hvis tensidhalen, der måler 21,5Å, skal passe ind i enhedscellen på 33,14Å med et farvestof på 14Å, så skal tensidhalen roteres med 46 grader, hvormed bredden på 28,15Å også kom til at passe. BeII er for lille til at fylde enhedscellen i modellen, hvilket tyder på, at nanomaterialet ikke har en fin pakningsstruktur, da der er for meget tomrum omkring BeII til at nanomaterialet kan pakke ordentligt (se

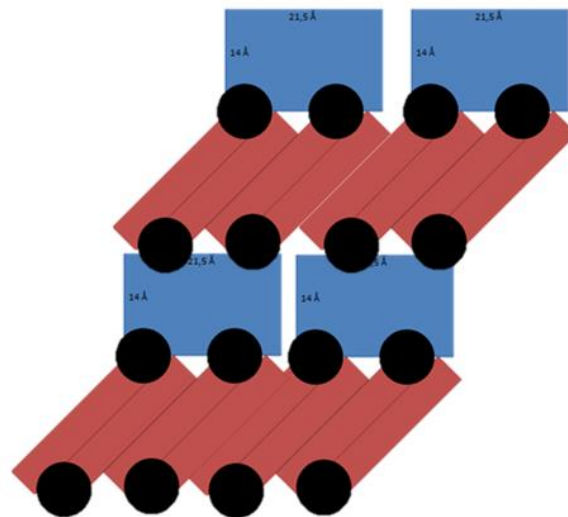
figur 12). Det store tomrum mellem farvestoffer kan let blive udfyldt af vand eller andet, hvad vores elementaranalyses resultater også tyder på. Altså er pakningsstrukturen ikke stærk.

AFM

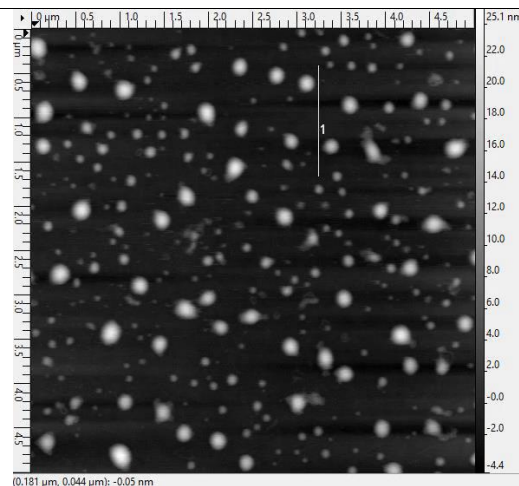
Efter databehandling blev en lamellar struktur opdaget under de dråber af materiale som ses på figur 13, hvor de lyse pletter repræsenterer koncentration af materiale. Et lignende udsnit er repræsenteret i 3D på figur 16. Dråbestrukturen hænger sandsynligvis sammen med den dårlige pakningsstruktur, hvor farvestoffet ikke er stort nok i forhold til tensidet, hvilket skaber krumning og giver dråber af materiale.



Figur 11 Enhedscelle for nanomateriale. Blå: BeII, rød: BC16-hale, sort: Bc16-hoved. De to udadvendte tensidhoveder binder til et andet farvestof i en pakningsstruktur, se figur 12.



Figur 12 Forslag til pakning af nanomateriale.



Figur 13 Korrigerede AFM-data for midten af nanomaterialet. de hvide pletter viser dråberne af materiale. X-aksen og y-aksen er i nm, (1) er linjesektion.

På figur 14 kan endnu en gang ses dråberne af materiale, dog gemmer der sig en lamellar struktur i form af de lave peaks. De er omkring 3,2nm i højde, hvilket passer som højden for enhedscellen af nanomaterialet.

Figur 16 viser en 3D-repræsentation af nanomaterialets overflade, med højden repræsenteret i farve. Her ses. at det er lykkedes at danne en lamellar struktur, idet farveskiftene passer med højden fra den optimale pakningsstruktur på 3,23-3,24nm. Som med alt andet med nanomaterialet er der dog tale om en hårfin balance mellem lamellarstruktur og den dråbestruktur af materiale der er repræsenteret i gul. Figur 15 viser højdeforskellene langs materialepladen, som igen bekræfter dannelsen af lamellarstruktur.

Optisk mikroskopi

Figur 17 og 18 viser tydeligt længere strenger af materiale, der er dannet. Figur 19 viser, at tyndfilmen ikke diffrakterede lys tilbage andre retninger, da der ikke kom lys tilbage før de 2 filtre var 90 grader på hinanden, hvilket er tegn på, at tyndfilmen ikke danner krystalstrukturer, da det ikke diffrakterer lys. Pletterne på figureerne er enten snavs, som nanomaterialet har taget imod under transport, eller også er punkterne dråbestrukturen, som AFM viser.

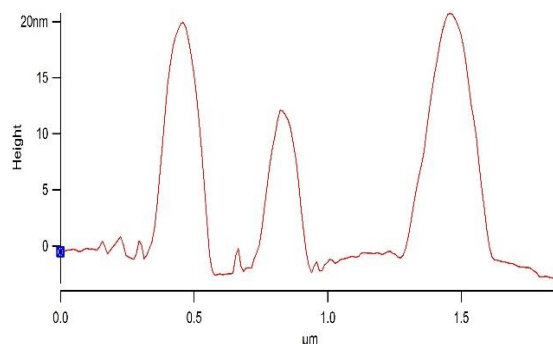
DSC

Ud fra figur 20 kan ses, at nanomaterialet ikke har noget definerbart smeltepunkt, da peaket har et interval på ca. 32-116 °C. Nanomaterialet ser altså ud til at smelte lidt efter lidt, men har ikke et tydeligt smeltepunkt, hvor den bryder med en potentiel krystallinsk orden. Det brede peak kan også skyldes vand i stoffet, som så har fordampet undervejs. Tabel 4 viser, at ændringen i enthalpi er 164,96mJ, hvorudfra smeltevarmen for nanomaterialet blev berenet til 78,05kJ/mol, idet der var 4,42mg nanomateriale i aluminiumkapslen. Det ser ikke ud til, at det syntetiserede nanomateriale er krystallinsk, da der ikke er nogle smeltepunkter der viser en brat overgang i strukturændringen. Dette stemmer overens med XRD- og AFM-resultaterne, hvor der ses brede peaks og dråber af materiale. Dette tyder på, at nanomaterialet ikke har krystallinsk struktur. Endelig observeredes, at nanomaterialet ikke bevarede sin tørre struktur i pulverform, og blev mere og mere fedtet efterhånden som tiden gik, på trods af at stoffet var dækket med parafilm. Nanomaterialets struktur synes altså at ændre sig, sandsynligvis ved adsorption af vand, hvilket er et tegn på at der ikke er en høj grad af krystallinitet, hvad XRD og AFM også synes at indikere.

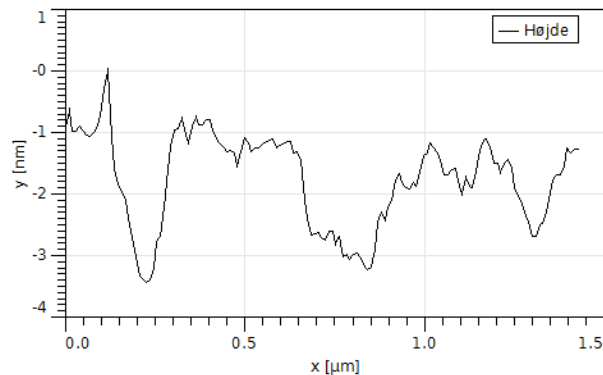
TEM

Billedet taget af prøve F1 (defineret i eksperimentelt afsnit, se foroven) gav mindre tydelige resultater end E1, men syntes at have samme trend som E1, med tydelige rester i kanterne af nettet og enkelte ”klatter” af større nano-klumper.

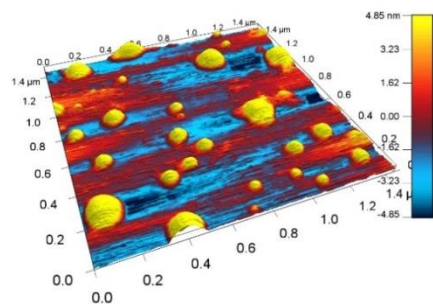
Det ser ud til at nanomaterialet dannede en smule fritstående film, men uden tydelig empiri kan der ikke siges noget konklusivt. Af samme grund kan der ikke gives karakteristiske afstande.



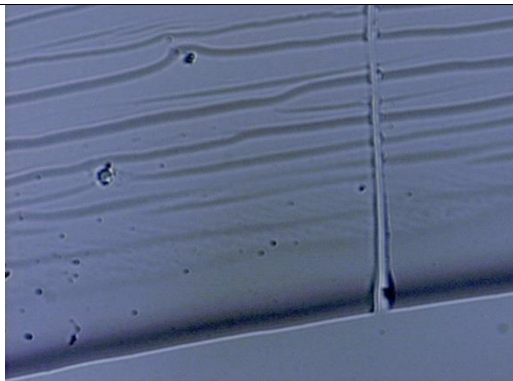
Figur 14 Histogram af nanomaterialet. De høje peaks skyldes dråber af materiale på overfladen, mens de lave peaks er tegn på lamellarstruktur



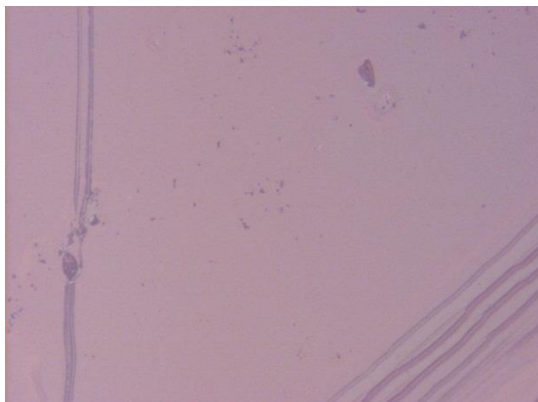
Figur 15 Graf over linjesektion(1) fra sort hvid AFM billedet her ses lamellar strukturens peaks.



Figur 16 3D-rendering af midten af tyndfilmsoverfladen. En lamellar struktur kan ses med en pakningsstruktur på 3,24 nm.



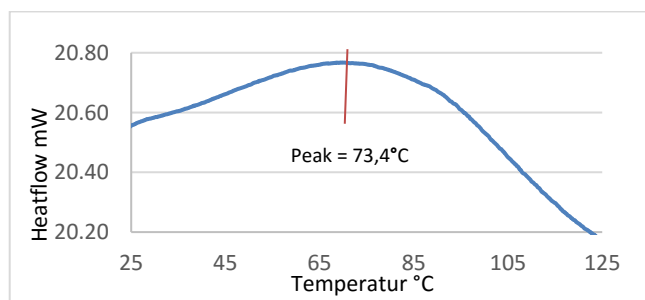
Figur 17 Kanten af prøven, polariseret lys, 20x.



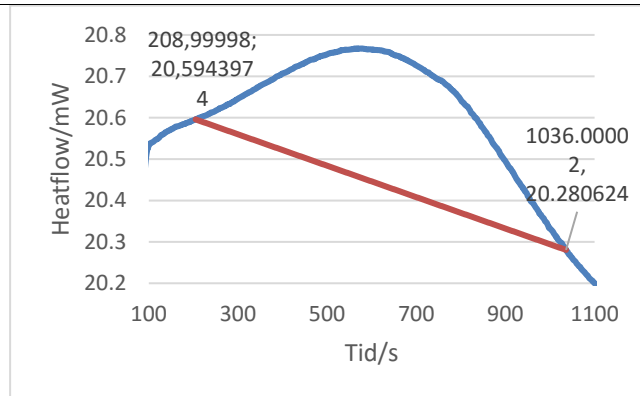
Figur 18 Midten af prøven 2, epi-BF, 10x. Tyndfilm kan ses både nederst til højre og til venstre i billedet, hvorfor dannelse af tyndfilm altså ikke er et enkelttilfælde.



Figur 19 Midten af prøven 1, epipolariseret ved 90°, 10x. Lysdiffraktion ved 90 graders polarisering; de lyser pletter er uopløste .



Figur 20 Heatflow over temperatur. Det brede peak kan skyldes vand i stoffet, som så har fordampet undervejs.



Figur 21 Heatflow over tid.

Tabel 4 Samlede data for DSC.

Peak temperatur	73,4°C
Ændring i enthalpi	164,9551mJ
Smeltepunkt	-
Smeltevarme	78,05kJ/mol

Smeltepunkt er udefinérbart, (32-116 °C) se figur 19.

Konklusion

Det lykkedes gennem ionisk-selvsamling at danne et nanomateriale med lamellarstruktur. Dog var balancen mellem lamellarstruktur og dråbestruktur en hårfin grænse i dette materiale. Materialet havde en mangel på krystalinsk struktur, som set under DSC- og XRD-analysen. Dette kan skyldes, som pakningsforslaget tydede på, at BeII var for lille et farvestof i forhold til enhedscellen, hvilket førte til tomrum i pakningsstrukturen og dermed en dårligere pakning. Elementaranalysen gjorde det klart, at nanomaterialet indeholdt vand. MS-analysen viste, at BC16 blev fundet i nanomaterialet, mens BeII ikke blev fundet, selv efter at have brugt samtlige bindingsmuligheder. Nanomaterialet udviste samtidigt en høj grad af orden ifølge den optiske spektroskopi.

For at opsamle er det syntetiserede nanomateriale rent, ikke krystalinsk, ikke ledende, men ordnet og danner både lamellarstruktur og dråber af materiale.

Tak til

Thomas Just Sørensen, Tue Hassenkam, Freja Eilsø Storm, Miguel Carro og Cecilie Lindholm Andersen. Tak til Københavns Universitet for at stille materialer og laboratorie til rådighed.

