



Московский технологический университет

САМООРГАНИЗАЦИЯ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ, МЕТОД ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

АСПИРАНТ

СТУПНИКОВ А.А.



Кафедра химии и технологии
высокомолекулярных соединений



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ"

План доклада

- Теоретическая часть, межфазная поверхность, свободная поверхностная энергия, уравнение Гиббса
- История возникновения метода
- Ориентация молекул на границе раздела вода-воздух
- Используемое в методе Ленгмюра оборудование
- Низкомолекулярные соединения на границе раздела вода-воздух, жидкие кристаллы
- Дополнительные области применения метода Ленгмюра



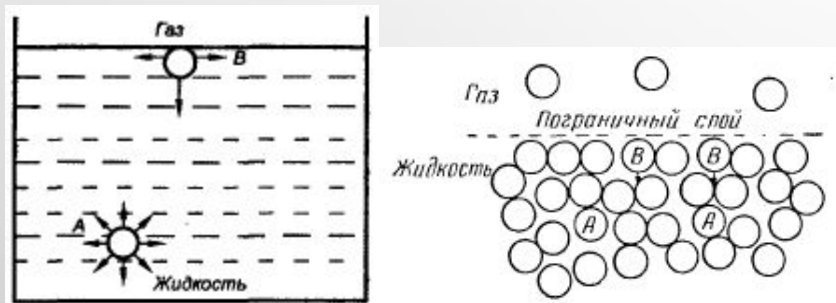
**Теоретическая часть, межфазная поверхность,
свободная поверхностная энергия, уравнение Гиббса**

Объекты исследования коллоидной химии

Поверхностные явления

Адсорбция на межфазной границе:

- твердое тело – газ
 - твердое тело – жидкость
 - жидкость – газ
- Смачивание



Дисперсные системы

- золи (аэро-, лио-, твердые),
- эмульсии (газовые, жидкие, твердые)
- суспензии
- пены
- коллоидные растворы

Молекулы вещества на границе раздела фаз (молекулы В) всегда испытывают неодинаковое влияние сил молекулярного взаимодействия, которые внутри каждой фазы (молекулы А) компенсируются.

Адсорбцией названо явление самопроизвольного концентрирования веществ в поверхностном слое многокомпонентной системы.

Пасынский А.Г. Коллоидная химия / А.Г. Пасынский; Под ред. акад. В.А. Каргина // М.: Высшая школа. – 1959. – 266 с.: ил.

Гельфман М. И. Коллоидная химия / Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. // 2-е изд., стер. – СПб.: Лань. – 2004. – 336 с.: ил.

Межфазные границы и поверхности

Типы границ раздела фаз выделяют в соответствии с тремя состояниями вещества (твердое, жидкое, газообразное). Термин «межфазная граница» принято относить к границе между двумя несмешивающимися фазами, термин «поверхность» указывает на то, что одна из фаз газообразная. Таким образом, существует пять различных межфазных границ:

- твердое тело – газ (поверхность)
- твердое тело – жидкость (межфазная граница)
- твердое тело – твердое тело (межфазная граница)
- жидкость – газ (поверхность)
- жидкость – жидкость (межфазная граница)

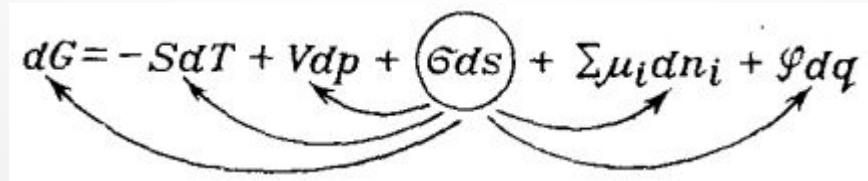
Необходимым общим условием стабильного существования поверхности раздела между двумя фазами является положительное значение свободной энергии образования поверхности раздела.

Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; Пер. с англ. И.Г. Абидор // М.: Мир. – 1979. – 568 с.: ил.

Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдманн; Пер. с англ. Г.П. Ямпольская // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 528 с.: ил.

Поверхностные явления

Для любой гетерогенной системы справедливо объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии. его можно записать в следующей форме. Приращение энергии Гиббса системы выражено через алгебраическую сумму приращений других видов энергии:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$


где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал компонента i ; n_i – число молей компонента i ; φ – электрический потенциал; q – количество электричества.

Стрелками указаны пять возможных процессов превращения поверхностной энергии: в энергию Гиббса; в теплоту; в химическую энергию; в механическую энергию; в электрическую энергию.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1988. – 464 с: ил.

Поверхностное натяжение

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i}$$

Поверхностное натяжение – частная производная от любого термодинамического потенциала (внутренней энергии U , энтальпии H , энергии Гельмгольца F) по площади межфазной поверхности s при постоянных соответствующих параметрах.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, т.к. условия $p, T = const$ легко осуществимы экспериментально.

$$\sigma = \partial G / \partial s = G_s + s(\partial G_s / \partial s)$$

Термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади поверхности для индивидуальных веществ ($\partial G_s / \partial s = 0$). Это значит, что поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса поверхности.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1988. – 464 с: ил.

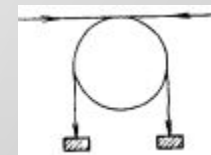
Физический смысл поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение на границе жидкости с газовой фазой равно *термодинамически обратимой, изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу* (работа, расходуемая на обратимый разрыв столбика жидкости с поперечным сечением в 1/2 единицы площади, так как при разрыве образуется новая поверхность, равная единице площади).

$$T = \text{const}, \sigma = -\frac{\delta A_{\text{обр}}}{dS_{1,2}}, [\sigma] = \text{Дж/м}^2 \text{ или } (\text{Н}\cdot\text{м})/\text{м}^2 = \text{Н/м}$$

Поверхностное натяжение связано с работой переноса молекул из объема тела на поверхность, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей.

Другая трактовка: поверхностные молекулы, стремятся уйти в глубь конденсированной фазы и сжимают поверхность. Поверхностное натяжение можно выразить силой, направленной тангенциально к поверхности и приходящейся на единицу длины ее периметра.

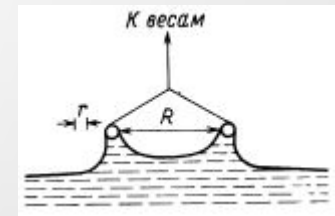
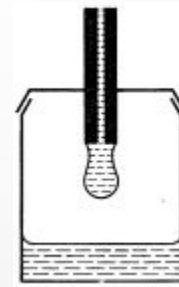
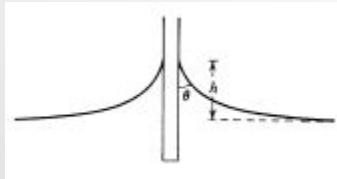


Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1988. – 464 с: ил.

Гельфман М. И. Коллоидная химия / Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. // 2-е изд., стер . – СПб.: Лань. – 2004 . – 336 с.: ил.

Измерение поверхностного натяжения

Измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей лежит в основе многих методов определения поверхностного натяжения тел. К группе методов, предназначенных для определения поверхностного натяжения жидкостей, относятся методы взвешивания (отрыва) капле, отрыва кольца, отрыва пластинки Вильгельми.



Все они предполагают разрыв жидкости по определенному сечению. При расчете σ используется соотношение

$$\Delta F = \sigma \ell$$

где ΔF — вес капли, или сила отрыва кольца, пластины от поверхности жидкости; ℓ — периметр поверхности разрыва.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. // 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия. — 1988. — 464 с: ил.

Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; Пер. с англ. И.Г. Абидор // М.: Мир. — 1979. — 568 с.: ил.

Адсорбция на поверхности растворов

Адсорбцией названо явление самопроизвольного концентрирования веществ в поверхностном слое многокомпонентной системы.

Для интерпретаций явлений адсорбции на границе раствор — газ весьма существенно установить связь между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ , концентрацией адсорбированного вещества в растворе c и поверхностным натяжением σ на границе раствор — газ.

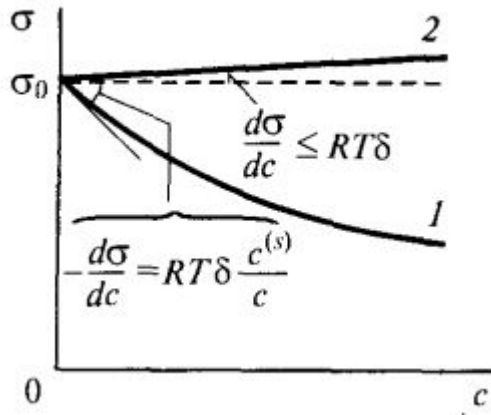
В разбавленном растворе при изменении концентрации растворенного вещества практически не изменяется концентрация растворителя, уравнение Гиббса для разбавленных растворов:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1988. – 464 с: ил.

Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / Воюцкий С.С. // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1975. – 512 с: ил.

Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества



$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

Экспериментальные исследования влияния различных веществ на поверхностное натяжение растворов показали, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя возможно как падение (1), так и повышение (2) поверхностного натяжения с ростом концентрации растворов.

Влияние природы вещества на адсорбцию отражает производная поверхностного натяжения по концентрации $d\sigma/dc$, определяющая знак гиббсовской адсорбции.

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ($d\sigma/dc < 0$), называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Если $d\sigma/dc > 0$, то вещества поверхностно-инактивные.

В качестве меры поверхностной активности используется величина G , равная предельному значению производной при $c \rightarrow 0$, чтобы исключить влияние концентрации и придать этой величине вид характеристической постоянной

Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина // 3-е изд. перераб. и доп. — М.: Высш. шк. — 2004. — 445 с.: ил.

The background of the slide is a light gray gradient. It is decorated with several realistic water droplets of various sizes, scattered primarily in the top-left and bottom-right corners. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance.

История возникновения метода

История изучения поверхностных пленок

Древняя Греция
50г. до н.э. – 120г. н.э.



Плутарх



Плиний Старший

Успокаивающее действие
масла на бурное море

1774г.



Бенджамин Франклин

Одной чайной ложки
масла достаточно, чтобы
успокоить пруд площадью
 $\sim 0,2$ га.

1889г.

Агнес Луиза Поккельс

Обнаружила возможность
регулирования площади пленки с
помощью подвижного барьера.
Показала, что поверхностное
натяжение пленки изменяется до тех
пор, пока удельная поверхность
пленки не уменьшится до
 $\sim 20 \text{ \AA}^2$ /молекула (точка Поккельс -
молекулы пленки касаются друг
друга)

1890г.



Лорд Рэлей

Установил, что хаотическое движение кусочков камфоры на поверхности воды прекращается, если на поверхность воды нанести олеиновую кислоту в количестве, достаточном для образования пленки толщиной около 16 \AA . Исходя из этого:

- оценил максимальный размер молекулы олеиновой кислоты и ее молекулярный вес;
- установил порядок величины числа Авогадро.

Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; Пер. с англ. И.Г. Абидор //

М.: Мир. – 1979. – 568 в.: ил.



Figure 1. Agnes Pockels (1862–1935). Although lacking a formal university education, Pockels was supplied with scientific papers by her brother Fritz and was helped in publishing her own by Lord Rayleigh. In 1932, on her 70th birthday, she became the first woman to receive an honorary doctorate from the Technical University of Braunschweig. (Image courtesy of the Technical University of Braunschweig.)



Figure 4. Katharine Blodgett (1898–1979), photographed in 1938, demonstrates an early version of the Langmuir–Blodgett trough. Turning a hand pulley repeatedly dips the glass slide into a solution of fatty acids on the surface of a water bath. The dips coat the glass with successive monolayers. (Image from the Smithsonian Institution Archives.)