Noter og referencer

Address: Nano-Science Center & XXXXXXXXX, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: xxx@aaa.bbb.ccc

- [1] M. Santella m.fl., ChemNanoMat 2015, **1**, 253-258
- [2] G.M. Whitesides, B. Grybowski, Science 2002, **295**, 2418-2421
- [3] A.L. Rosa, M. Yan, R. Fernandez, X. Wang og E. Zegarra, Portland State University, 2013, 1-43. Link: [http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/\(2013\)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology_An_overviwe_in%20the_context_of_PEN%20Lithography.pdf](http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/(2013)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology_An_overviwe_in%20the_context_of_PEN%20Lithography.pdf)
- [4] C. F. J. Faul, Adv. Mater. 2003, **15**, 673-683
- [5] Y. Guan, M. Antonietti, C. F. J. Faul, Langmuir 2002, **18**, 5939-5945

-
- [6] R.S. Singh, V.K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, V.P. Singh, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **82**, 315-330
- [7] X.Liu, X. Cai, J. Mao, C. Jin, *Applied Surface Science*, 2001, **183**, 103-110
- [8] T.J. Sørensen, B.W. Laursen m.fl., *Dansk kemi* 2011, **5**, 10-12
- [9] Uheld og mangel på tid i forbindelse med TEM har efterladt os uden håndfast empiri i form af billeder.
- [10] Alle værdier for bindingslængder og bindingsvinkler er hentet fra chemwiki.ucdavis.edu. Værdier for vdW-radier er hentet fra periodictable.com.

Ionisk selvsamling med farvestoffet hydroxynaphtol blue og tensidet benzyldimethyldodecylammonium- chlorid

J. Kæstel-Hansen, M. Danielsen, R. T. Trojaborg og M. A. Pedersen

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. November 2015

I den moderne nanovidenskab er det vigtigt at være i stand til bygge ordnede nanostrukturer ved hjælp af "bottoms up"-metoden, da det åbner nye veje til at danne endnu mindre strukturer. Dette kan ske ved at udnytte naturens egne intermolekylære kræfter som det gøres ved ionisk selvsamling. Produktet af farvestoffet Hydroxynaphtol blue og tensidet Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid blev undersøgt for lamellarstruktur for at påvise denne selvsamling. For at påvise den lamellar struktur i materialet gøres der brug af AFM, XRD, DSC, ES, MS, TEM, optisk mikroskopi og UV/VIS analyser. På baggrund af diverse analyser kan det slutes, at produktet har lamellar struktur.

Introduktion

Ionisk selvsamling er hvor molekyler samler sig i lagdelte strukturer for at danne stabile produkter. Ved at syntetisere farvestof og tensid til et nanomateriale, der opfylder betingelserne for ionisk selvsamling, vil disse f.eks. kunne fungere som organiske halvledere². Ved at benytte Y. Guan, M. Antoniette, C.F.J. Fauls¹ metode forsøges der at lave et nanomateriale med ionisk selvsamling med farvestoffet Hydroxynaphtol blue og tensidet

Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid. Gennem Undersøgelser som MS, EA, XRD, TEM, OM, AFM, og UV/Vis, observeres det at stoffet ligger sig som tyndfilm med en pakket orden. På den måde er det lykkedes med lettilgængelig komponenter at lave et materiale med en tæt pakket struktur. At være i stand til at lave ionisk selvsamlende materiale er højst relevant i den moderne nanovidenskab, da et sådant materiale kan fungere som organiske halvledere².

Som udgangspunkt er der brugt metoden, som beskrevet i artiklen "Ionic Self-Assembly of dye-surfaction"¹. Denne metode er et godt udgangspunkt idet, at der i artiklen

Konkluderes at den er simpel, kræver let tilgængelige materialer og samtidig giver nogle interessante produkter. Metoden er brugt tidligere af andre studerende, der har opnået gode resultater.² Formålet med forsøget er at kunne efterligne de processer der forekommer i naturen hvor organismer er i stand til at etablere og opbygge stærke og komplekse strukturer for at skabe fungerende organismer. Farvestoffet hydroxynaphtol og tensidet benzyldimethyldodecylammoniumchlorid er nogle lovende bud på kationer og anioner der muligvis kan lave ionisk selvsamling.

Metode

1,61168 · 10⁻³ mol Hydroxynaphtol blev opløst i 200 mL

demineraliseret vand under konstant omrøring. 4,78669 · 10⁻³ mol Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid blev opløst i 100mL destilleret vand, som herefter langsomt blev tilsat

Hydroxynaphtolopløsningen. Denne opløsning blev tørret og blandes med DCM i koncentrationerne 5g nanomateriale:1mL DCM, 1g:1mL og 10g:1mL disse opløsninger blev spincastet.

Til DSC blev 2,98mg nanomateriale blev afvejet og placeret i en halv-kapsel som i blev lukket i stempel. Denne og en tom reference halv-kapsel placeres og smeltes via en Perkin Elmer DSC6 maskine, der er programmeret på forhånd. Programmet plottes den energi der går i nanomaterialet som funktion af temperatur relativt til referencekapslen(Heat-Flow)

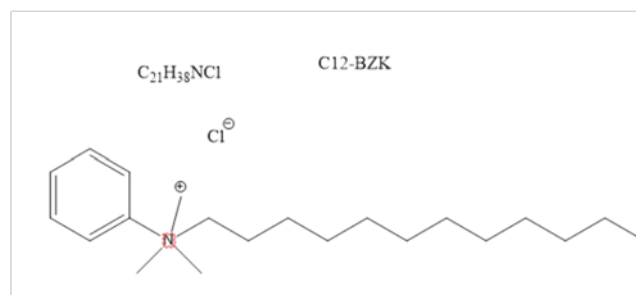
Til XRD blev noget af materialet pulveriseret og lagt i et fint, jævnt lag i en prøvebeholder, for derefter at blive sendt til pulverrøntgenspredningsanalyse i diffraktometer.

Til AFM blev tyndfilmen på glaspladen undersøgt vha. tappingmetoden

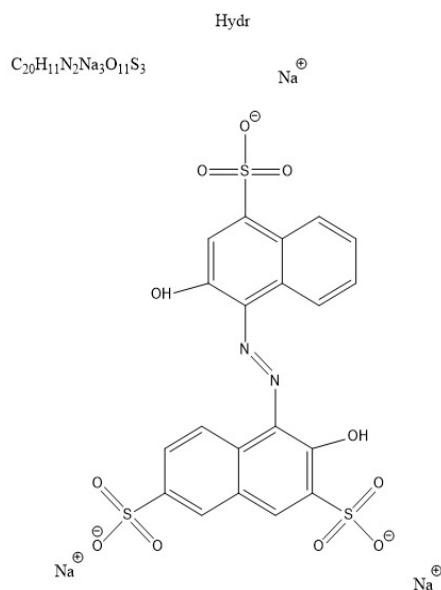
Til UV/Vis absorption blev en kuvette med materialet opløst i dichlormethan, blev sat i et spektrometer. Derefter blev glaspladen med den højeste koncentration af materialet sat i spektrometret for at blive undersøgt fra forskellige vinkler med 100 interval.

Til optisk mikroskopi blev der anvendt den glasplade, der havde fået spincastet opløsningen af den højeste koncentration af materialet. Prøven blev undersøgt for krystaller og urenheder.

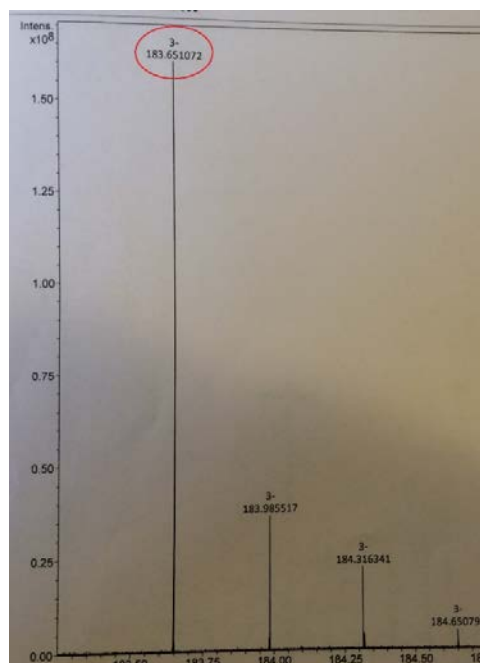
Til TEM blev en lille dråbe helt over et kobbernet for derefter at blive sat mikroskopet.



Figur 1: Molekylestruktur af Tensid – C12-BZK – Benzyl-dimethyldodecylammonium Chlorid – CAS nr. 139-07-1



Figur 2: Molekylestruktur af farvestof – Hydroxynaphthol – CAS nr. 63451-35-4



Figur 3 Massespektrotri der viser M/z for Benzyl-dimethyl-dodecylammonium Chlorid

Resultater og diskussion

Syntese

Farvestoffet har tre ladninger og tensidet har en ladning som vist på figur 2. derfor er der tre gange så mange mol af tensidet.

$1,61168 \cdot 10^{-3}$ mol Hydroxynaphthol blev opløst i 200 mL demineraliseret vand under konstant omrøring. $4,78669 \cdot 10^{-3}$ mol tensid (Benzyl-dimethyl-dodecylammoniumchlorid) blev opløst i 100mL destilleret vand, som herefter langsomt blev tilsat Hydroxynaphtholopløsningen, hvilket gav bundfald. Væsken blev trukket fra blandingen ved brug af büchnertragt og sugekolbe. Hvorefter stoffet blev tørret i en ovn ved 400C.

Massespektrometri

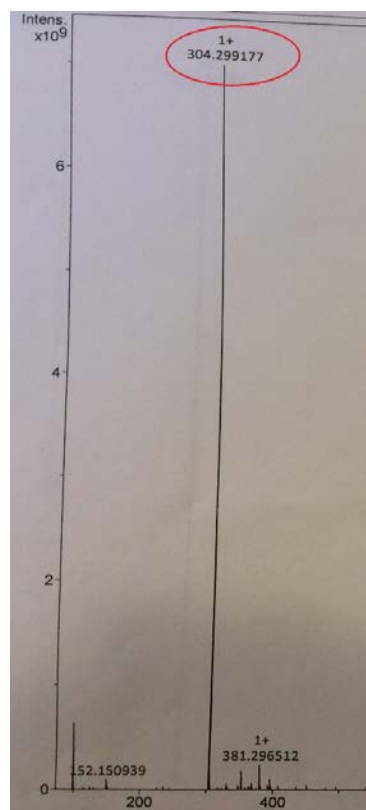
Massespektrometri kan identificere om de ønskede reaktanter er brugt ved at differentiere mellem masse per ladning. De forventede værdier er udregnet som vist.

ESP+= 304,54 M/z

ESP-=551,49M/3z=183,83M/z

Som det ses af figur 4 kan tilstedeværelsen af BC12 påvises, idet den teoretiske værdi stemmer overens med den eksperimentelt fundne værdi. På samme vis kan tilstedeværelsen af Hydroxynaphthol påvises, som vist på figur 3.

Altså kan det konkluderes, at de rigtige stoffer, BC12 og Hydr, er valgt.



Figur 4 : Massespektrometri der viser M/z for Hydroxynaphthol

Elementaranalyse

I MS kunne der konkluderes, at de rigtige stoffer er tilstede. ES laves for at vurdere renheden af stoffet. De teoretiske masseprocent værdier står vist i tabel 1, dog er dataværdierne ikke

Overensstemmende med de teoretiske. Dette indikerer en lille

Urenhed fra andet molekyle, selvom Hydrogen m% passer dårligere passer Carbon m% og Nitrogen m% bedre. Den samlede differens er bedre så derfor tilordnes urenheden 1-vandmolekyle.

Elemental analysis

	Carbon %	Hydrogen%	Nitrogen%
Teoretisk	68,042%	8,600%	4,780%
Data	66,800%	8,570%	4,180%
H ₂ O	67,210%	8,630%	4,720%

Tabel 1: Ved syntesen er det vigtigt at vide om man har det rigtige stof, derfor er det vigtigt at kende renheden og om det er de rigtige stoffer der er i. Ud fra de eksperimentelle data kan det konkluderes at det med god tilnærmelse er det ønskede stof, dog med et ekstra vand-molekyle.

Absorptionspektroskopi

Materialet undersøges både i opløsning og på tyndfilm. absorptionspektret for opløsningen ses på figur 5. Det ses at opløsningen absorberer mest omkring 550nm altså omkring det gul-grønne spektre. Hvilket var forventet da stoffet er rødlig lilla farve gående mod rød ved svage opløsninger og mod lilla for stærke koncentrationer.

Absorptionen for tyndfilmen ses på figur 5. absorptionen er meget lig opløsningens dog med to toppe. Ved bølgelængderne 530nm, 570nm og 600nm ses henholdsvis toppe og en dal i kurven for absorptionen derfor undersøges disse punkter

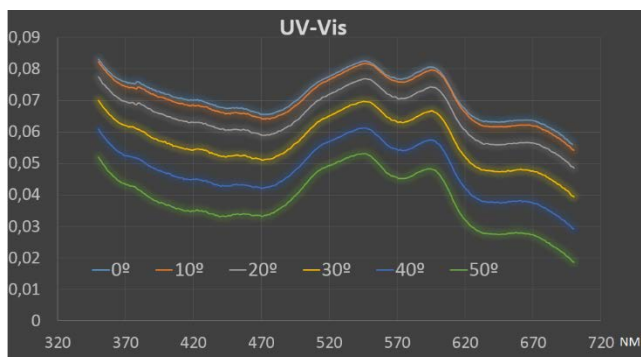
Vinkel α for λ

Bølgelængde(nm)	K(f)	Vinkel α i°
530	0,284582	57,7603
570	0,386904	51,5365
600	0,236971	60,6882

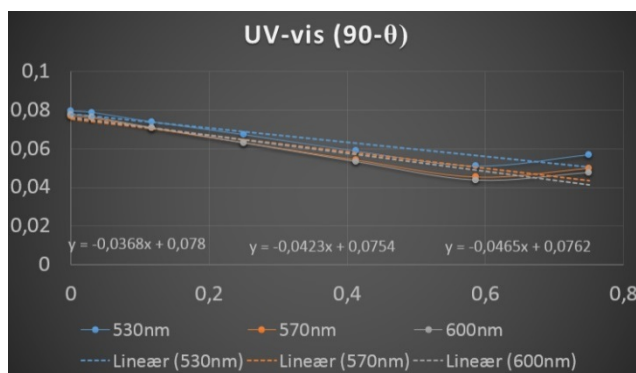
Tabel 4:

Tabellen repræsenterer forholdet mellem bølgelængderne på de to bølgetoppe og den ene dal.

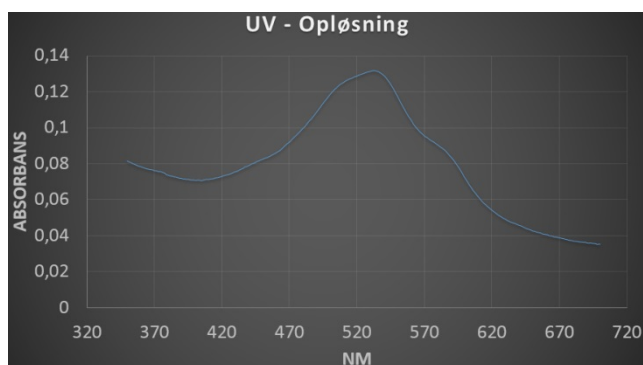
De to toppe tilordnes to dipole der absorberer planpolariseret lys mere på grund af interaktionen med lysets elektriske felt og farvestoffets dipoler. Altså må Hydr havde to separate dipol momenter. Ud fra dette kan det sluttes at farvestoffet udviser en ordnet struktur i planen da dipol momenterne ikke ligger tilfældigt og viser en ens absorption som i opløsningen. Vinklen ses i tabel 4.



Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på tyndfilm ved forskellige vinkler.



Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på tyndfilm korrigeret for mængden af materiale lyset skal igennem.



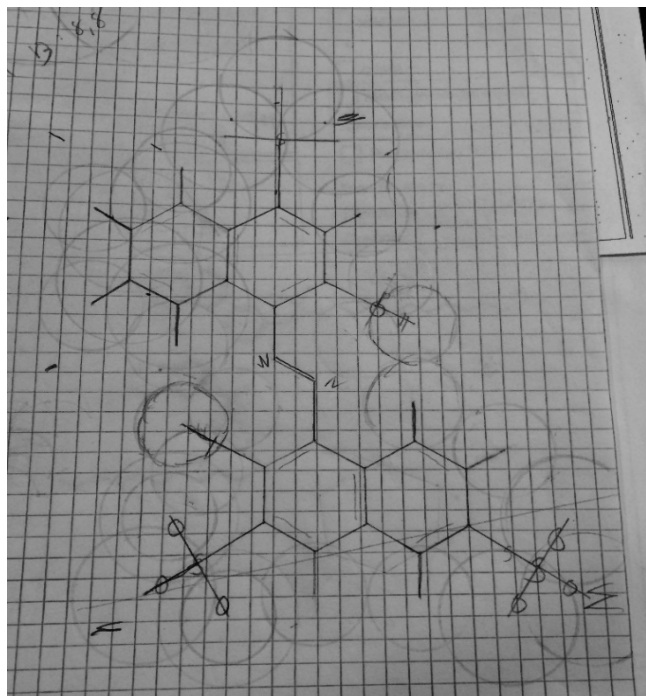
Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på 1:1 opløsning fortyndet 30x

Geometriske beregninger.

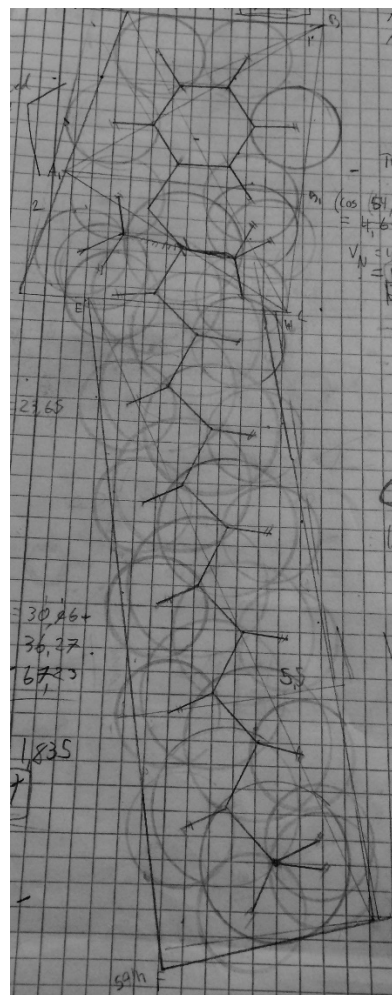
For at få en bedre forståelse af, hvordan molekylerne i det ionisk selvsamlende system ligger sig i forhold til hinanden. Så er det vigtigt at kende voluminet af hver molekyle og deres dimensioner. Da der ikke er en optimal metode vælges det at tegne molekylerne i størrelsesforhold 1cm:1Å som vist i figur 6 og 7. vha. bindingslængder, -vinkler og Van der Waals radii og herfra indtegne passende trekanter der dækker molekylet så tilnærmelsesvis som muligt og addere summen af trekanternes areal. Voluminet er fundet ved yderligere at multiplicere med Van der Waals radius for Carbon. Denne metode har vist sig at være en passende model for udregning af areal og volumen da der ikke er en lettere metode. Værdierne står vist i tabel 2.

Geometriske beregninger	Hydr
Farvestof	17Å
Højde	13Å
Bredde	3,4Å
Dybde	
Voluminet	651,2Å ³
Tensid	BC12
Arealtværsnit hoved	21,14Å ²
Arealtværsnit Hale	22,79Å ²
voluminet tensid	441,78Å ³
Bredde tensid	
Højde tensid	5,44Å
	15,3Å

Tabel 2: Teoretisk beregnet geometriske datasæt for Hydr og BC12



Figur 6: Hydr tegnet med Van der Waals radius, bindingsvinkler og -længder.



Figur 7 : tensid tegnet med Van der Waals radius, bindingsvinkler og -længder.

Pulverrøntgenspredning

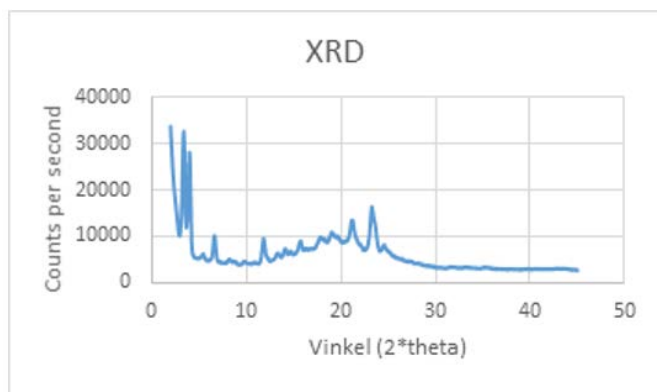
Ved hjælp af pulverrøntgensdiffraktion undersøges de virkelige værdier for enhedscellens dimensioner og de vurderes relativt til de teoretiske. Figur 8 viser et diffraktionsmønster, fra hvilket der kan udledes at der er forekommer en struktur i materialet, der er ordnet. Figur 9 viser gitterparameterne vha. Braggs lov hvor der bliver plottet tællinger per sek som funktion af afstanden(d) fra braggs lov. Tre toppe på figur 9 undersøges vha. af et punkt-søgningsprogram, da de svarer til de eksperimentelt bestemte dimensioner af materialet. Tallene ses i tabel 3.

Enhedscellen for materialet må derfor tilordnes dimensionerne 26x22x4 som det fremgår af tabel 3. det er bort fra toppen ved ca. 13 da den er halvdelen af toppen ved 26 og derfor tilordnes at have samme vinkel men være 2. orden og derfor fremgår som en mindre afstand. Densiteten af komplekset udregnes vha. Molarmassen af den teoretiske sumformel og voluminet, samt kvotienten af dette divideres med Avogadros tal og der fås en densitet pr. molekyle.

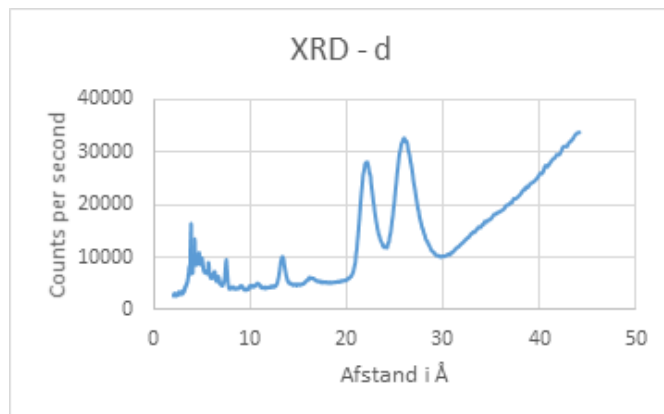
XRD data

	Højde	Bredde	Dybde	Voluminet	Densitet
Teoretisk	32,3Å	18,44Å	3,4Å	1976,54Å ³	1,208*10 ⁻²⁴ Å ³
Eksperimentielt	26Å	22Å	4Å	2288Å ³	1,044*10 ⁻²⁴ Å ³

Tabel 3:



Figur 8 : XRD: tællinger per sek. Som funktion af 2 theta.



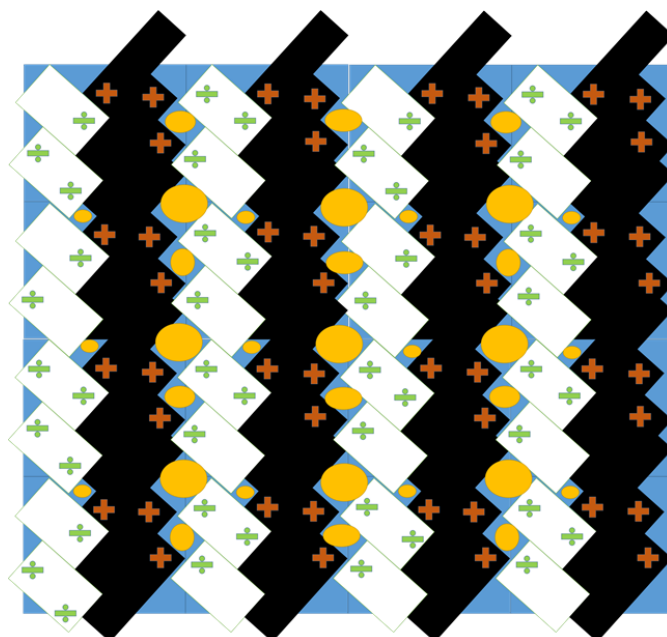
Figur 9 XRD: tællinger per sek. Som funktion af afstanden.

Som det fremgår af tabel 3 så ligger dimensionerne teoretisk og eksperimentelt relativt tæt, men den eksperimentelt lavere højde men bredere bredde tyder på tensid-halerne står med en vinkel.

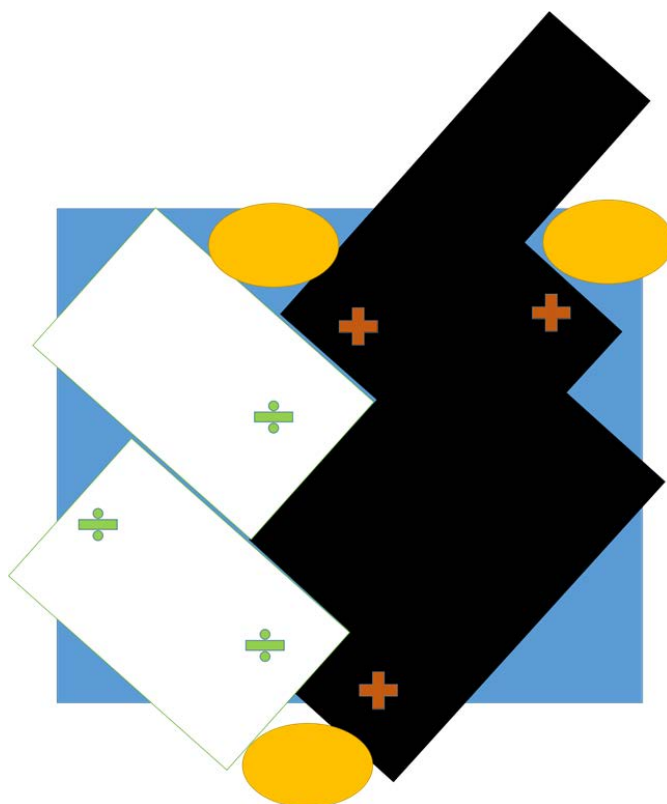
Pakning

XRD viste, at tensiderne måtte stå skråt for at kunne tilegne sig den fundne højde. AFM undersøgelsen viste en flad struktur, hvilket viste sig i mikroskopi at være repræsentativt for nanomaterialet, yderlige lagde det sig i en lamellar struktur stablet oven på hinanden. Pakningsmodellen støtter og passer med begge datasæt.

Enhedscellen blev eksperimentelt fundet ved XRD til 26x22x4 sammenfattet med de geometriske beregninger fås en pakkemodel som vist på figur 11. Disse enhedsceller kan lægge sig systematisk som vist i figur 10.