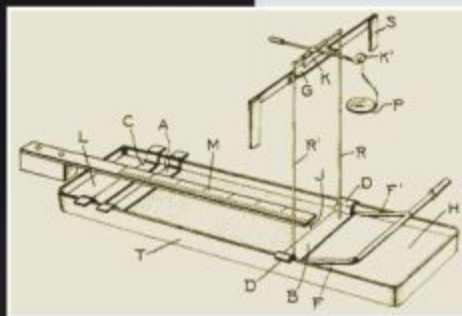
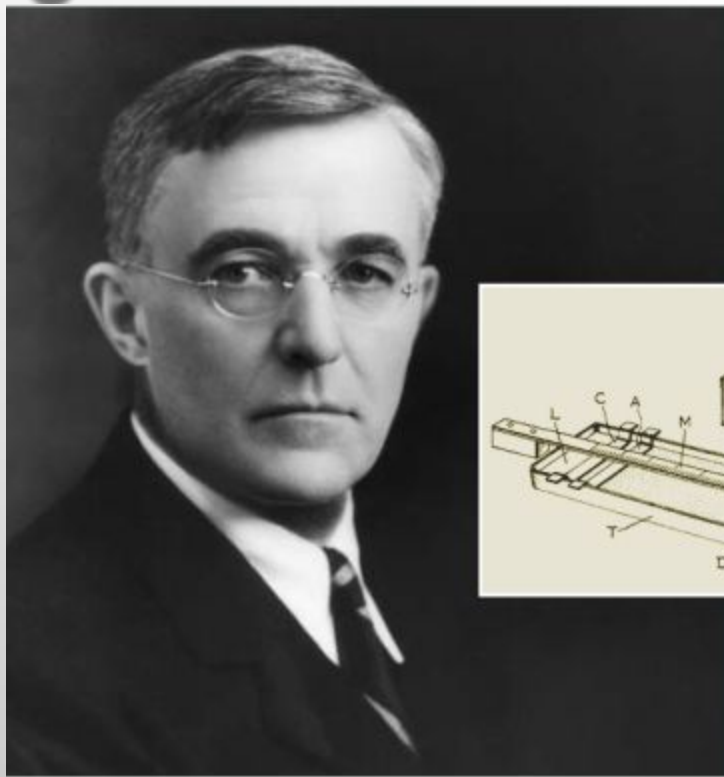


Figure 3. Irving Langmuir (1881–1957) in 1932. The first industrial chemist to become a Nobel laureate, Langmuir focused his early work on light bulbs—specifically, hydrogen dissociation on tungsten filaments. He also measured the surface tensions and surface pressures of numerous organic oils on water and in 1917 formulated a general theory of adsorbed films.⁵ Using an updated version of a Pockels trough, shown in the inset and adapted from that seminal paper, he measured the pressure on a paraffin-

dipped strip of paper B floating in an enamel tray filled with water. In the experiment, oil is added between strips A and B. As A is moved toward B, the oil film exerts a force on B, which tips a balance beam K having a counterweight on one side and a hanging pan P on the other.

История изучения поверхностных пленок

1917г.

Ирвинг Ленгмюр разработал новый экспериментальный метод изучения мономолекулярных пленок.

В предложенном им приборе с одной стороны пленки находится неподвижный барьер, а с другой стороны — плавающий барьер, соединенный с весами. Таким образом можно определять силу, действующую на этот барьер и найти давление в пленке. Барьеры изготавливаются из бумаги, покрытой парафином, защищающим ее от смачивания водой. Ленгмюр показал, что для пальмитиновой, стеариновой и церотиновой кислот предельная площадь в точке Поккельс одинакова, изменение длины углеводородной цепи от 16 до 26 атомов не влияет на предельную площадь, следовательно, молекулы ориентированы вертикально.

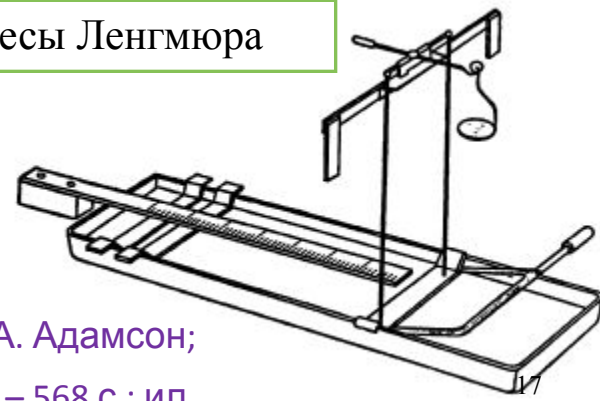
Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон;


Пер. с англ. И.Г. Абидор // М.: Мир. – 1979. – 568 с.: ил.



Ирвинг Ленгмюр, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1945

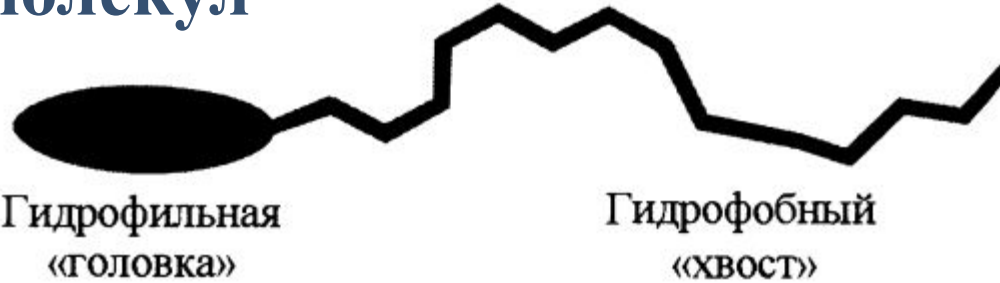
Пленочные весы Ленгмюра



The background features a light gray gradient with several realistic water droplets of various sizes scattered in the corners. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance. The text is centered in the middle of the page.

Ориентация амфифильных молекул на границе раздела вода-воздух

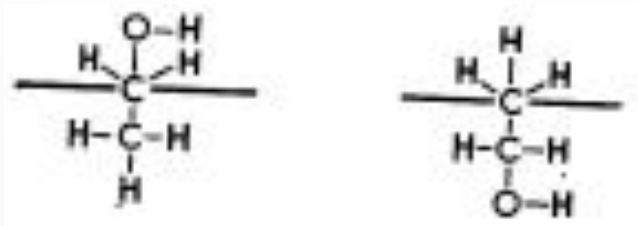
Амфифильные свойства молекул



Термин «амфифил» часто используется как синоним поверхностно-активного вещества (ПАВ). Этот термин происходит от греческого слова *amphi*, означающего «оба». Его использование связано с тем, что молекулы всех ПАВ состоят по крайней мере из двух частей, одна из которых растворима в жидкости (лиофильная часть), а вторая — нерастворима (лиофобная часть). Если жидкость — вода, говорят о гидрофильных и гидрофобных частях молекулы соответственно. Гидрофильную часть обычно называют полярной группой или «головкой», а гидрофобную часть — радикалом или «хвостом».

Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдманн; Пер. с англ. Г.П. Ямпольская // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 528 с.: ил.

Ориентация молекул в поверхностном слое



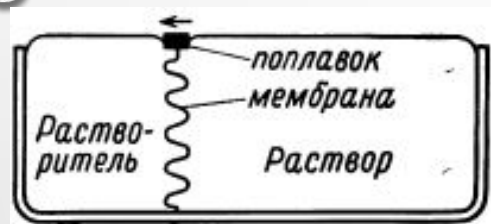
По принципу независимого поверхностного действия (принцип Ленгмюра), поверхностная свободная энергия молекулы аддитивно складывается из локальной свободной поверхностной энергии ее частей.

Рассмотрим применение этого принципа для выяснения возможной ориентации молекул этанола на поверхности. В первом случае поверхность покрыта гидроксильными группами, поверхностная энергия которых, найденная экстраполяцией данных для воды, должна составлять примерно 190 эрг/см^{-1} . Во втором случае поверхностная энергия должна быть примерно равна поверхностной энергии углеводородов, т.е. порядка 50 эрг/см^{-1} . Основная ориентации молекулы спирта должна соответствовать более энергетически выгодному расположению. Этот вывод подтверждается тем, что фактическое поверхностное натяжение этанола равно 22 эрг/см^{-1} и не очень отличается от поверхностного натяжения углеводородов.

The slide features a light gray background with several realistic water droplets of various sizes scattered in the corners. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance. The largest droplets are in the top-left and bottom-right corners, while smaller ones are scattered throughout.

Используемое в методе Ленгмюра оборудование

Определение поверхностного давления



кювета ПЛАВМ (Поккельс — Лэнгмюр — Адам — Вильсон — Мак-Бэн).

Для нерастворимых и нелетучих ПАВ можно непосредственно задать адсорбцию, помещая известное количество вещества на известную площадь. Если кювету ПЛАВМ разделить резиновой мембраной на два отделения и одно из них заполнить растворителем, а другое — раствором, то на поплавок, прикрепленный к верхнему концу мембраны, будет действовать некоторая вполне измеримая сила. Тонкая резиновая гофрированная мембрана, практически не оказывающая сопротивления при смещении, легко выгибается и полностью выравнивает гидростатическое давление между двумя отделениями. Таким образом, сила, действующая на поплавок, обусловлена исключительно поверхностным натяжением растворов и появляется в результате того, что смещение поплавка в направлении поверхности с более высоким поверхностным натяжением приводит к понижению общей свободной поверхностной энергии системы.

Модельные концепции поверхностного давления

Хотя поверхностное давление возникает как разность двух поверхностных натяжений чистого растворителя σ_0 и растворителя с нанесенной пленкой σ ,

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$

но физически оно проявляется как сила, действующая на единицу длины барьера, разделяющего две поверхности.

Существует две концепции поверхностного давления.

Согласно первой из них, молекулы адсорбционной пленки обладают двумерной поступательной энергией, и давление в пленке рассматривается как результат бомбардировки барьера молекулами (как давление газа).

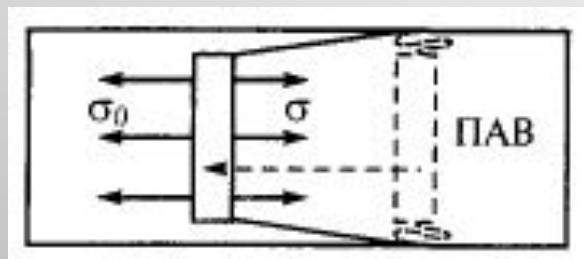
Согласно другой концепции, барьер рассматривается как полупроницаемая мембрана, через которую может проходить вода, но не проходят молекулы пленки. Тогда поверхностный слой может рассматриваться как относительно концентрированный раствор с осмотическим давлением, приложенным к мембране.

Эти концепции применимы только к монослоям нерастворимых веществ.

Методы измерения поверхностного давления

Метод Ленгмюра

Поверхностное давление имеет размерность мН/м и может быть измерено непосредственно по методу Ленгмюра (по изменению положения подвижного барьера), который позволяет изучать зависимость поверхностного натяжения от величины адсорбции молекул нерастворимого ПАВ.



Метод Вильгельми

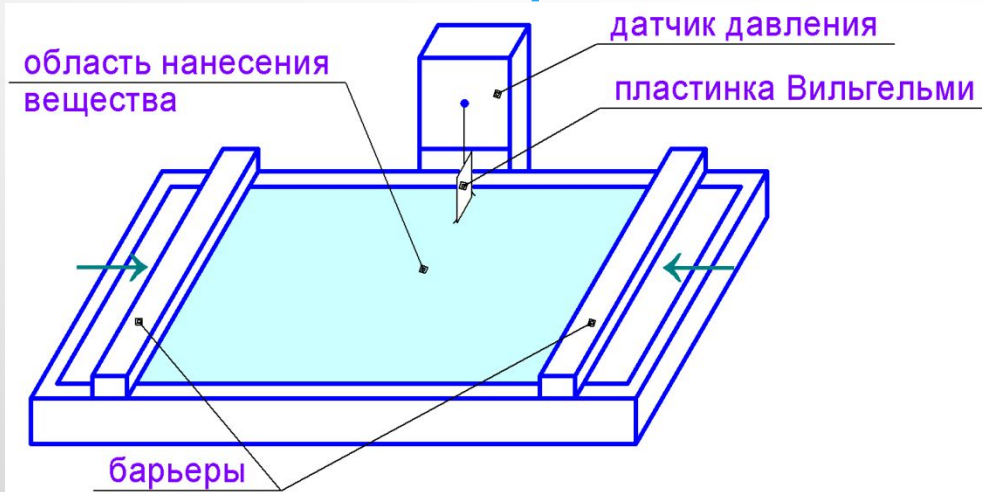
Лучше всего применять методику с частично погруженной пластинкой с периметром смачивания r и определять изменение веса $\Delta\omega$ при постоянном положении пластинки по формуле $\pi = \Delta\omega / r$.

Пластинки изготовляют из тонкого стекла, платины или фильтровальной бумаги.