Figur 10 viser pakningsmodellen for flere enhedsceller af det lamellar struktureret komposit. 2 hvide kasser: Hydr, sort kasse: tensidhale, orange kugle: tensidhovede og metylgrupper. Billede understreger den lamellare struktur.



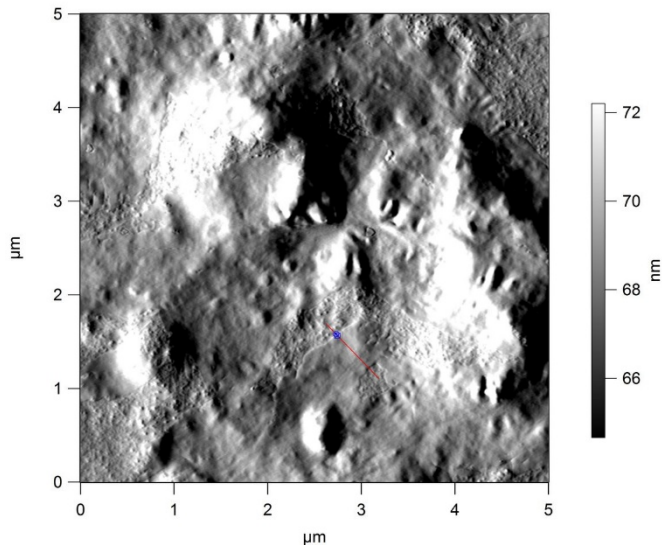
Figur 11 enhedscellen for nanomaterialet. 2 hvide kasser: Hydr, sort kasse: tensidhale, orange kugle: tensidhovede og metylgrupper.

AFM (Atomic Force Microscopy)

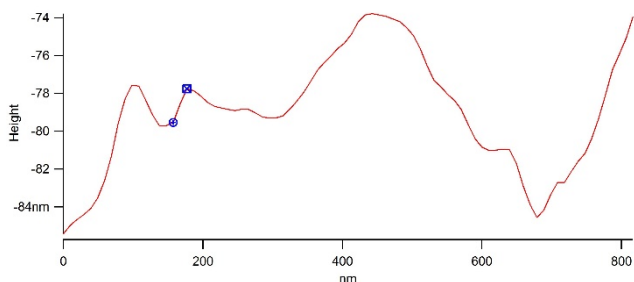
Figur 12 viser et område der viser både flade homogene områder men samtidig også områder med urenheder i form af partikler ligesom på figur 16. Det mikroskopiske undersøgte område viser i den flade del en meget flad struktur med den største højde

differens på ca. 2 nm. Som det ses af sekvensbillede på figur 13, hvor det er det markerede område vist på figur 13, der er undersøgt, kan man se en dyng, der tyder på en lamellar struktur i dobbeltlag

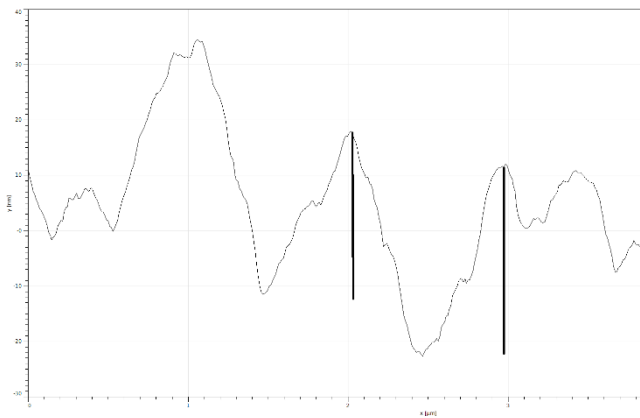
Mens figur 13b viser det flade område af nanomaterialet, hvilket tyder på en tyndfilmstruktur, mens figur 13a viser højden af to dynger der stemmer overens med de fundne værdier i XRD.



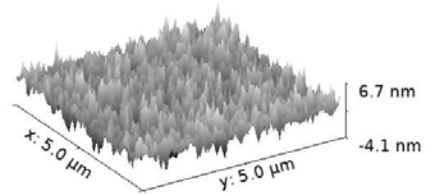
Figur 12 AFM-billede



Figur 13 sekvensbillede for det markerede område i figur 12



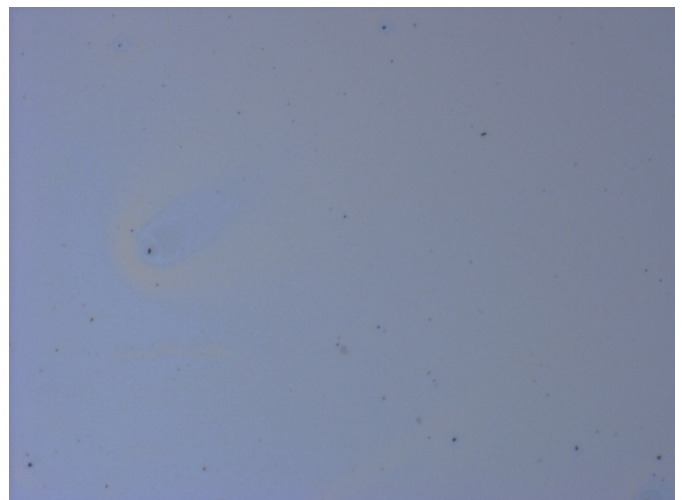
Figur 13a viser højdeforskellen på 2 dynger disse højder er ca. 26nm, hvilket stemmer overens med vores gitterparameter fra XRD.



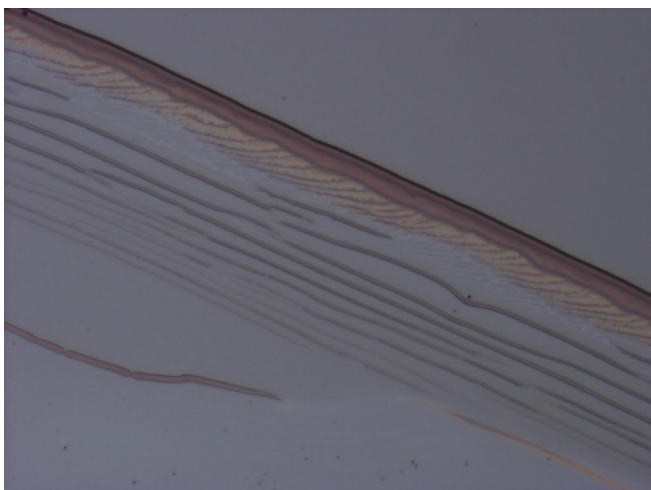
Figur 13b viser den homogene flade struktur af stoffet med en højdeforskel på 10,8nm

Mikroskopi

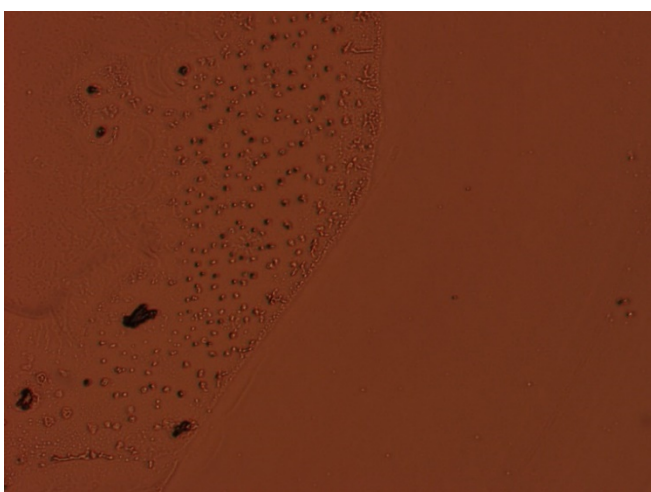
Kanten på figur 15 dynger, hvilket støtter observationen at der er en lamellar systematisk struktur. Som det fremgår af figur 14 kan det ses, at tyndfilmen er vægtende flad med ensartet struktur, men som der observeres er der også samlinger af partikler som tyder på at være krystaller, fordi de drejer planpolariseret lys. Som det fremgår af Kanterne vist i figur 15 tyder det på at nanomaterialet ligger en lamellar homogen struktur. Denne makroskopiske observation giver hjemmel for AFM billederne er repræsentativt for hele prøven.



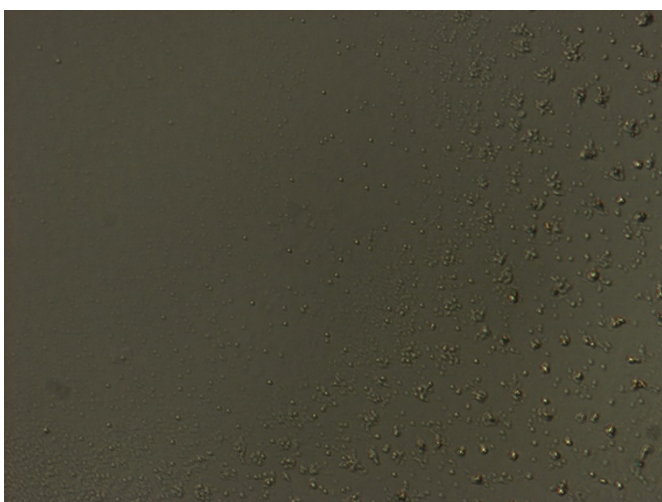
Figur 14 Mikroskopi-billede der viser den flade homogene struktur.



Figur 15 optisk mikroskopbillede af kanten der viser dynger.



Figur16. her ses billedet er orange fordi det blå lys reflekteres tilbage.



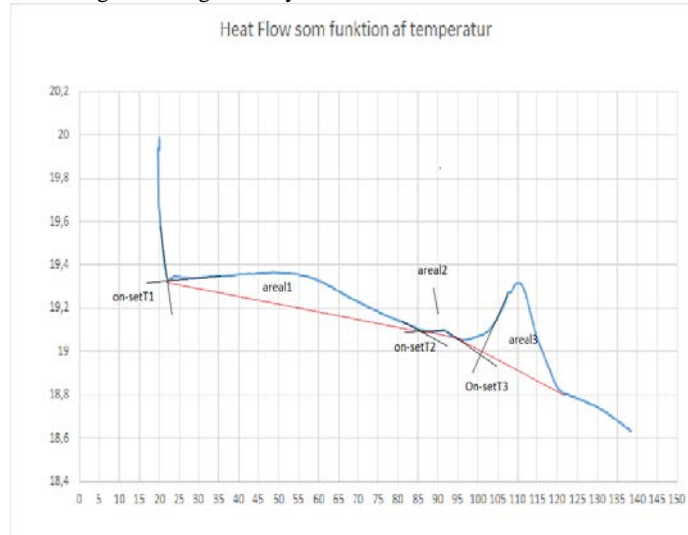
Figur17. her ses lys trænger igennem partiklerne selvom de polariserende filter står ortogonalt på hinanden, hvilket tyder på en specifik drejning grundet et chiral center i en krystalstruktur.

DSC- Differential scanning calorimetry

På grafen på figur 18 ses flere peak som indikerer faseovergange i nanomaterialet. Ved at finde arealet under et enkelt peak fås ændringen i entalpi (ΔH) for faseovergangen. Dette gøres ved at

lave en ret linje, der afgrænser og indrammer peaket og inddeler arealet i trapezer og finder den totale trapezsum

Ved alle peaks på figur 18 ses en absorption af energi, der svarer til en positiv dH/dt . (H =heat flow), altså en endotermisk overgang. De første to peaks s tilordnes til en strukturændring i materialet, mens det sidste peak svarer til smeltningen af stoffet. De tilhørende on-set temperaturer ses i tabel og passer overens med tidligere målinger fra Hydr BC123.



Figur18

Her ses Heat flow som funktion af temperaturen. De rette linjer er brugt til beregning af arealet under et peak svarende til ΔH data ses i tabel 4. On-set temperaturen er skæringen mellem 2 sorte linjestykker.

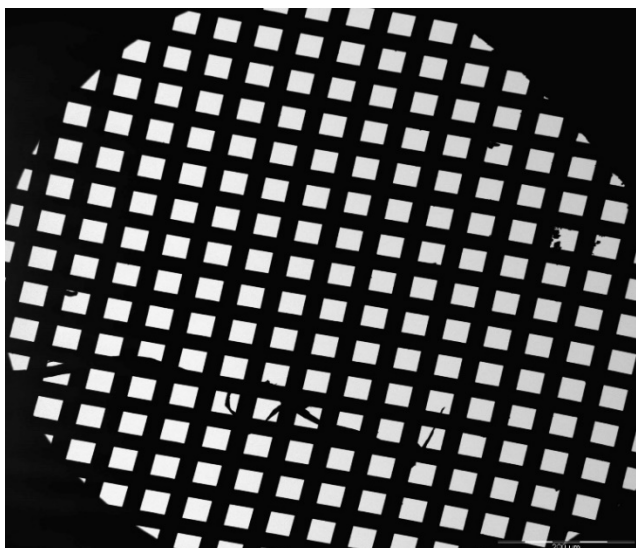
DSC data

Areal 1	Areal 2	Areal 4	On-set 1	On-set 2	On-set 3
67,549mJ	9,575mJ	42,83mJ	22,5°C	86°C	101°C

Tabel 4:

TEM

På TEM billede ses det at intet af nanomaterialet har bundet sig til kobber-nettet. Ud fra figur 19 kunne det tyde på, at nanomaterialets selvamlende egenskaber ikke er tilstrækkelige til at danne tyndfilm eller lamellar struktur på en delvist støttende overflade.



Figur 19 TEM billede

Konklusion

Gennem massespektrometri og elementaranalyse er der en bekræftelse på, at de stoffer som materialet består af, er de stoffer og stofmængder, som det burde være. Pulver-røntgenspredningsanalyse og de geometriske beregninger, giver muligheden for at lave pakningsmodeller for materialet. UV/Vis absorptions viser at materialet er pænt stablet, ligesom den optiske mikroskopi viser at materialet er en flad og homogen tyndfilm. AFM bekræfter dette. Samlet set igennem de kemiske analyser, ses det at den ønskede lamellare struktur er opnået.

Anerkendelser

Tak til Miguel Carro for UV/Vis absorption, Freja Eilsø Storm for MS, EA og DSC, Cecilie Lindholm Andersen for optisk mikroskopi, Tue Hassenkam for AFM, Marco Santella for syntese, CFIM på Panum instituttet på Københavns Universitet for TEM. Tak til Thomas Just Sørensen for undervisning og vejledning i emnet og udarbejdelse/opbygning af denne rapport og Nanoscience-centeret på HC Ørstedsinstituttet på Københavns Universitet for faciliteterne.

Notes and references

ADRESSE MANGLER

- 1 Y. Guan, M. Antoniette, C.F.J. Faul, Langmuir, 2002, 18, 5939-5945.
- 2 T. Just Sørensen et al., Chemnanomat, 2015, 1, 253-258
- 3 Freja Eilsø Storm Phd., Kemisk Institut, Københavns Universitet..

Ionic Self-Assembly of Beryllon II and BC18 (Benzyl dimethylstearyl ammoniumchlorid) – Synthesis, Structure, and Thin Films

A. Ø. Madsen, A. L. J. Willumsen and M. K. Petersen

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

Ionic self-assembly is a way to use the bottom up approach, since the molecules will place themselves from down to up. In the following article this specific way was used, to build layered nanomaterial, by combining an anionic Azo dye and a cationic surfactant. After the nanomaterial had been formed, the results showed that ionic self-assembly worked as expected with the chosen reagents. The experimental heights of the XRD and AFM matched, but they did not match with the theoretical unit cell. The unit cell had a volume, close to the actual, extracted from XRD. Through AFM, TEM and Optical Microscopy it was possible to find layered, uniform thin film. The thin film solution was too little concentrated, and therefore, the angle between the dye and glass plate could not be found.

1. Introduction

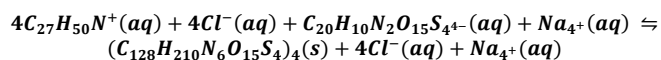
Everything from the geometrical shape of the nanomaterial to the solubility of the reactants, are all factors that may make the synthesized nanomaterial more or less effective at making a lamellar structure when processed into a thin film. The ultimate goal of ionic self-assembly is to form a product in macro size of high order through self-assembly⁴. Thin film is used for products such as solar cells and flat screens. Since ionic self-assembly is still not fully explored, we hope our project can play a part in shedding light on how we manage to create self-assembled molecules with a high molecular order.

The primary purpose of the Nano1 course is to make a map of how the different surfactants and azo-dyes form lamellar structures as thin film. This research has been taken from the former students, for this generation to build upon. This project is based on a lot of different combinations, and we're continuing the research from 2014³.

2. Results and Discussion

2.1 – Synthesis, EA and MS

For this part, following will be presented: synthesis, both components and reaction of components. As for testing whether the actual outcome matched with the theoretical values, we had our samples go through EA and MS. Below on Figure [1] and [2] The surfactant, Benzyl dimethylstearyl ammoniumchlorid (BC18), and dye, Beryllon II (Bell) is showed, which were used in all of the tests. In equation [1], the reaction of the surfactant and dye (the synthesis) is presented, which forms the nano-material. Surfactant and dye (the synthesis), which forms our nano-material.



Equation [1]: The reaction of the surfactant and dye in water. .

This equation only shows the theoretic outcome. To confirm that this actually was the outcome, we did both EA and MS test.

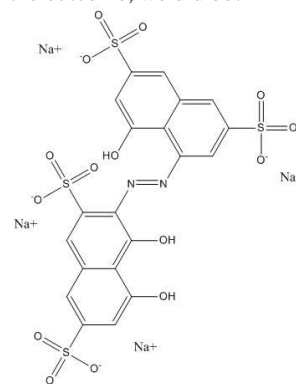


Figure [1]. Shows the dye, Bell

Notice the chosen dye has four negative sulfate groups, which of course has an effect on the results.

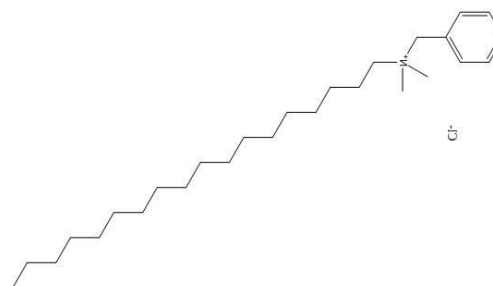


Figure [2]: Shows the result of the EA test

In the EA test, the examined values were at around the same amount as the theoretic values. But because it was only near, it was looked into, and it was found that the reason, it differed in the theoretic and the actual found values, could come from an extra NaCl molecule. This meant that the purity of the nano-material was affected by the NaCl molecules.

Table [1]: shows the result of the EA test

Atom	C	H	N
Theoretic Value	69.84%	9.62%	3.82%
Data	68.21%	9.20%	3.02%

As an after check, the nano material went through a MS-test, which showed that the surfactant had one positive charge and the dye had four negative charges.

This sums up that the theoretical components, was to be found in the actual nano-material.

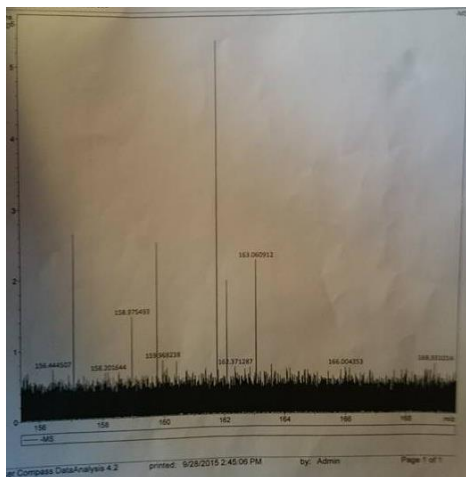
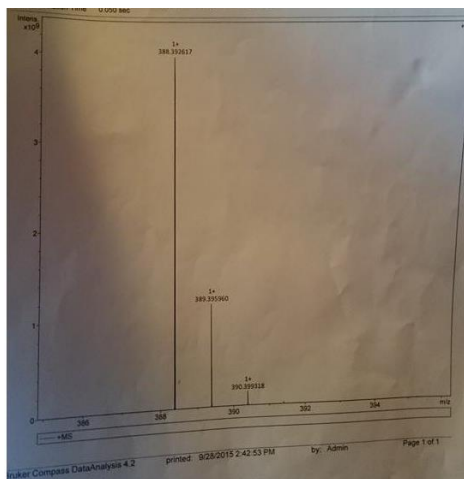


Figure [4]: MS test results showing our ESP- display

2.2 – Structure

For this part the theoretical structure is presented, determined by having the volume measured of both dye and surfactant.

The values for density or volume were not to be found, so instead of calculating the known values of the dye and surfactant, paper and pen were taken in use.

Table [2]: shows the results of the (theoretical) calculations of the surfactant and the dye

Surfactant	V	b	d	A_{Head}	A_{Tail}
	776,9 Å ³	4,2 Å	5,45 Å	50,4 Å ²	127,7 Å ²
Dye	h	b	d	V	
	27,3 Å	17,5 Å	2,4 Å	732,2 Å ³	

To keep an overview of the lengths and other measurements of the dye and surfactant, look at the table above.

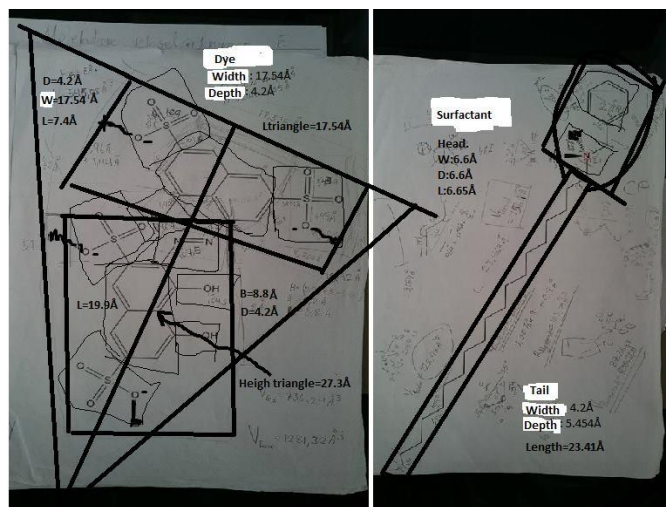


Figure [5]: Our surfactant and dye with measurements written on.

The way the volume of the molecules were measured, was to find the length, width, and depth for each groups, separate. For example, the dimensions for the tail of the surfactant were measured isolated, and the OH-groups were measured for themselves. Trigonometry was used to find the length of each dimension, by knowing the bond lengths, angles, and Van der Waals values. Last of all the small boxes were put into bigger boxes and the widest length in each dimension of the bigger boxes was used. Notice figure [5] to see the different measurements.

2.3 – XRD

This part will get around the packing of the thin film layers. Also our test results from XRD and DSC, and data processing.

Our packing solution would be 4 surfactant-molecules for every dye-molecule. This is caused by the 4 negative charges on every dye-molecule, also the sizes fit (surfactant against dye).

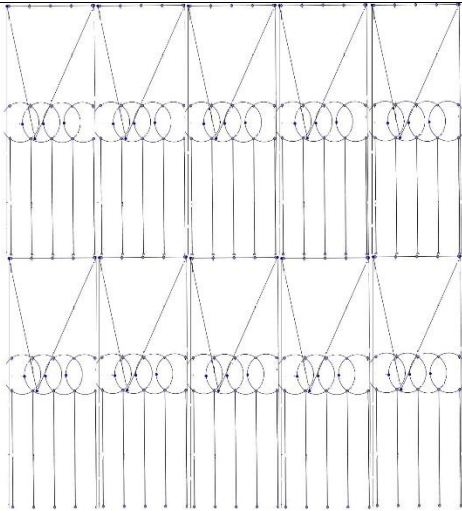


Figure [6]: Shows our solution to the packing of the dye and surfactant.

On the figure above each grid part got a volume on 3839.8 \AA^3 . Our packing solution which are showed on figure [6], are formed from the data given by table [2] and [3]. Since table [2] shows the size of our dye + surfactant, and table [3] which shows the angles and length, which are used to form the unit cell. Therefor by combining these data, we were able to form the packing solution.

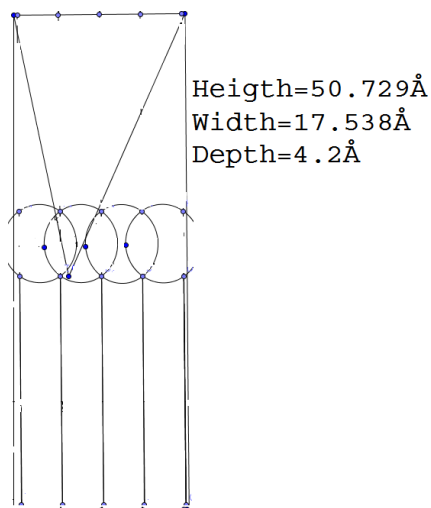


Figure [7]: Shows the measurements of the unit cell.

The picture above is showing the measurements of the unit cell from the packing solution.

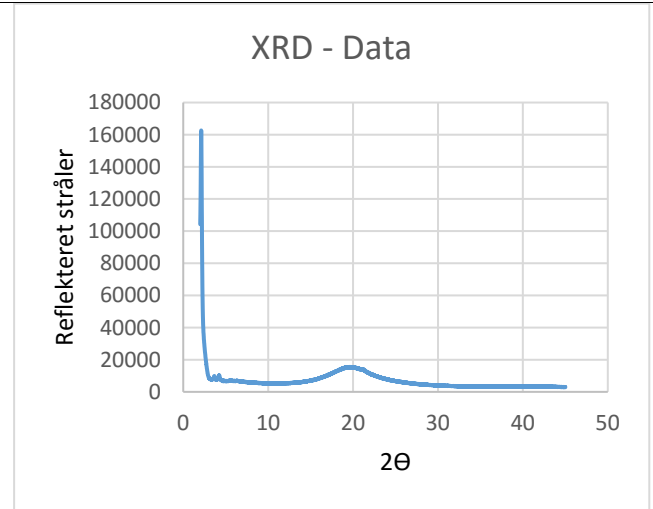


Figure [8]: XRD test results (X symbolize the angle)

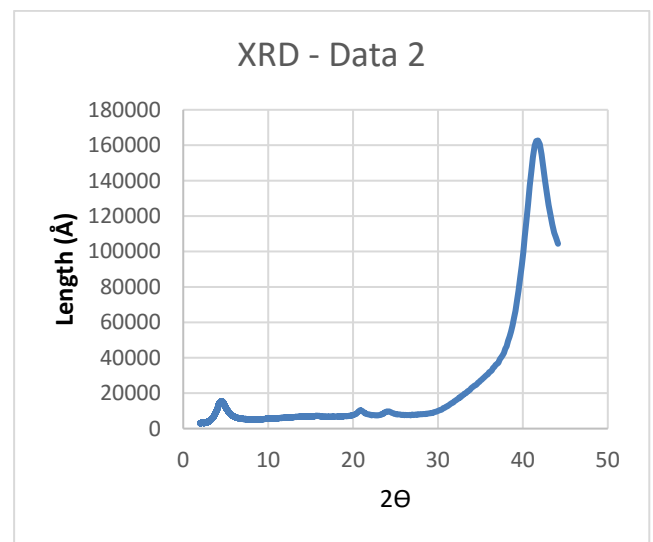


Figure [9]: XRD test results showing the length of a unit cell

Figure [8] and [9] show the results found through the XRD test. The results in Figure [8] show the angle, while Figure [9] shows the length of the unit cell.