Этот метод имеет два недостатка: любой температурный дрейф или случайные примеси приводят к изменениям поверхностного давления; ПАВ может адсорбироваться на пластинке и изменить краевой угол смачивания

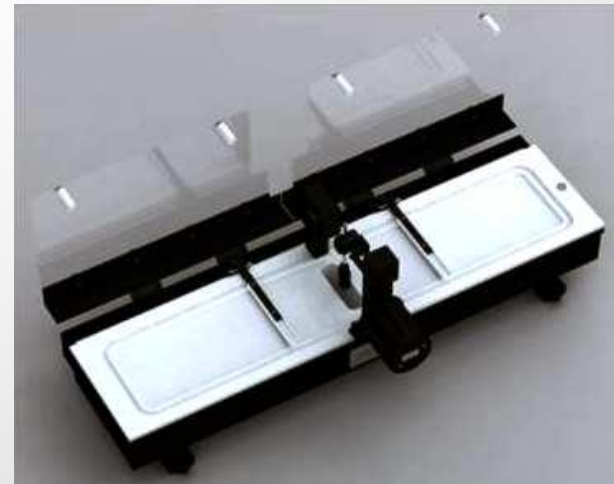
ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ

Схема пленочных весов Ленгмюра



Раствор исследуемого вещества наносится между подвижными барьерами, растворитель испаряется, монослой вещества сжимается с постоянной скоростью

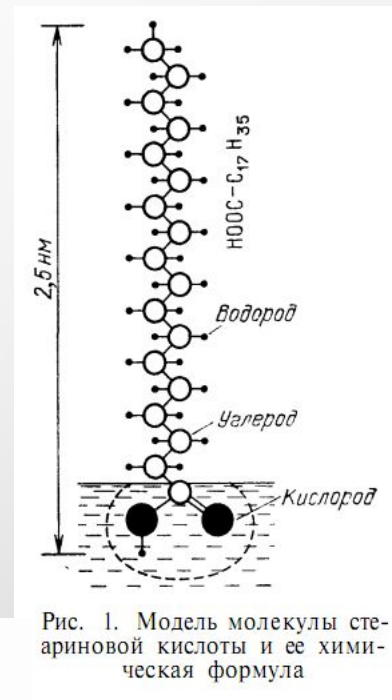
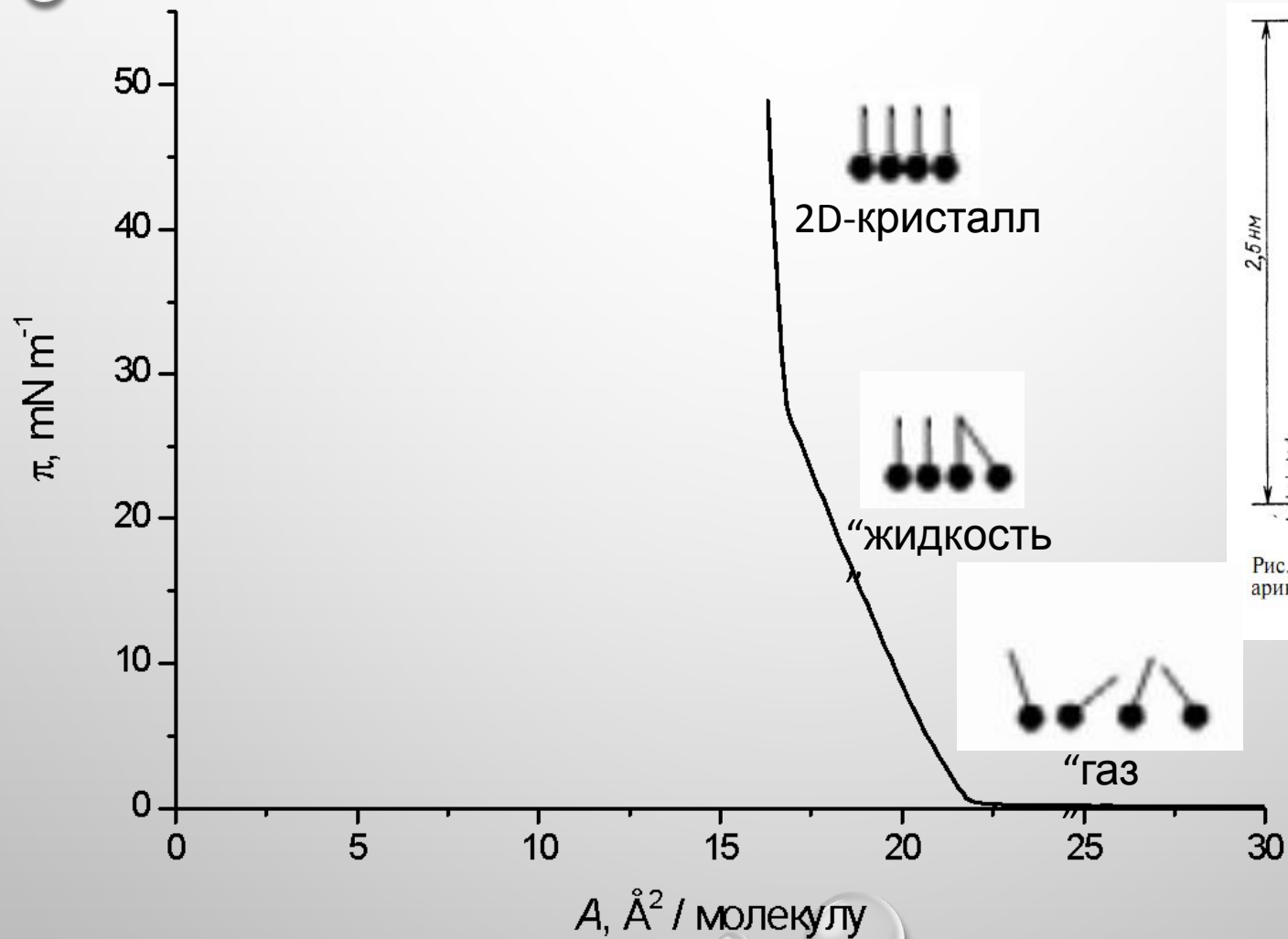
Весы Ленгмюра NIMA Model 612D, Model 712BAM



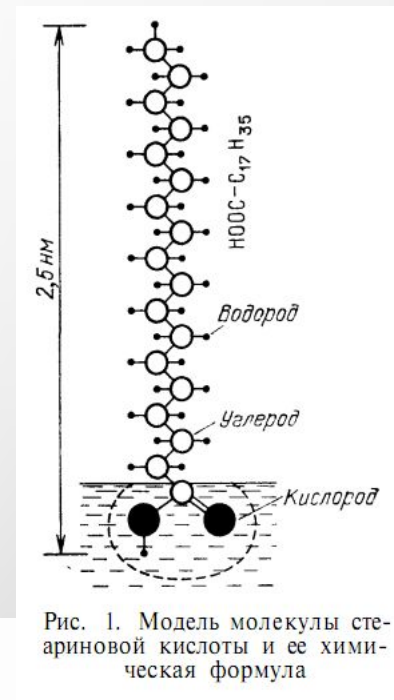
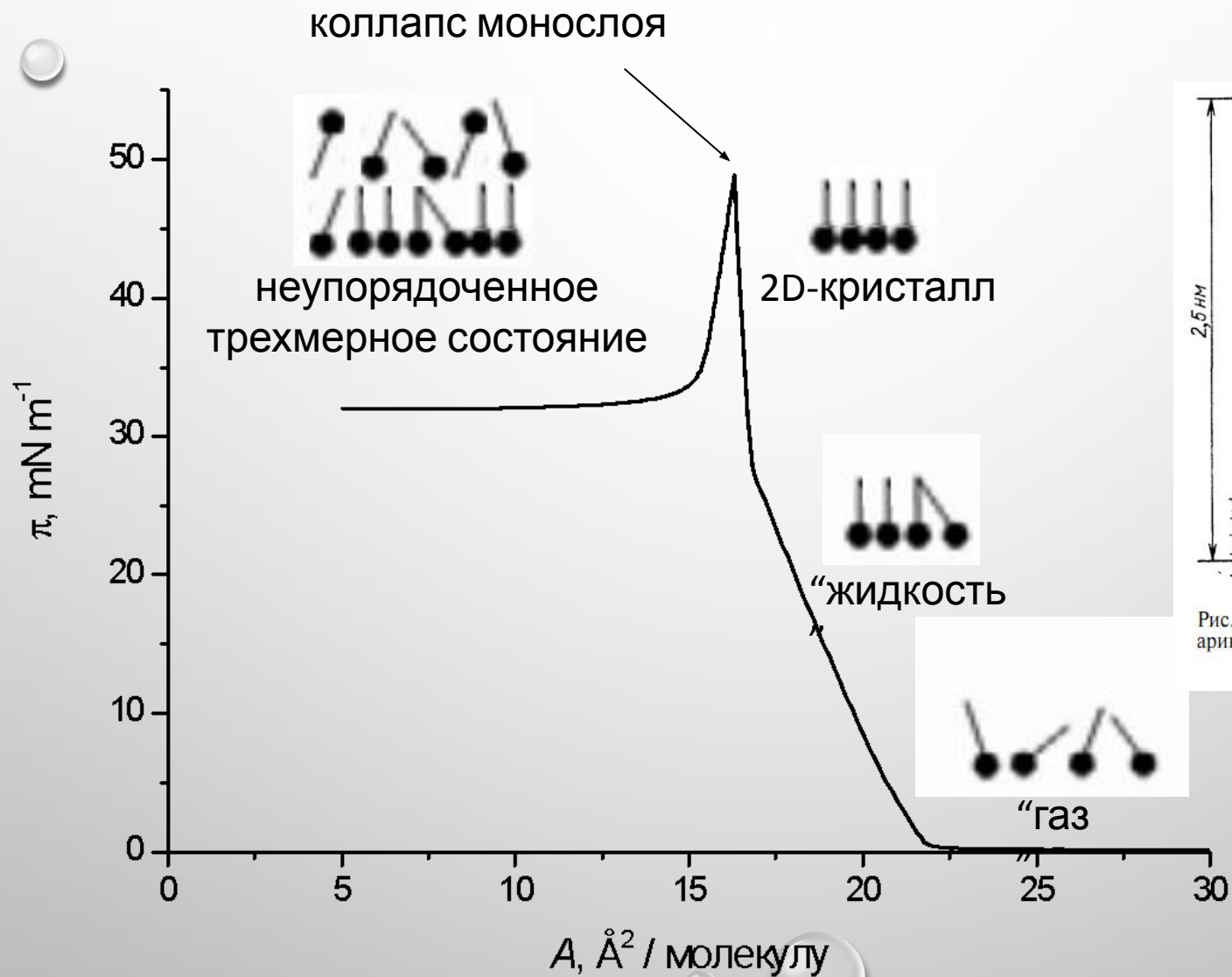
Субфаза: вода, очищенная и деминерализованная на Аквилон-Д (Россия)

Пластинки Вильгельми из фильтровальной бумаги

π -A изотерма стеариновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$



π -A изотерма стеариновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$



π -A изотерма стеариновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

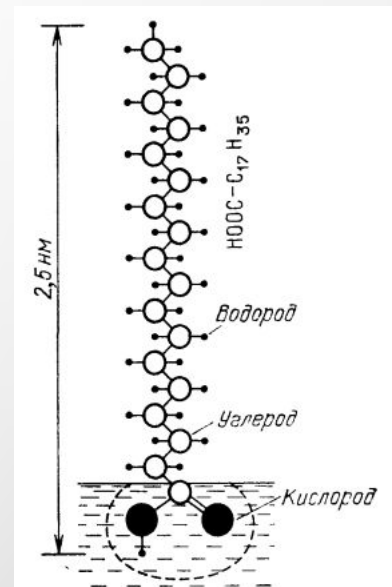
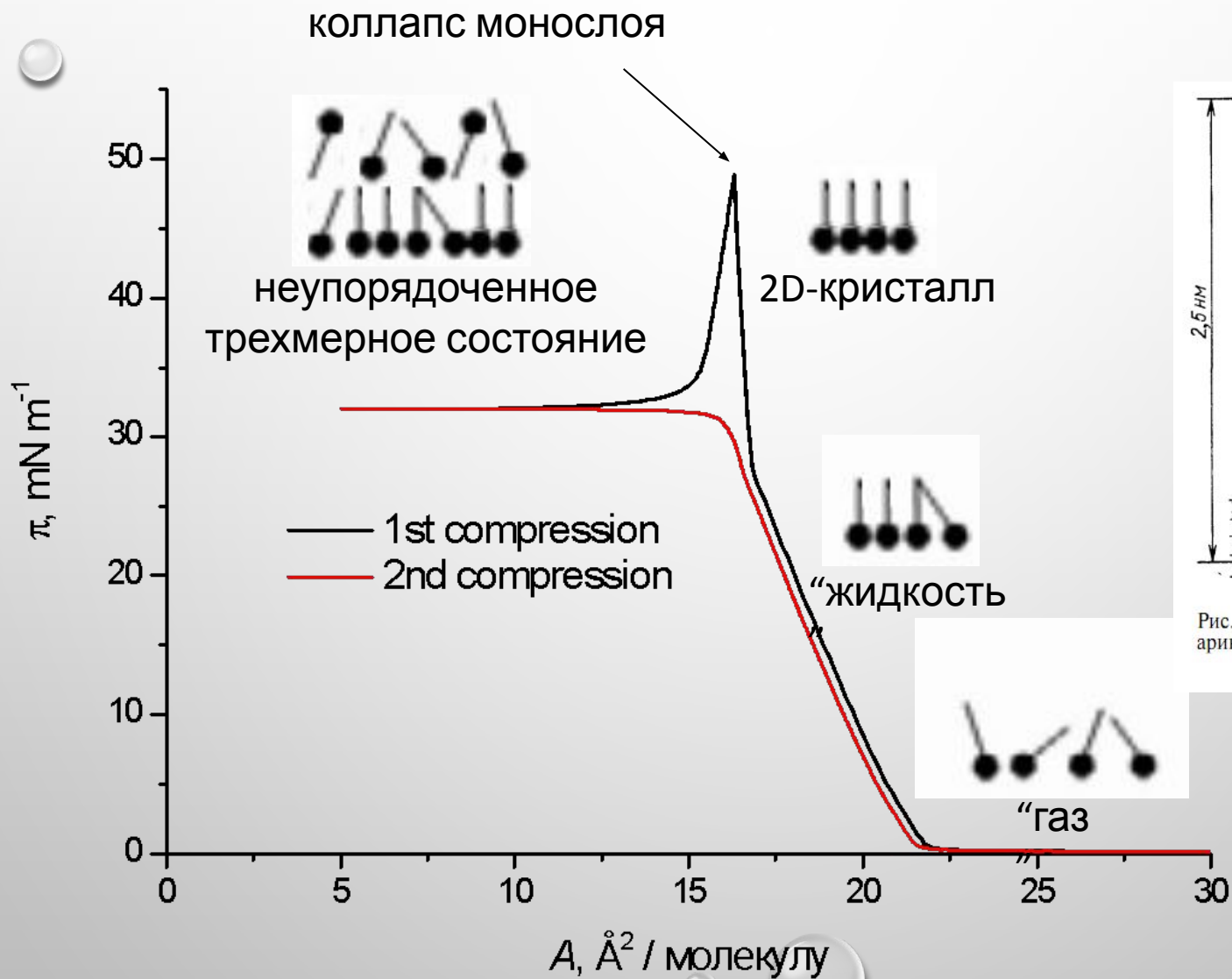
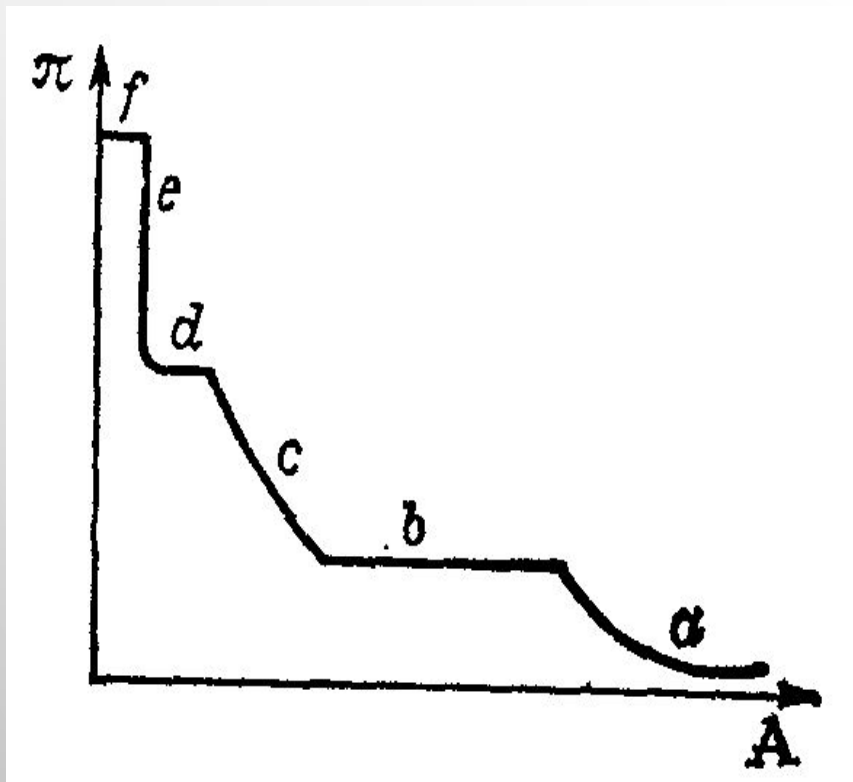


Рис. 1. Модель молекулы стеариновой кислоты и ее химическая формула

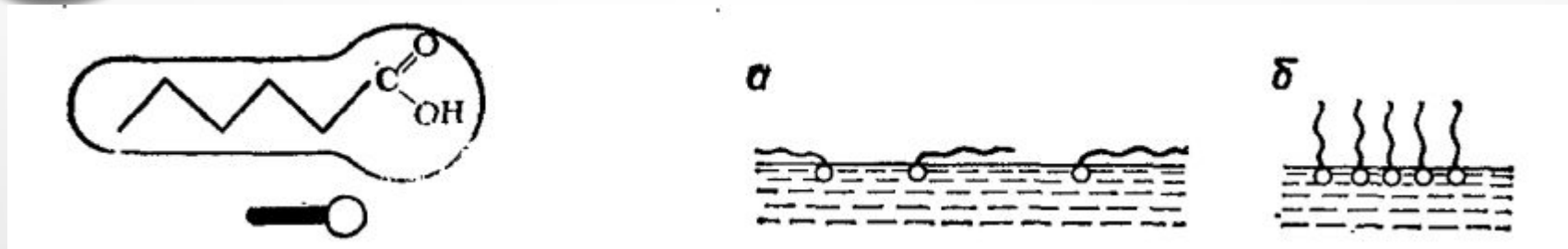
ТИПЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК



По характеру участков изотермы можно выделить:

- газообразное (a);
- газообразно-растянутое (b), фазовый переход между газообразным и жидким состояниями;
- жидко-растянутое (c);
- жидко-конденсированное (d), фазовый переход между жидким и конденсированным состояниями;
- конденсированное (e);
- разрушение (коллапс) пленки (f), переход в 3D фазу (капли для жидкой пленки, многослойные образования для твердой).

Образование мономолекулярного слоя



При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (воде), втягивается в воду, в то время, как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу (воздух). Происходящее при этом уменьшение свободной поверхностной энергии ограничивает размеры поверхностного слоя толщиной в одну молекулу. Образуется так называемый мономолекулярный слой. При малых концентрациях в области, далекой от насыщения, углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «плавают» на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду (а); такое положение возможно из-за гибкости углеводородной цепи. С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются и в пределе приобретают вертикальное положение (б). В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями.

Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов // 2-е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия. – 1984. – 368 с.: ил..

Важность подбора растворителя

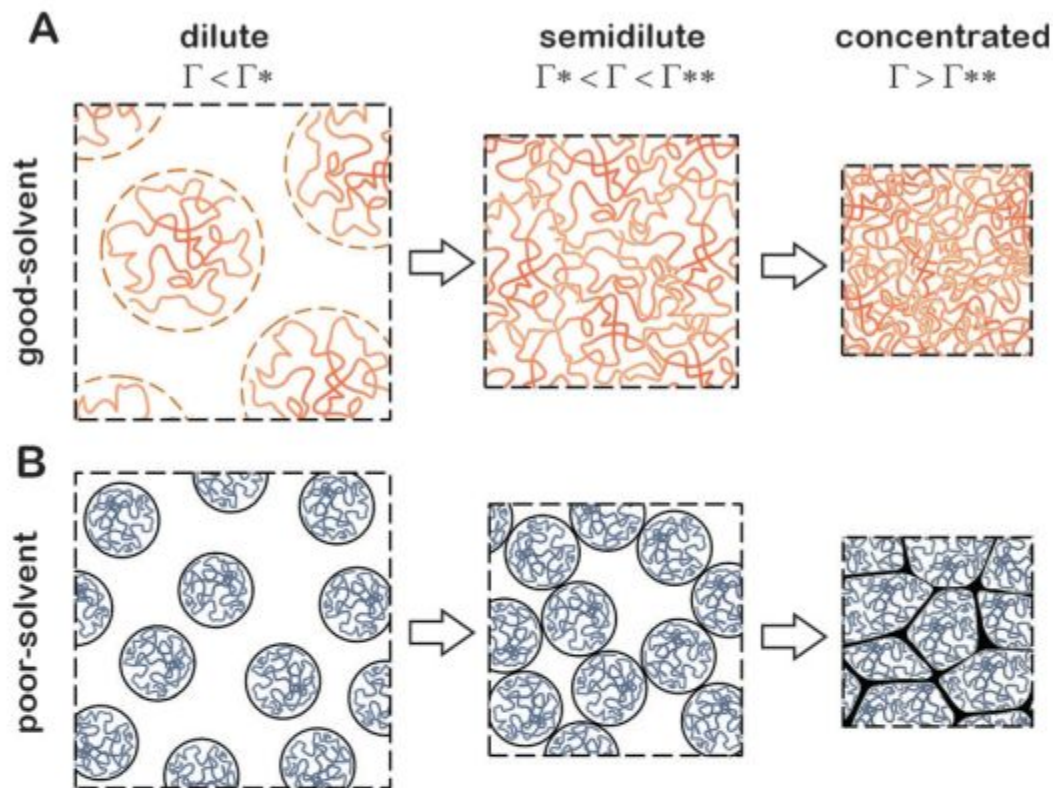
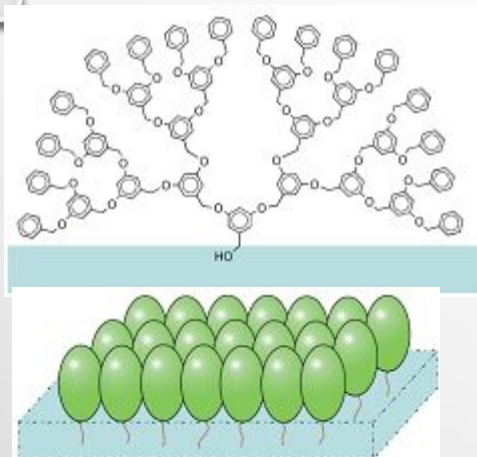
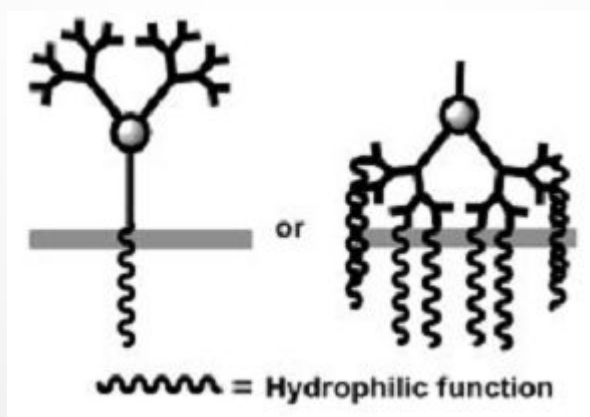


Fig. 1 Schematic representation of the polymer chains under good solvent (A) and poor solvent (B) conditions. From left to right: dilute, semi-dilute and concentrated regimes found for different surface concentrations defined as $\Gamma = m/A$, m being the mass deposited at the surface and A the available area. (A) Under good solvent conditions, the polymer chains are swollen and can interpenetrate above the overlapping concentration, Γ^* . (B) Under poor solvent conditions, the polymer chains take a condensed conformation and occupy a smaller area. In this case, Γ^* is rather a percolation point where all chains come into mutual contact.