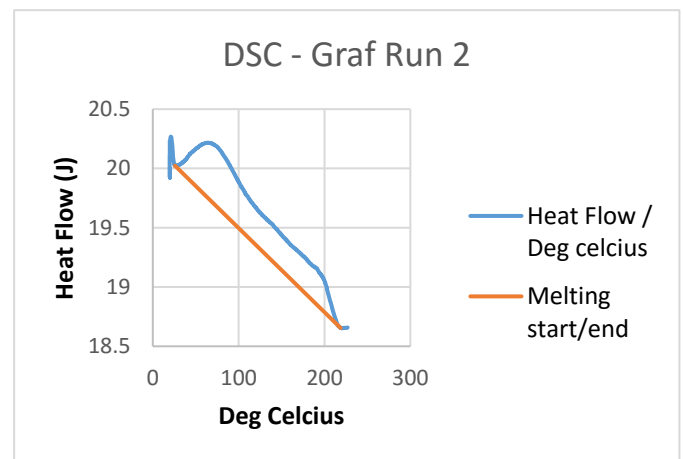


Figure [10]: DSC test results (run 2)

(Now that the nanomaterial consists of different compounds, it can be

interesting to make look into the phase-shifts that are made when it got heated up, to do so a sample of the not pulverized (if possible) nanomaterial was needed. The reason that we wanted it not to be pulverized was that it would be a lot easier to find a phase-shift when the material wasn't completely pulverized. The empty capsule was for the machine, so that it can subtract the melting points (or other disturbing things), that the aluminium capsules make from the sample of nanomaterial.)

On figure [10] are our test results from the DSC shown, the blue line was from the original run, while the orange line indicates the area from where we predict the melting started and ended. This area are used to find out the total amount of energy the melting or phase-shift required.

Table [3]: Data aligned from the top points in the two XRD figures.

XRD 2	x	y	z
2 θ	2,1228	4,2715	19,7113
d [Å]	41,98964454	21,12491043	3,954743202
Theoretical [Å]	Length 17.538 Å	Height 50.729 Å	Depth 4.2 Å

In the table above the data from both XRD figures, top-points are listed. This data will now be used to form a unit cell, by doing this we can find the density of our product. First, we find the volume of the unit cell, that is given by the x, y and z value, which gives us the result: 3.507 Å³, compared to our known value from the packing solution. This match with an around 300Å³ difference. This was a known factor, since our self-measured molecule had a lot of free space. We have now confirmed that our packing solution matches our unit cell. From here we can calculate the density of our unit cell, which is 1.042g/c<m³. To relate with the density of water, it makes sense, that our nanomaterial has a higher value. This can be explained by the Sulfate atoms contained in the molecule.

2.4 – TEM and Microscopy

On this part we will describe the following figures from the tests: TEM, and Optical Microscopy.

At the TEM test we needed to have cobber-grids, with our 1mg/mL solution dripped on.

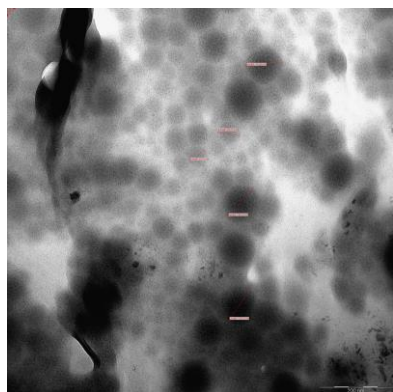


Figure [11]: TEM 1, test C

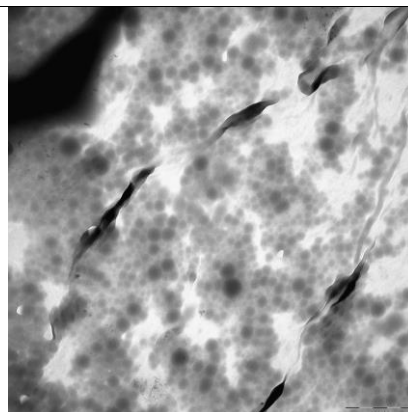


Figure [12]: TEM 2, test C

On figure [12] it is possible to see layers in the material which forms the film, these layers are important to notice since we are interested in the way that the material are build. There are further to very contrast folds where the material have contracted, which shows that the material are able to form different structures, and not just flat layers of film.



Figure [13]: Optical microscopy test showing an edge in the mid of our spin casting film. 10x zoom

These next figures, from the optical microscope test, shows that we have a consistent structure. Also that we have edged in the middle of the sample. This is because it holds two drops of material, instead of one.



Figure [14]: Optical microscopy test showing the mid of our spin casting film. 10x zoom

Figure [14] are almost completely white, this are because the film have some areas where it are uniform.



Figure [15]: Optical microscopy test showing the mid of our spin casting film. 20x zoom

Figure [15] got a lot of discolors dots, this are places on the film where there are small areas that are not completely covered with both layers of the film.



Figure [16]: Optical microscopy test showing these fish-like edges in the mid of our spin casting film. 10x zoom

Because of the two drops, these fish-like marks are formed at the edge in the middle of the sample.

2.5 – Thin Film

In this part the thin film is presented, referring to previous data and assumptions.

To find out, whether the material has formed itself to thin film, notice the figures showed earlier. At first, taking a close look at figure [11] from the TEM test, it is possible to see that the film is forming layers, which is showed by the different attitudes (that you can see). This is again possible to see in figure [13] from the micro-copy, because of the edges on the surface. The predicted thin film can be seen on figure [6]. Due to high differences in height measurements, see next section with AFM results, the packing solution is not a good enough solution.

2.6 – AFM and Structure of Thin Film

This section involves comments on the structure of the surface of the spin-casted nanomaterial; and a presentation of the AFM data.

The AFM results gave the measured structure of the surface, as shown on the figures below. The surface had some few tips, which were not too high. It was overall a flat surface, probably caused by having too little material on the spin casting sample with the 5mg/mL solution.

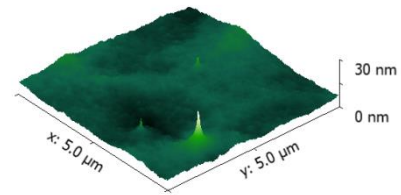


Figure [17]: AFM test in 3D showing the surface of the spin-casting film, with measured heights

These figures are showing the hights and deapths in 3D and 2D of the layered film.

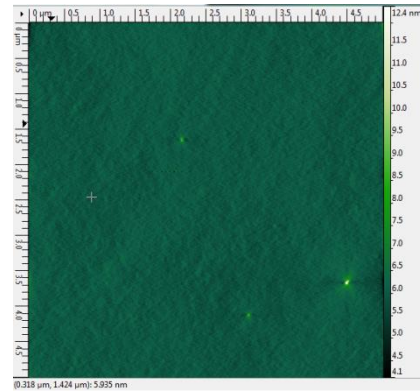


Figure [18]: AFM test in 2D showing the surface of our spin-casting film

On the figure underneath, the high peaks are impurities of the thin film, and the smaller peaks resemble the lamellar structure of the film. Basically it is showing the roughness of the surface structure. skal ind ved afm til sidst i afsnittet med "On the fuigure underneat are the high peaks.

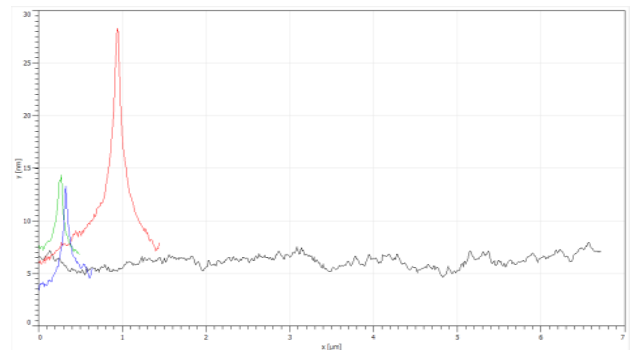


Figure [19]: AFM test in 2D showing the surface of our spin-casting film, with measured heights

The layer of the thin film is divided in levels, by different height distributions. The height difference of the two layers equals the height of the thin film, for the chosen area. The next picture is showing the height distribution for a chosen area on the thin film. Since the layer was very thin, it did not matter, where the thin film was examined with the Atomic Force Microscope.

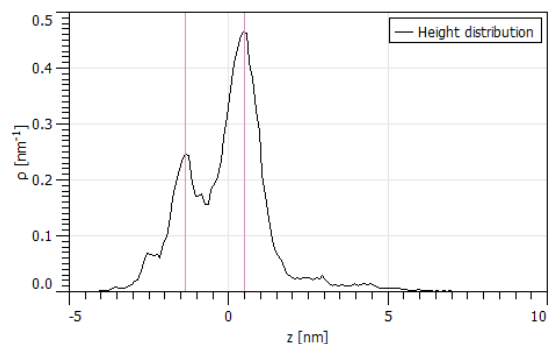


Figure [20]: Height distribution of the two levels of the thin film

The following table was made from the height distributions of multiple areas on the thin film.

Table [4]; AFM test showing the extracted data of the measured heights.

Layer 1(nm)	0.167	-3.25	-1.17	-1.36	-1.553
Layer 2(nm)	-1.265	-0.81	2.38	0.50	0.937
Height (nm)	1.432	2.44	3.45	1.86	2.490
Measurement	1	2	3	4	5
Average height(nm)	2.265				

These layers are not making a huge difference in height; thereby the surface structure can be determined to be fairly flat, caused by too little material. The height from the self-made package solution, 50.73Å, is way above the height extracted from AFM, 2.265nm (22.65Å), and does thereby not match. But compared to the height value of the unit cell from the XRD-results, 21.12Å, the values are much alike, with only 6.75% in difference.

2.7 – Optical Spectroscopy

In figure [22] it's to be seen, which colours were being absorbed by the 1mg/mL sample, when the light went straight on; at $\theta = 0$.

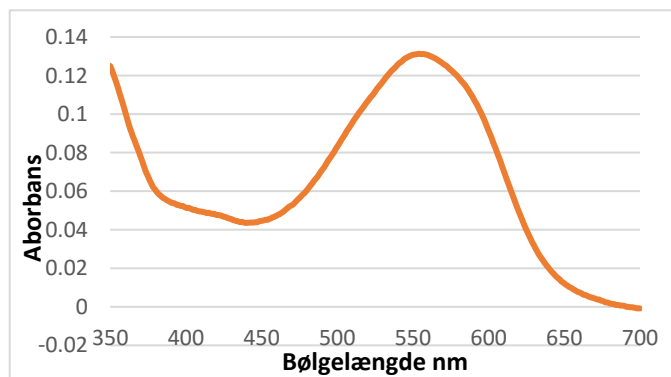


Figure [21]: Shows the Uv/vis test for the solution on 0,032 mg / mL

This test was used to compare with the glass-sample, where the approach of light, was set to different angles. This was done to investigate, how the thin-film was structured. But because of the glass plate sample was too little concentrated, the film was very thin; so the wavelengths was absorbed almost equally at the different angles. This is to be shown in the figure below.

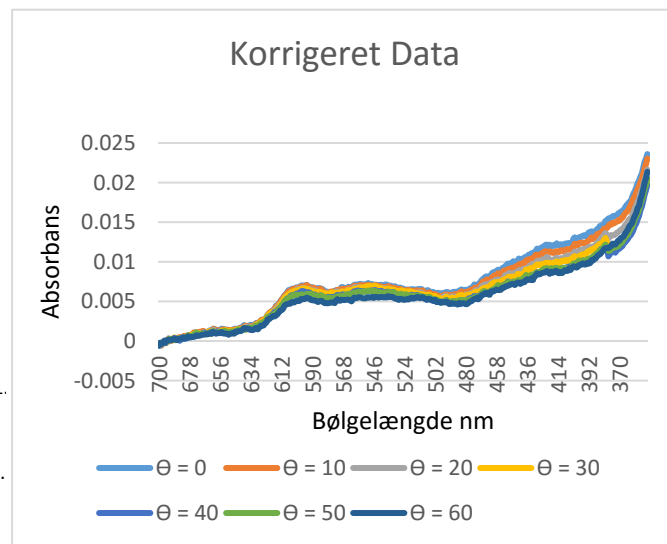


Figure [22]: Shows the data from Uv/vis with the glass plates 5mg/mL containing our film.

From this, what the structure looks like, cannot be concluded; related to angle between the dye and the glass plate.

3. Experimental; Procedure

Synthesis: The materials that were used for this synthesis were the surfactant, BC18 and the dye, Beryllon II(90%), and demineralised water.

First 1g(1.354*10⁻³mol) dye and 2.55g(6.006*10⁻³mol) surfactant was weighted and put in each of its own 500mL flask. Then 100mL of water was added to the dye and 255mL was added to the flask with surfactant. NB: The surfactant was added after the water, to prevent too much foam. Both solutions were being stirred - the surfactant solution was stirred under heat, due to faster dissolution. The surfactant solution was then titrated into the dye solution, while stirred. Then the whole solution was filtrated by use of sub-pressure, and the sub-pressure was created by running water. The powder/crystals were cleansed with demineralised water, and sat to dry, then put in a container.

Solutions: There were used two different solutions in the experiments; the first one was made with 100 mg / 100 ml and the second was made with 500 mg / 100 ml. The solutions were made very simply, by putting nanomaterial (100 mg), so that it matched the amount of dichloromethane.

EA: A small sample was taken from the nanomaterial (about 15mg) and sat up for Elementary Analysis. This is a procedure of determining the weight percentage of the atoms from the sample.

MS: Even less nanomaterial was taken and sat up for Mass Spectrometry. This test was made to examine whether the theoretical components is to be found in the sample.

XRD: The analysis was used to gather information about the crystalline size, by making an x-ray beam, at a specific angle, deflect or

diffract in different ways, depending on the crystal-structure of the nano-material. Here to get a better result, it was recommended to use pulverized powder instead of large pieces of the nanomaterial. Therefore to start with, the material that should be tested were pulverized and moved to a container, where it was put until use.

TEM: The concentration (1mg / 1ml) was dripped unto a copper grid. The copper grid was thereafter exposed to accelerated electrons. By doing that, it was possible to get a picture of the nanomaterial, this by a transmission electron microscopy.

Microscopy: The 5mg/mL spin casting sample was used for this investigation. First, the whole sample was looked through, to see if there were good observation spots. Then pictures were taken of the edges and different areas in the mid, to study variations in the structure.

Spin Casting: Two small glass plates were cleansed with methanol and acetone. The one glass plate was taped to a rotating plate (spin-casting machine). The machine was being turned on, started spinning, and one drop of the 100mg/100mL solution was dripped to the centre of the glass plate. The same goes, for the 500mg/100mL solution. Two drops was dripped at the 5mg/mL though.

AFM: The glass-plate with the 5mg/mL spin casting was used for the AFM-machine to analyse the structure of the surface of the film.

UV/VIS: 100 μ L of the 1mg/mL and 3mL dichloromethane was put together in a 1cmx1cm squared plastic-sample, which was used for the Uv/Vis test. This solvent was used for measurement of the absorbance to compare with. The 5mg/mL spincasting sample was taken, and was exposed to tests of absorbance at different angles to match the solvent, first measured.

DSC: To make the test, there were made two aluminium capsules; one with the nanomaterial and one with nothing, these two were put into a machine, which thereafter melted the sample at a setting, which was wanted. In the two tests a 10 C increase every minute up to 260 C and 270 C, was used.

4. Conclusion

The prior motive was to synthesize dye and surfactant, and create an ionic self-assembling film. It can be concluded that the theoretical values, match the results from EA and MS analyses. Though the height does not match the AFM or XRD data, the theoretical volume of the unit cell was close to the experimentally determined volume. The spin casting and the dissolved nanomaterial, tensioned over the cobber-grid, showed in the tests that the nanomaterial was able to form layered film. From Uv/Vis, the angle between dye and glass plate was not easy to determine because of the thin solution. But in the AFM-, TEM- and Optical Microscopy tests, our examined film, was thin and uniform all over. It was therefore possible to create an ionic self-assembling thin film with BC12 and Bell.

5. Acknowledgements

The authors thank Sørensen, Thomas Just; Stom, Freja Elisø; Carro, Miguel; Andersen, Cecillie Lindholm; Hassenkam, Tue; Santella, Marco. A special thanks to Sørensen, Thomas Just, for being a high class instructor throughout the course, by making it interesting and educational.

6. Notes and References

*University of Copenhagen; Chemical Institute, Nano-Science
Center University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø,
Denmark.; E-mail: EMAIL MANGLER*

- 1) Bond lengths and bond angles were known values, found in "Essential Organic Chemistry", by Paula Yurkanis Bruice, Pearson Education Limited 2016, third edition 1988. Chapter 1, pages 29-64. ISBN 13: 978-1-292-08903-4. 9-24-2015 17.00
- 2) Van der Wahl values found on website 9-24-2015 17.00
<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html>
- 3) Article describing the previous nano-students' work, found on website 10-07-2015
<https://absalon.itlearning.com/ContentArea/ContentArea.aspx?FolderID=3084069&LocationID=63035&LocationType=1>
- 4) Future ideas for nano-films, found on website 10-07-2015
http://aktuelnaturvidenskab.dk/fileadmin/Aktuel_Naturvidenskab/nr-4/AN4-2015bags.pdf

Production of nanomaterial through ionic self-assembly and spin casting

Aurora Grefsrund,* Aysha Mahmood, Maks Rasmussen and Oskar Schöbel

Received (in Copenhagen, Denmark) 7th October 2015, Accepted 3rd November 2015

Through application of X-ray scattering, differential scanning calorimetry, elementary analysis, light absorption- and mass spectrometry, various microscopy methods and a synthesized dye-surfactant complex has been examined to investigate structural and thermal properties. The goal was to examine thermal influence on the phase structure of the nanomaterial, and create a spin casted thin film lamellar structure. Thermal analysis showed that the material remained crystallized even after surfactant melting. Microscopy revealed traces of lamellar structure in the thin film samples.

Introduction

The recent years study^[1-2] of molecular structures and mesoscopic order have presented exciting new possibilities for the theoretical production of new materials with desired qualities. One method of producing larger amounts of nanomaterials is by reproducing nature through the process of ionic self-assembly (ISA). Experiments have proved that it is possible to create such materials with very specific molecular structures^[2], and that in solution and as solids this has been achieved using reproducible methods. It is desirable to be able to process the nanomaterials into ordered structures such as thin films so that their properties can be determined. Attempts have been made to achieve a predictable method of producing a thin film with lamellar order, but the process is still not completely understood. Our aim was to reproduce the works of M. Santella^[1] with slightly different materials, and to test the effect of temperature on our nanomaterial

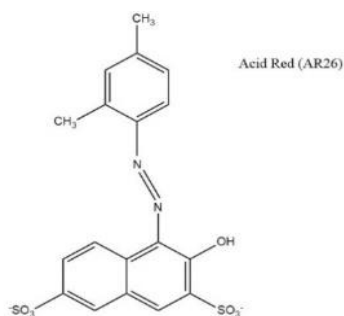


Figure 1. Acid red (AR26), the azo-dye used in the experiment. There are two negative charges localized at the sulphonic acid groups.

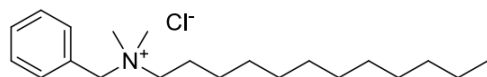


Figure 2. Benzyltrimethylammoniumchloride, or BC12, the surfactant used in the experiment. There is one positive charge found at the nitrogen.

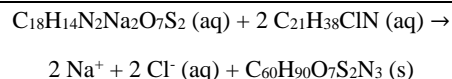
We expected to create a nanomaterial with high mesoscopic order and a clear lamellar structure through the process of ionic self-

assembly. The goal was to create a thin film using a mixture of BC12 surfactant and AR26 dye (commercially available products) in a dichloromethane solvent. The dye, having a negative charge, combined with the positive charge of the surfactant head (see figure 1 and 2), should, with the interaction between the two, in theory create an energetically favorable lamellar structure of densely packed molecules. This would happen by electrostatic interactions between the cationic surfactant head (+) and the polyanionic dye (-), causing ionic self-assembly

During the analyzing process, it was determined that we had achieved an ordered (possibly lamellar) thin film and a crystallization in the product that was not spin casted.

Method and Experiment

The nanomaterial was produced by dissolving 1 gram of Acid Red dye (AR26) and 1.42 gram of surfactant (BC12) in 100ml of demineralized water giving a ratio of two surfactants per one dye. These two solutions were then mixed together to create the combination of dye and surfactant.



To separate the new material from the water and charged ions, the solution was filtered. The process of suction filtering requires access of water to create pressure under the filter, which then separates the liquid from the combined compounds that lie above the filter. To clean the dye and surfactant complex, 30ml of demineralized water was poured into the suction filter. Some of the dried dye compound was dissolved in two different solutions, one with 100mg of dye and 100ml of DCM (1:1) and the other one with 100mg of dye and 20ml of DCM (5:1).

To make the nanomaterial lie in order and spread equally, the dye and surfactant solutions had to be spin casted. The two

Table 1. Elementary composition of material as calculated beforehand and when measured using Elementary Analysis.

	Dye (atoms)	Surfactant (atoms)	Weight calculated (%)	Weight from EA (%)	Deviation (%)
Carbon	18	21	69.06	69.01	0.05
Hydrogen	14	38	8.69	9.12	0.43
Nitrogen	2	1	5.37	5.33	0.04

solutions (1:1 and 5:1) were spin casted on to two separate sheets of glass substrates.

For the absorbance tests, 50 microliters of solution of 100mg dye and 100ml DCM (1:1) were dissolved with 3ml of DCM. This solution was poured into a cuvette and placed in the sample cell. In the reference cell there was placed a cuvette with only DCM. With thin films there was first placed a blank sample as reference data. Then the thin film of 1:1 solution was placed and examined several times by rotating the thin film in steps of 10 degrees (beginning with 0 degrees and ending with 60 degrees). For the DSC (Differential Scanning Calorimetre) tests, exactly 3.13mg of the dried dye was placed in a small standard aluminum capsule and closed using a stamp. An empty capsule was prepared in the same way to be used as a reference. Both capsules were placed in the DSC device.

The spin casted samples (of solution 1:1 and 5:1) were examined using an AFM microscope, to look at the surface of the thin film. An AC240 tip was used, set to tapping mode.

When looking at the spin casted samples using optical microscopy, both the solutions were examined.

Small circular copper grids were covered in a thin layer of solution by placing a small drop of 1:1 solution on the grids and storing them in an air tight container. These were used for the TEM.

Results and discussion

The nanomaterial was made using the dye AC26 and the surfactant BC12. AC26 has two negative charges and would be expected to make ionic bonds with two surfactants that have one positive charge each. Elemental analysis^[13] showed that our product's elementary composition was within a 0.5 +/- percentage of the expected theoretical values (see table 1), meaning that our two compounds reacted with each other as expected. Mass spectrometry^[15] analysis supported this conclusion.

Figure 3 shows absorbance as a function of wavelength. This data is obtained through absorption spectroscopy^[16] of the dye solution. The x-axis is wavelength lambda λ (nm), which shows the visible light spectrum from 300nm to 700nm^[10].

The y-axis is the absorbance A of light, which shows which part of the spectrum is absorbed and eliminated by the solution. The graph at 300nm is increasing progressively to approximately 525nm, which indicates that the solution has absorbed the light from 300nm till 525nm. Whether there is a low or high absorbance at a wavelength depends on the

Table 2. Factor K_f and angle α for wavelength λ 500nm, 550nm and 600nm.

Wavelength λ	$c(\lambda)$	$a(\lambda)$	$b(\lambda)$	Factor K_f	Angle α
500 nm	0.037444	-0.0514	0.09	0.27	58.78
550 nm	0.037058	-0.0496	0.06	0.20	63.32
600 nm	0.037199	-0.0474	0.05	0.10	71.32

material. This solution has the most absorbance at 525nm,

which is green light. The graph hereafter decreases exponentially to 0 absorbance at 600nm and continues at 0 absorbance. This indicates that the solution has eliminated the part of spectrum between 600nm and 700nm.

Figure 4 shows absorption of thin films as a function of wavelengths from 300nm to 700nm. It is the same thin film of dye that has been rotated 10 degrees after each spectroscopy examination (from 0 degrees to 60 degrees). Figure 3 and Figure 4 differ as to their highest absorbance within the visible light spectrum. The thin film has its peak absorbance at approximately 490nm, which is the spectrum of blue light. The different angles of the thin film shows that higher angles correspond to lower light absorbance in the material. As an example, at a wavelength of 500 nm, evidently higher absorbance is measured at an angle of 0 degrees, than at an angle of 60 degrees, at an identical wavelength. The difference between testing the solution and the thin film, is that the molecules in the solution flow in all directions and they are not ordered, while the molecules in the thin film have a thin layer of the dye which is more in order and has a more structural form. Therefore molecules in the thin film can be used to determine at which angle the dye molecules lie in the thin film, and with that make a conclusion regarding the unit cell structure.

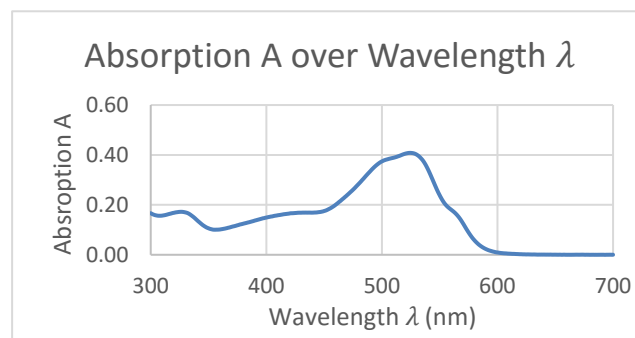


Figure 3. UV/VIS data, showing absorption over wavelength for the compound in solution. Absorbance is highest around a wavelength of 520 nm (green light).

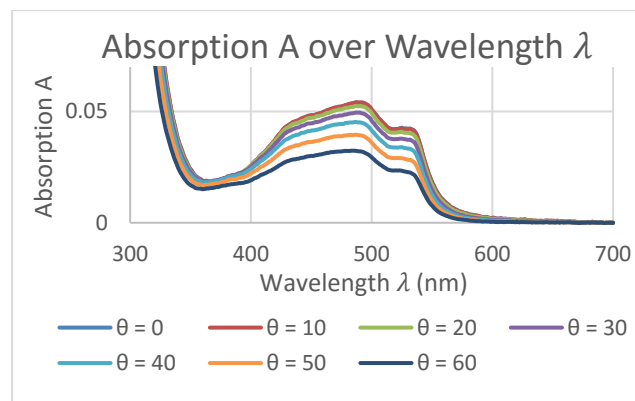


Figure 4. UV/VIS data, showing absorption for the different angles of the thin film. The readings can be used to determine the angle of the molecule on the surface of the glass substrate.