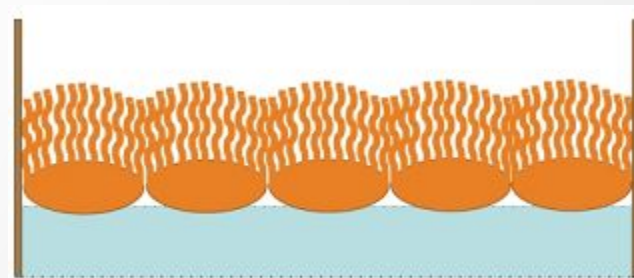
Ориентация амфифильных макромолекул сложной архитектуры на поверхности воды



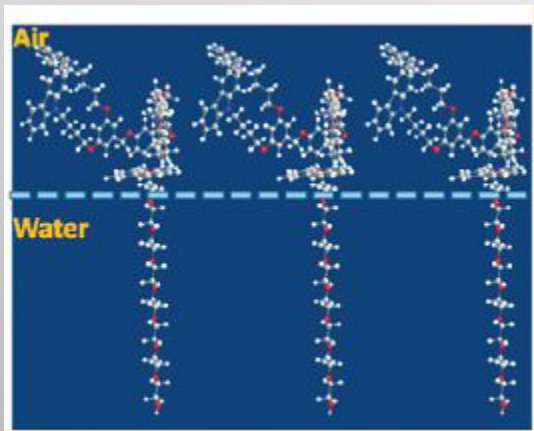
D.C.Tully, J.M.J.Fréchet // *Chem. Commun.* **2001**. P.1229-1239



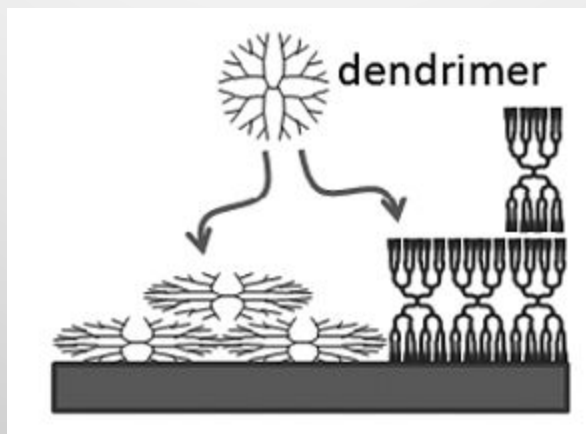
B.Delavaux-Nicot, A.M.Caminade // **2011**. J.Wiley Ltd.



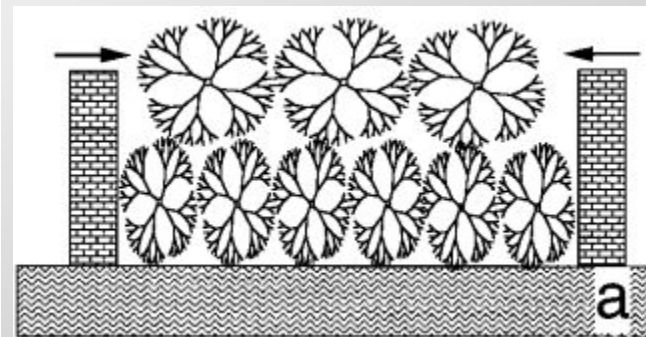
D.C.Tully, J.M.J.Fréchet // *Chem. Commun.* **2001**. P.1229-1239



M.J.Felipe et al. // *Langmuir*. **2011**. V.27. P.9327-9336

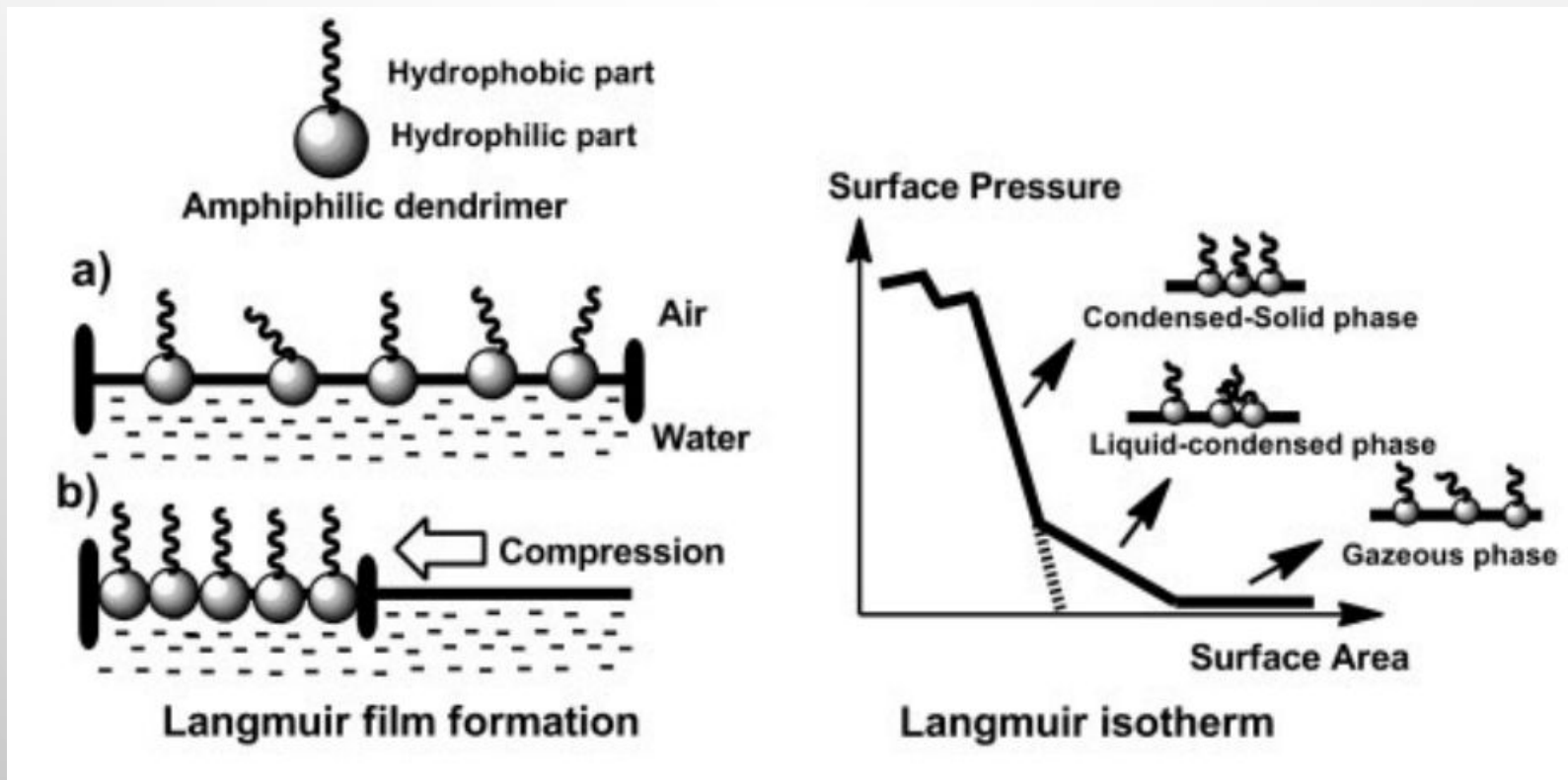


M.Ujihara, T.Imae // *Polym. Int.* **2010**. V.59. P.137-144



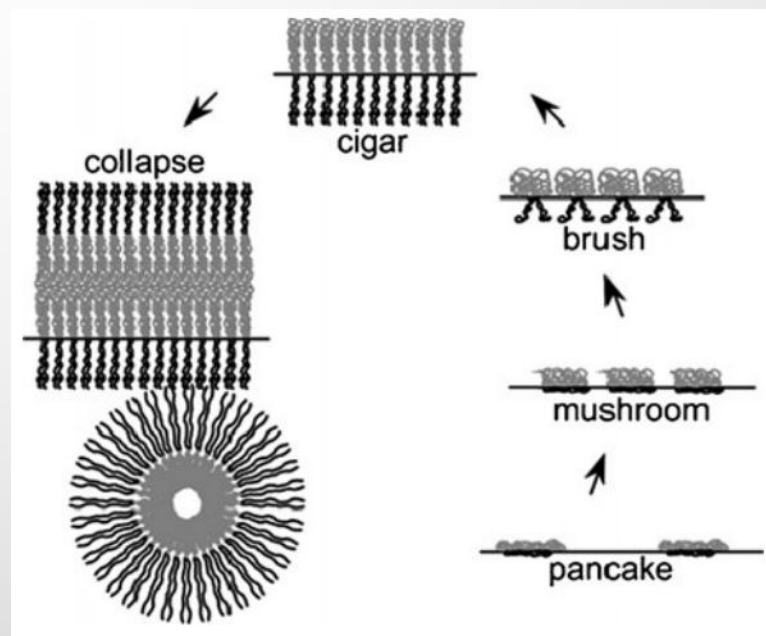
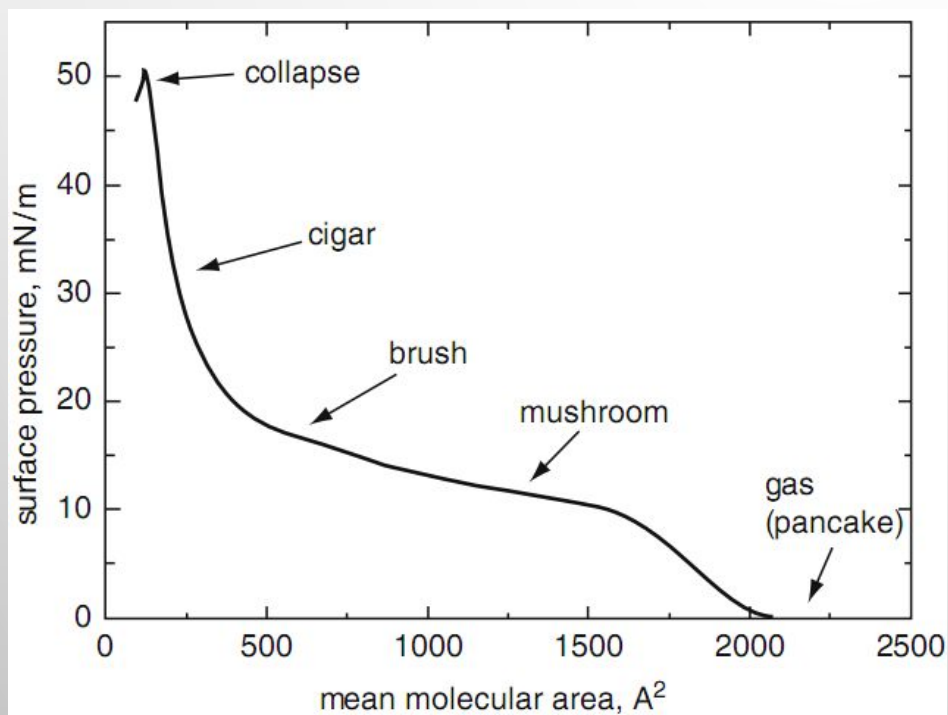
V.V.Tsukruk // *Adv. Mater.* **1998**. V.10. P.253-257

ПОВЕДЕНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПРИ СЖАТИИ И ИХ ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ



B. Delavaux-Nicot Self-Assembly of Dendrimers in Layers / B. Delavaux-Nicot, A.-M. Caminade // In Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses, First Edition. A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2011.

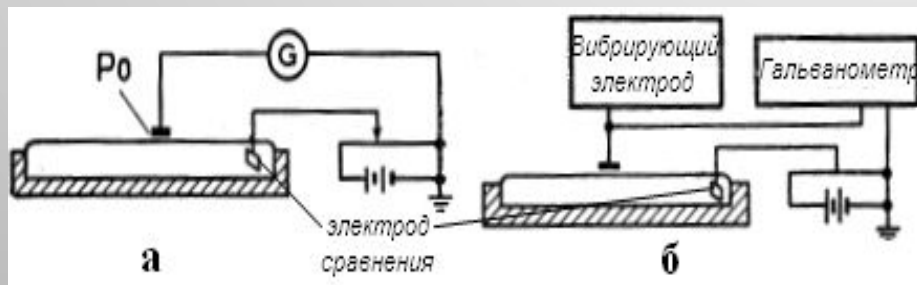
Изотерма поверхностного давления и ориентация амфифильных блоксополимеров на поверхности ВОДЫ



МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Ионизирующим излучением

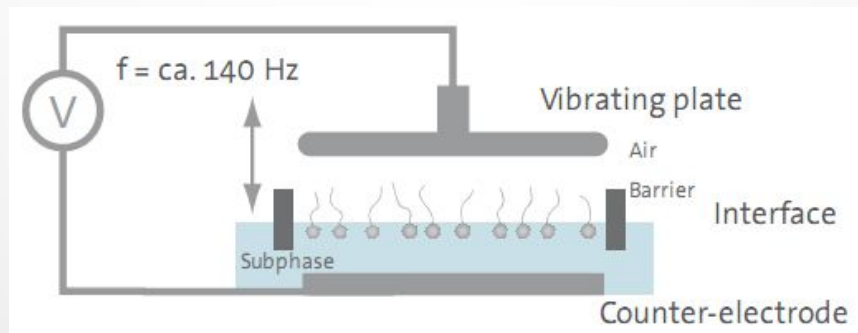
В случае (а) используется покрытый α -излучателем Po (около 1 мКи) металлический зонд, в результате ионизации под действием излучения воздух в зазоре между зондом и поверхностью жидкости становится достаточно проводящим, что позволяет непосредственно определить разность потенциалов между зондом и поверхностью.



Вибрирующим электродом

В случае (б) колебания генерируются и механически передаются на небольшой диск, установленный параллельно поверхности приблизительно на 0,5 мм над ней. Колебания диска приводят к соответствующим колебаниям емкости воздушного зазора, в результате чего на второй цепи возникает переменный ток, амплитуда которого зависит от разности потенциалов в зазоре. По точности до 0,1 мВ данный метод лучше метода Po -электрода, но более чувствителен к помехам.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПО МЕТОДУ ВИБРИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

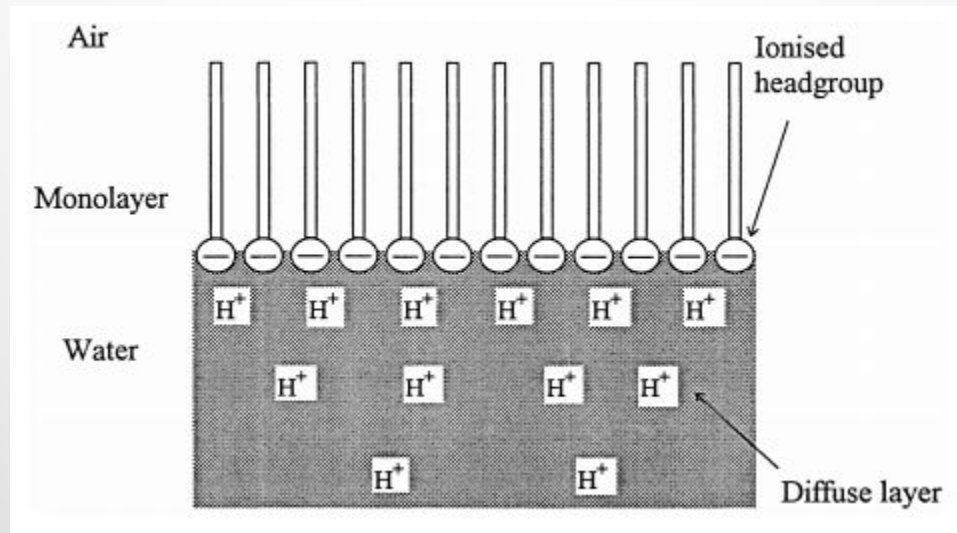


Сенсор измеряет разность потенциалов над и под пленкой и чувствителен к суммарному и индивидуальным дипольным моментам.

Позволяет оценить:

- эффективный дипольный момент;
- ориентацию молекул;
- электронную структуру пленки;
- изменение молекулярной структуры.

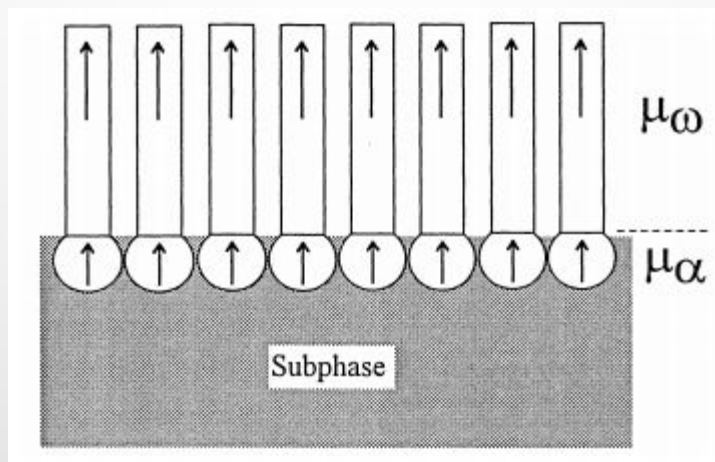
МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ



Образование двойного слоя Гуи-Чепмена на границе раздела фаз вода-воздух при ионизации полярных групп ПАВ.

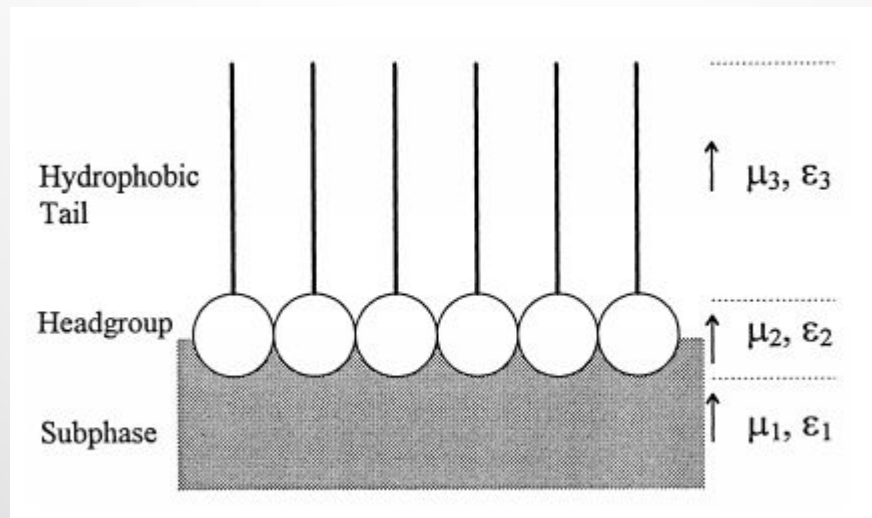
Taylor D.M. Developments in the theoretical modelling and experimental measurement of the surface potential of condensed monolayers / D.M. Taylor // *Adv. Coll. Interface Sci.* – **2000.** – V. 87. – P. 183-203.

Модели поверхностного слоя при анализе электрических свойств




Модель двухслойного конденсатора Вогеля-Мёбиуса для монослоя на границе раздела фаз вода-воздух μ_{ω} – момент гидрофобных хвостов, μ_{α} – момент полярных групп.

Модели поверхностного слоя при анализе электрических свойств



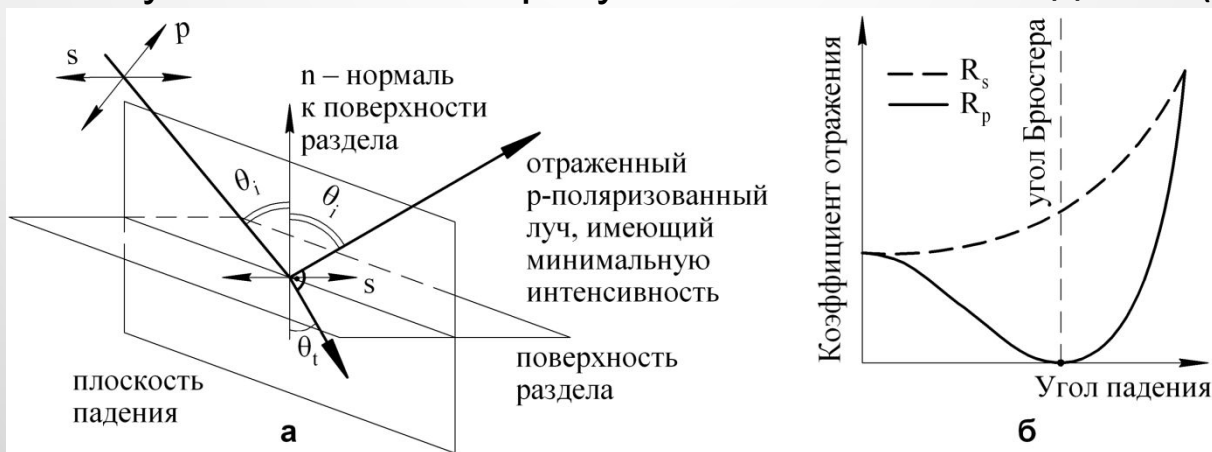
Модель трехслойного конденсатора Демчака-Форта для монослоя на границе раздела фаз вода-воздух. В данной модели μ_3 – момент гидрофобных хвостов, а к моменту полярных групп μ_2 добавлен момент прилегающего к ним гидратного слоя субфазы μ_1 .



**Визуализация морфологии пленок
непосредственно на поверхности воды при
помощи брюстеровского микроскопа**

Закон Брюстера

Закон Брюстера – закон оптики, выражающий связь показателя преломления с углом, при котором свет, отраженный от границы раздела, полностью поляризуется в плоскости, перпендикулярной плоскости падения, а преломленный луч частично поляризуется в плоскости падения (рисунок а)



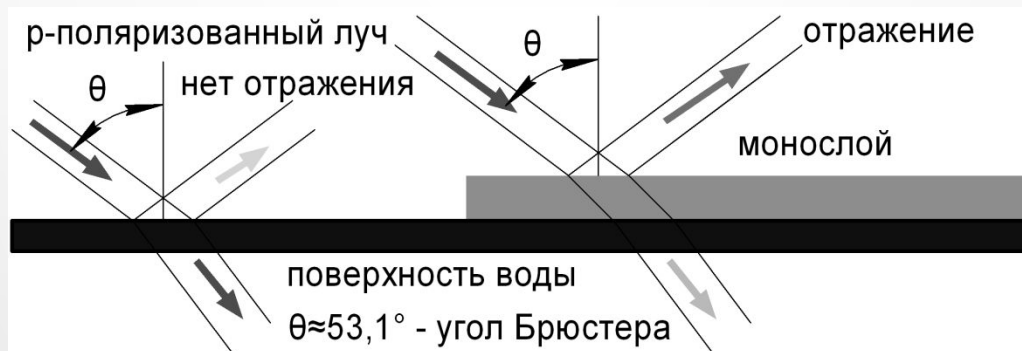
Коэффициенты отражения, полученные из формул Френеля, для s-поляризации и p-поляризации различаются:

$$R_s = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)}$$

$$R_p = \frac{\operatorname{tg}^2(\theta_i - \theta_t)}{\operatorname{tg}^2(\theta_i + \theta_t)}$$

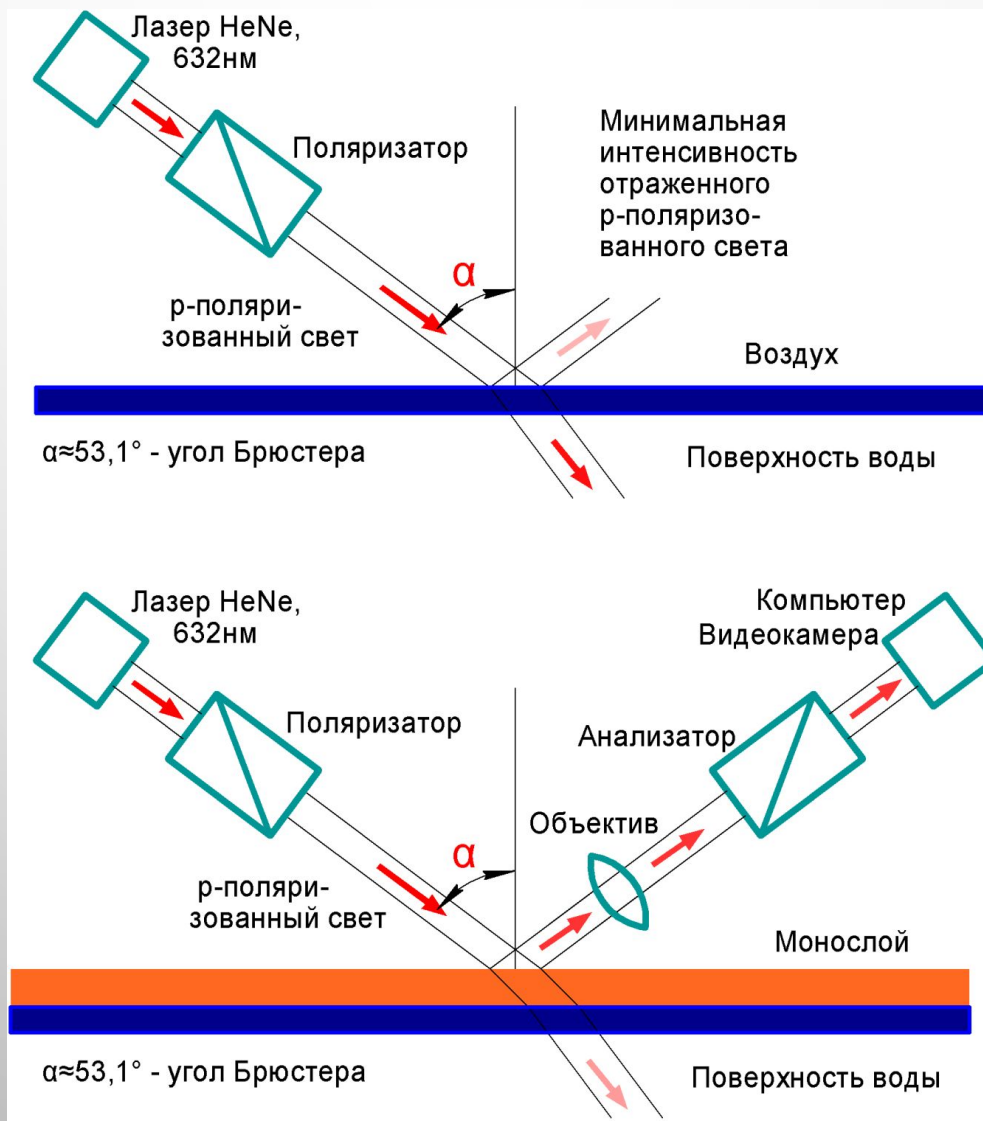
где θ_i – угол падения, θ_t – угол преломления. На рисунке б представлены графики зависимости коэффициентов отражения R_s и R_p от угла падения.