For that, an α angle has to be determined by the following formula

$$K_f = \frac{\frac{a+b}{b-c}}{2 + \frac{a+b}{b-c}}$$

$$\alpha = \arccos(\sqrt{K_f})$$

Molecules in the thin film have, at a wavelength of 500 nm, an α -angle of 58.78°. At a wavelength of 550, the α angle is 63.32° and at 600 nm the α angle is 71.32° (see table 2). Deviations for $a(\lambda)$ and $b(\lambda)$ values is approximately 0.01-0.08. From the results, it can be concluded that there are two transition dipole moments where the dye molecules lie orderly with the given angles at a specific wavelength; that can also explain the difference between solution and film spectra. Assuming crystalline supramolecular composition of the dianionic compound, structural constitution was studied through powder X-ray diffraction (XRD)[14]. Analysis of the resulting XRD scattering data (see Figure 5) confirms crystalline structure of the ayo-dye complex, as well as providing insight regarding the volumetric configuration of the unit cell[12]. By looking at lattice spacing in relation to peak diffraction intensities in Figure 5, spatial proportions of the corresponding unit cell, can be determined. These calculations are examined with regard to the proposed proportions of the dye and surfactant molecules, which were calculated using a Van der Wall's radius[11] based molecular model (see Figure 6). For the width of the model, the depth of a carbon atom as seen as a sphere with a shell with Van der Wall's radius, was chosen.

With acquisition of the voluminous outline of the unit cell through XRD, the feasible supramolecular arrangement of the unit cell can be estimated by comparing these numbers with the spatial properties of the calculated possible dye-surfactant configurations (see table 3). Experimentation with said data reveals a two-complex containing unit cell (see Figure 7). The proposed molecular arrangement in the unit cell, allows for a lamellar structure (see Figure 8). Several methods of microscopy were used to study the structure of the spin casted samples of the compound.

The atomic force microscopy (AFM)^[7-8] pictures gave a picture of the surface of the film, showing height variations. By looking closely at certain sections of the picture, and analyzing the pixel intensity, it was determined that a lamellar structure was present in the material. Two neighbor peaks were found to have a spacing distance of around 3.5 nm (see Table 4), which corresponds to one of the lengths found in XRD and also to the calculated length of our molecule. The pictures showed a surface that has a 60 nm variation in height for the 1:1 solution and a 4 nm variation for the 5:1 solution (See figure 9, 10 and 11). Which means, that the molecules of the higher concentration has more densely packed molecules. Transmission electron microscopy (TEM)^[9] was applied to examine the structural character of the dye-surfactant complex, revealing trace amounts of material arranged in filmic structures (See figure 12). However, upon investigation, both samples proved deficient for conclusive visual analysis. Optical microscopy was also used on the spin casted samples, and the data supported the existence of a thin film that could potentially have a lamellar structure (See figure 13 and 14).

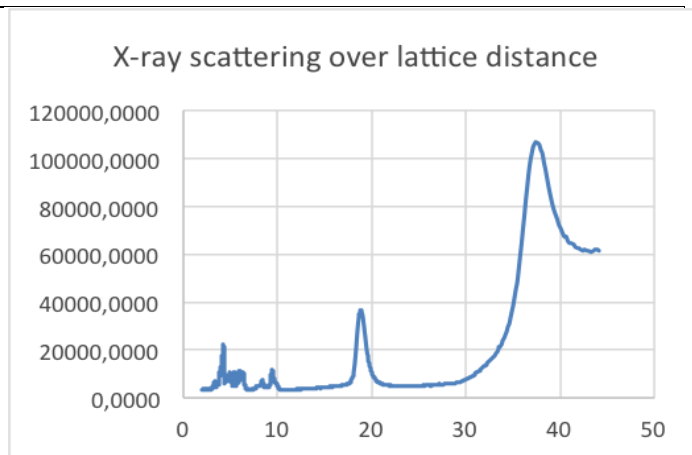


Figure 5. XRD data showing the peaks corresponding to the dimensions of the unit cell.

Table 3. Dimensions of a two complex containing unit cell as calculated using the VdW models compared to the XRD readings.

	Length	Height	Width
VdW model (Å)	20.82	34.84	3.4
XRD readings (Å)	18.86	37.43	4.26
Difference (Å)	-2.04	+2.59	+0.86

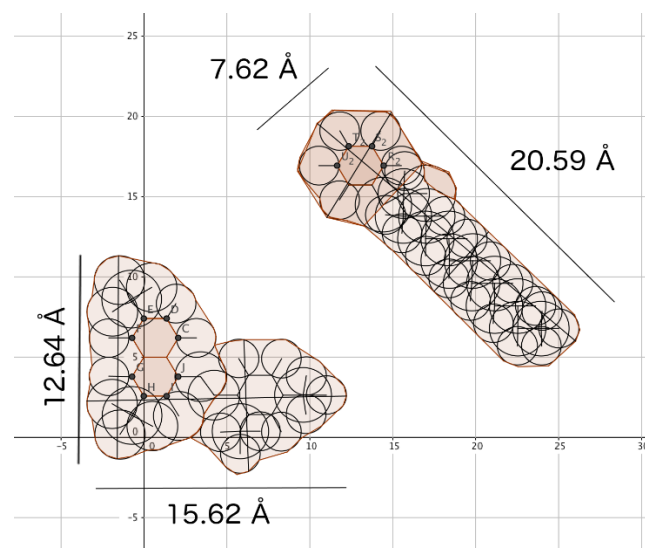


Figure 6. Models of the molecules that were used in the experiment created in Geogebra. The atoms are represented by circles with the corresponding Van der Wall's radius. The dimensions were then measured

A differential scanning calorimeter (DSC)^[4] test was conducted to examine the effect of temperature on the nanomaterial. The data (see table 5) derived from the plotting of heat flow over temperature (see figure 15) showed that the compound had a melting point of 189 degrees Celsius with the latent heat chemical bonds. The energy added during the melting process was 657.31 kJ/mole, which corresponds to the energy needed to break the two ionic bonds. There is a small dip around 55 degrees, which might have been a glass transformation state, but because it is very small this is not regarded

as probable. There is a small dip around 55 degrees, which might be the melting of the surfactant, as Benzyltrimethylammoniumchloride^[3] has a melting point of 60 degrees Celsius. It might also indicate the glass transformation state of the polymer, as there is observed no definite peak but an incline of the graph.

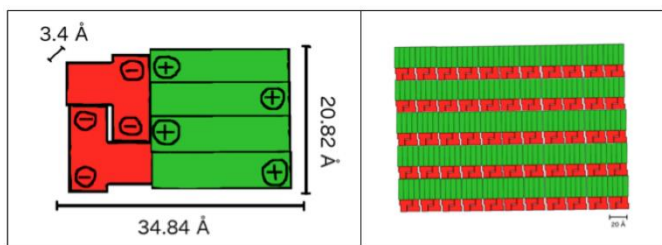


Figure 7 & 8. Proposed unit cell and packing model of the spin casted thin film. Each unit cell is composed of two dye-surfactant complexes. The complexes arrange themselves in a lamellar structure as seen in figure 8.

Table 4. AFM-peak spacing found using the 3-D analysis program Gwyddion.

X (nm)	Y (μm^{-1})	Width (nm)
-32.95	65.5	3.43
-17.14	56.1	15.87
-13.84	52.9	3.55

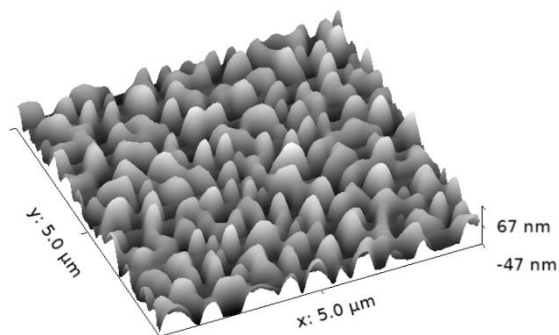


Figure 9. AFM picture showing height difference in the surface of the material, stretching from -47 nm to 67 nm. For the 1:1 solution.

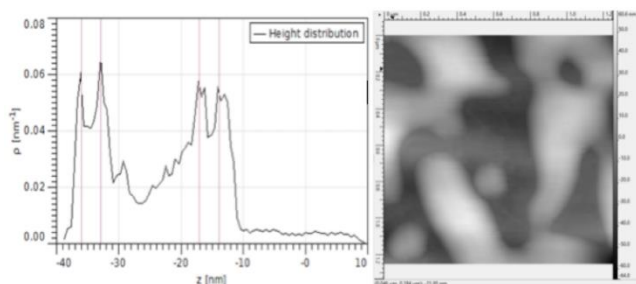


Figure 10 and 11. AFM pixel intensity showing two layers with the same height as our unit cell as supported by XRD readings. For the 5:1 solution

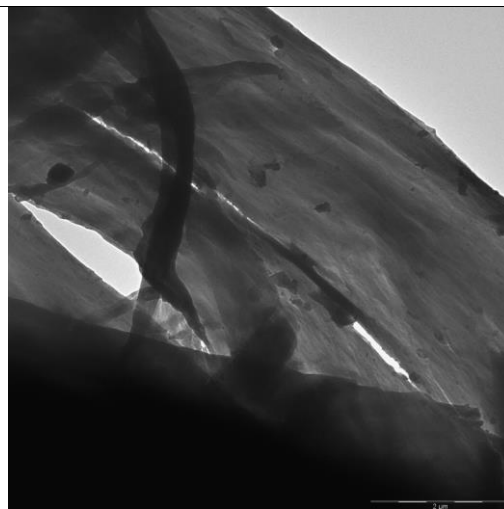


Figure 12. TEM picture showing filmic structure. There was not a lot of material on the copper grid, making it hard to see the material.

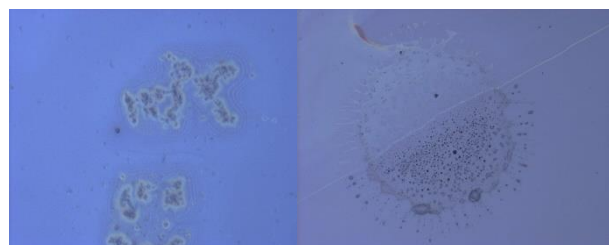


Figure 13 and 14. Pictures taken using optical microscopy with 50x and 10x magnification. We can see that the sample is contaminated, but has a flat structure.

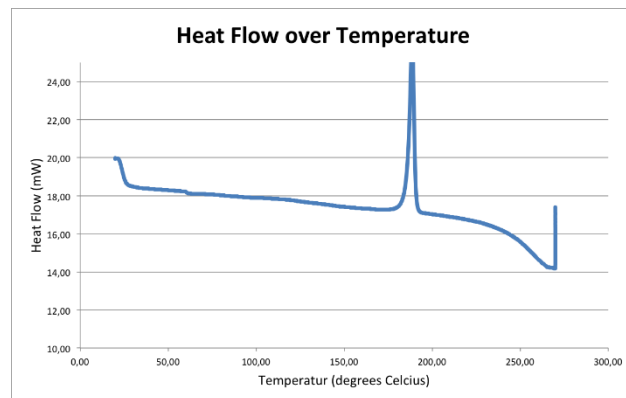


Table 5. Data derived from the Differential Scanning Calorimeter test.

Start peak (°C)	184
End peak (°C)	191
Area of peak (mW)	26.65
Time of melting (s)	78
Energy of melting (mJ)	2078.7
Weight (mg)	3.3
Latent heat of melting (J/g)	629.9

Figure 15. DSC readings showing the heat flow over time. There are two interesting deviations at 55 and 191 degrees, signifying a change in the compound.

Conclusions

The results of our experiment have shown that the ionic self-assembly between AR-26 and BC12 did indeed result in a successful synthesis and the desired thin film structure with lamellar order. A crystalline structure has been confirmed through XRD, with unit cell dimensions that corresponded to the calculated lengths of a proposed unit cell. Relating to temperature changes, we have revealed that the surfactants in the material can melt while retaining supramolecular interactions in the complex.

Acknowledgements

For Help and Support: Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andersen and Miguel Carro.

References

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: aurora.grejsrud@gmail.com

M. Santella, F. Amini, K. B. Andreasen, *ChemNanoMat*, 2015, **1**, 253-258

Y. Guan, M. Antonietti, C. FJ. Faul, *Langmuir*, 2002, **18**, 5939-5945
Santa Cruz Biotechnology Inc, 2007-10015, accessed 30 September 2015, <<http://www.scbt.com/datasheet-227342-benzyltrimethylammonium-chloride.html>>

Parkin Elmer Inc, 2013-2014, accessed 30. September 2015, <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf>

Cameron Tracy, Ravneet Singh, UC Davis, accessed 30. September 2015

<http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Thermodynamics/Calorimetry/Heat_Capacity>

Polymer Science Learning Center, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, 2005 <<http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>>

Parkin Elmer Inc, 2014, accessed 28. September 2015, <<https://www.youtube.com/watch?v=s6KqJS1GZNE>>

Ronnie Vang, Interdisciplinært Nanoscience center (iNANO) Aarhus Universit, 2006, accessed 7. October, 2015

Warwick, Department of Physics, 2010, accessed 28. September 2015,

<<https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/research/mpags/ex5/techniques/structural/tem/>>

Mette Friis, København Universitet, accessed 5. October 2015, <<http://fysikleksikon.nbi.ku.dk/s/spektre>>

Andrew Cooley, University of California, Davis, accessed 7. October 2015,

<http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General_Principles_of_Chemical_Bonding/Covalent_Bond_Distance,_Radius_and_van_der_Waals_Radius>

Minh Nguyen (UCD), Mandeep Singh (UCD)

<http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Phases_of_Matter/Solids/Unit_Cell>

Fakultät Für Chemie, Mikroanalytisches Laboratorium, Universität Wien, accessed 3. October 2015,

<https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn_eng.htm>

Science Education Resource Center, Carlton University, 2015, accessed 7. October 2015,

<http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html>

Scripps Center for Metabolomics and Mass Spectrometry, accessed 29. September 2015,

<https://masspec.scripps.edu/mshistory/whatisms_details.php#Basics>

Royal Society of Chemistry, 2009, accessed 7. October 2015, <[http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-](http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf)

[Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf](http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf)>