Принцип микроскопии под углом Брюстера

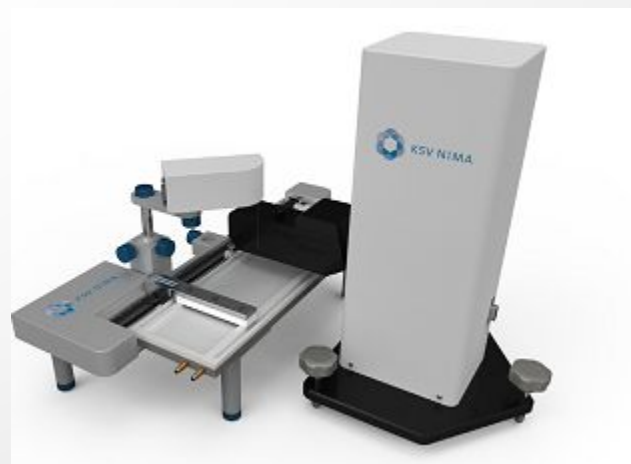


Принцип микроскопии под углом Брюстера заключается в том, что отраженный от поверхности луч, полностью поляризованный в плоскости, перпендикулярной плоскости падения, и преломленный луч взаимно ортогональны. Если электрическое поле р-поляризованного луча лазера осциллирует в плоскости падения, а s-поляризованного – перпендикулярно плоскости падения, то минимум интенсивности отраженного р-поляризованного света, $R_p=0$, наблюдается при падении под углом Брюстера. Если на поверхность чистой воды нанести монослой с иным, чем у воды показателем преломления, появится отраженная волна.

Микроскопия под углом Брюстера

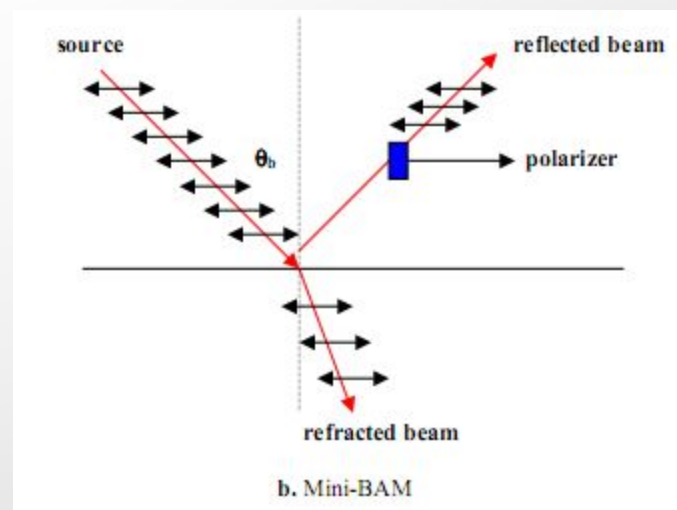
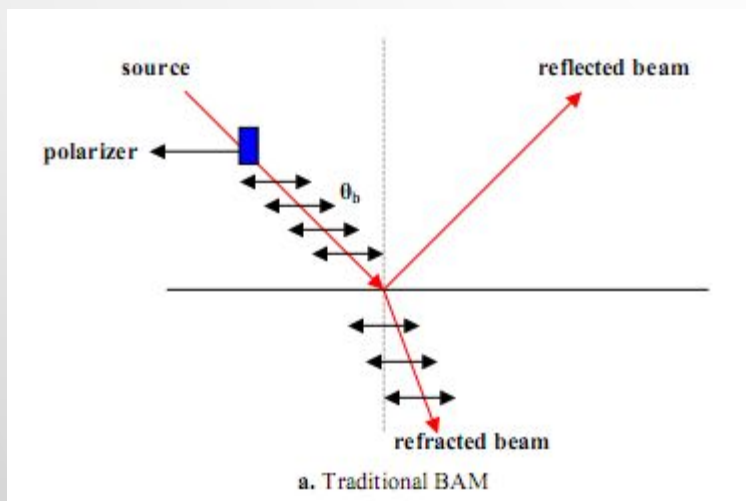


Микроскопы под углом Брюстера: традиционный и мини

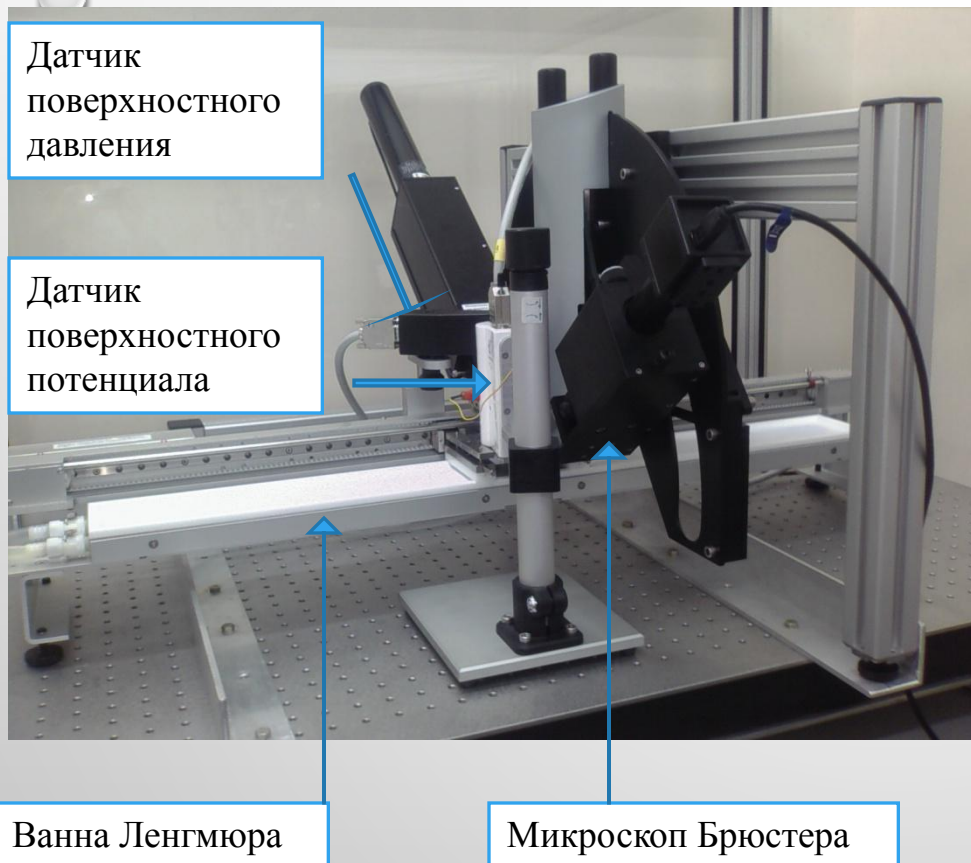


Микроскоп Брюстера KSV Optrel BAM300 [3] производства фирмы KSV NIMA, Финляндия 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – камера, 5 – рама-трипод, 6 – система Ленгмюра для формирования и изучения характеристик моно- и полимолекулярных слоев и пленок

Микроскопы под углом Брюстера: традиционный и мини



СИСТЕМА ЛЕНГМЮРА С ДАТЧИКОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА И БРЮСТЕРОВСКИМ МИКРОСКОПОМ



KSV, Finland

Extended Trough 728x75x7

Коэффициент сжатия 9,49

Периметр смачивания

пластины Вильгельми 39,34

мм

Субфаза: вода, очищенная и деминерализованная на Milli-Q

System (Millipore, USA)

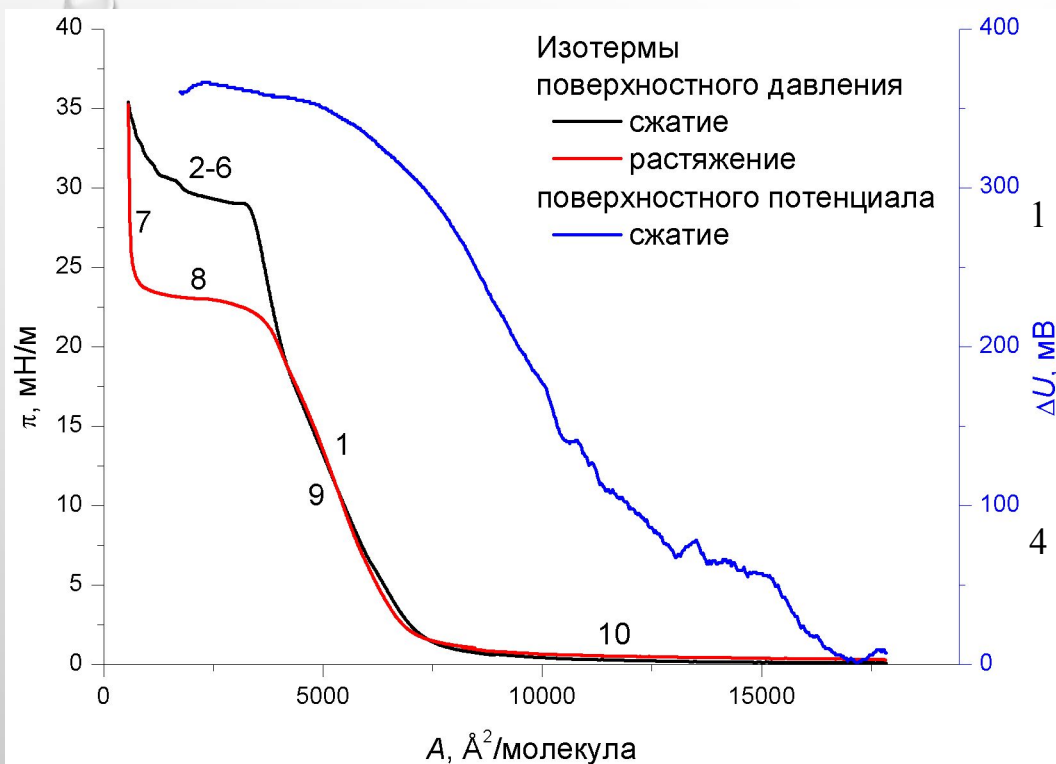
с удельным сопротивлением 18.2

МОм см



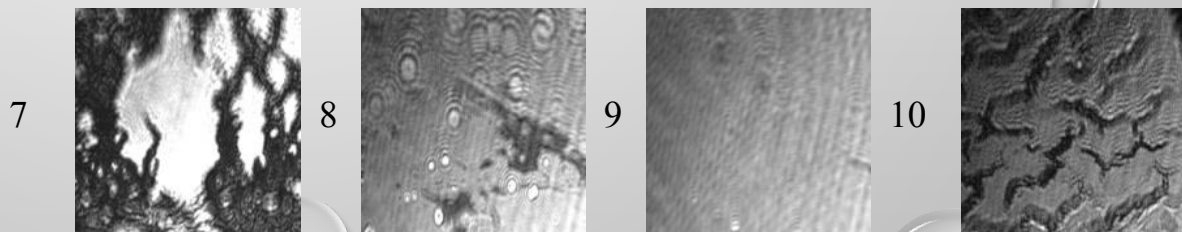
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ"

Дендример шестой генерации с одним этиленоксидным звеном в каждой ветви оболочки



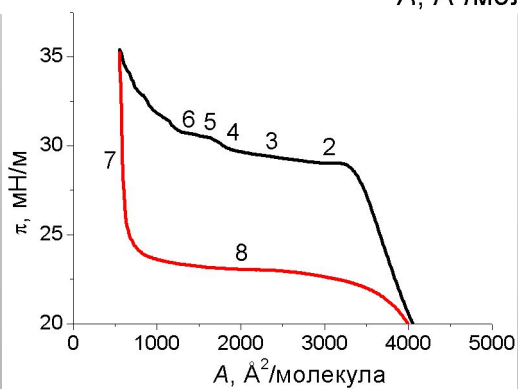
растяжение

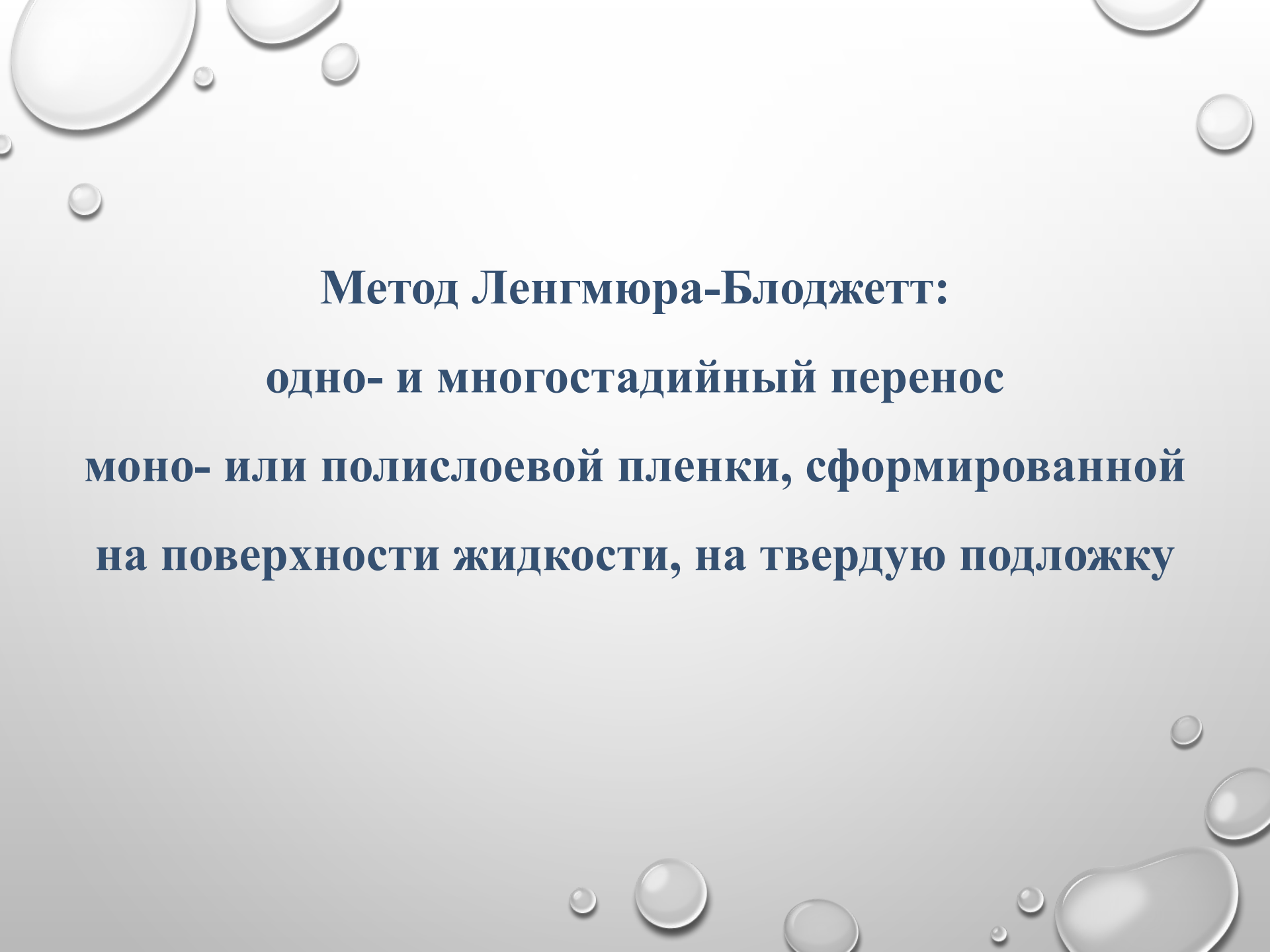
Плато



$T=20^\circ\text{C}$

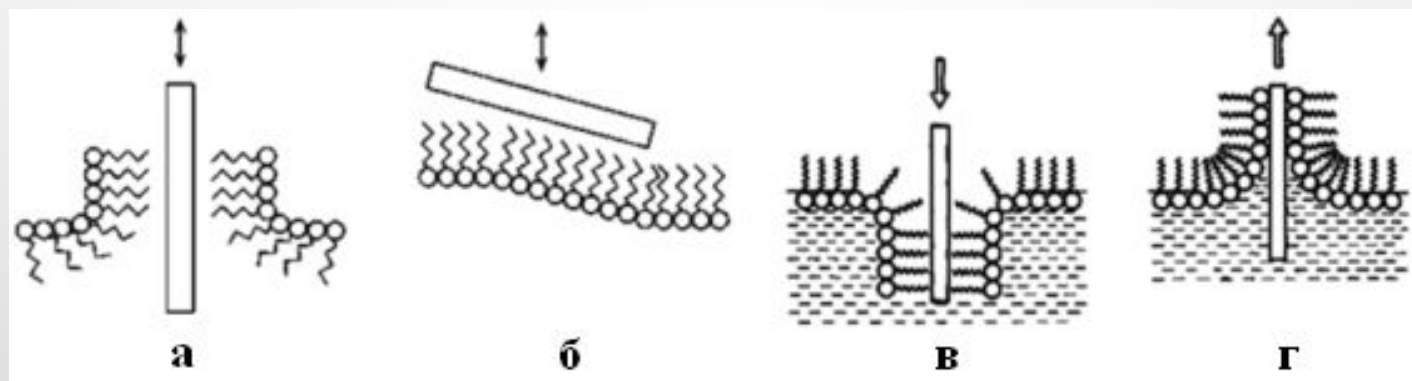
Микрофотографии $200 \times 200 \text{ мкм}^2$





**Метод Ленгмюра-Блоджетт:
одно- и многостадийный перенос
моно- или полислоевой пленки, сформированной
на поверхности жидкости, на твердую подложку**

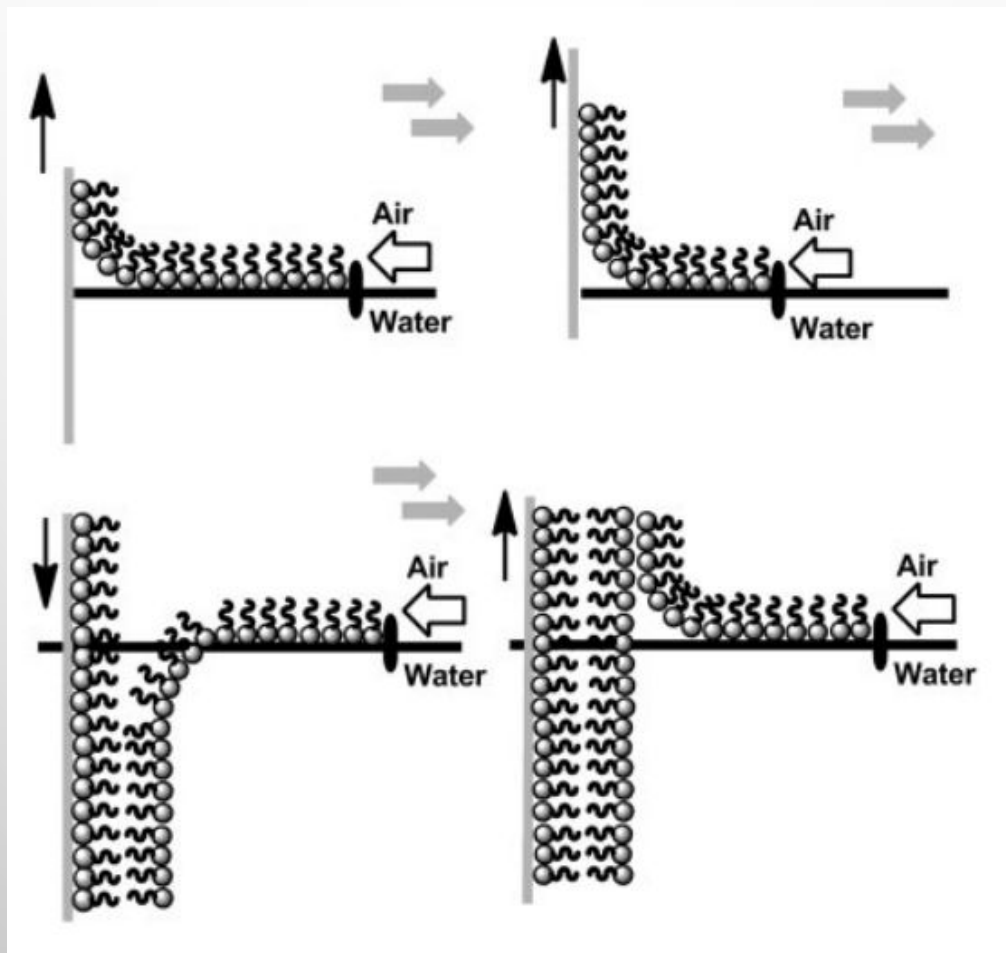
ПЕРЕНОС ПЛЕНОК С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ



Перенос монослоя на твердую подложку: методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) (а), методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ) (б), гидрофобный (в), гидрофильный (г).

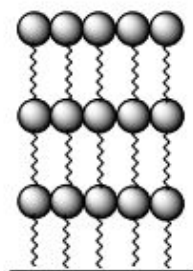
Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки // *Усп. Физ. Наук.* – 1988. – Т. 155. – №3. – С. 443-480.
Ковальчук М.В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М.В. Ковальчук, В. В. Клечковская, Л.А. Фейгин // *Природа.* – 2003. – Т. 12. – С. 1-12.

МНОГОСТАДИЙНЫЙ ПЕРЕНОС ЛЬ-ПЛЕНОК

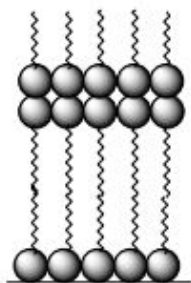


B. Delavaux-Nicot Self-Assembly of Dendrimers in Layers / B. Delavaux-Nicot, A.-M. Caminade // In Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses, First Edition. A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2011.

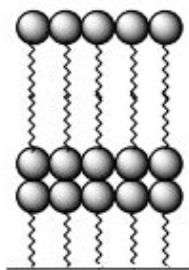
ТИПЫ СЛОЕВЫХ СТРУКТУР



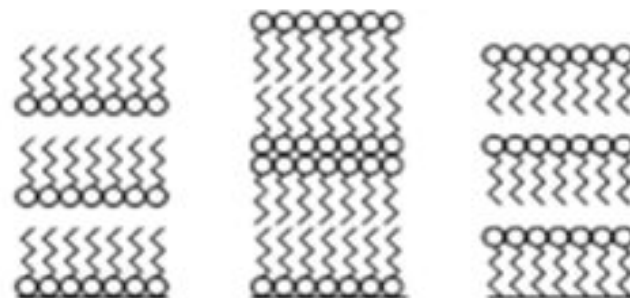
X-Type



Y-Type



Z-Type



а

б

в

X-тип (а), Y-тип (б), Z-тип (в)

B. Delavaux-Nicot Self-Assembly of Dendrimers in Layers/ B. Delavaux-Nicot, A.-M. Caminade // In Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses, First Edition. A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2011.

Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки // Усп. Физ. Наук. – 1988. – Т. 155. – №3. – С. 443-480.

Ковальчук М.В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л. А. Фейгин // Природа. – 2003. – Т. 12. – С. 1-12.

ПАРАМЕТРЫ КАЧЕСТВА ЛЬ-ПЛЕНОК

$$K = f(K_{uc}, K_{tex}, K_{нав}, K_{мс}, K_n),$$

K_{uc} – измерительные устройства;

K_{tex} – технологическая чистота;

$K_{нав}$ – физико-химическая природа поверхностно-активного вещества, распыляемого на субфазу;

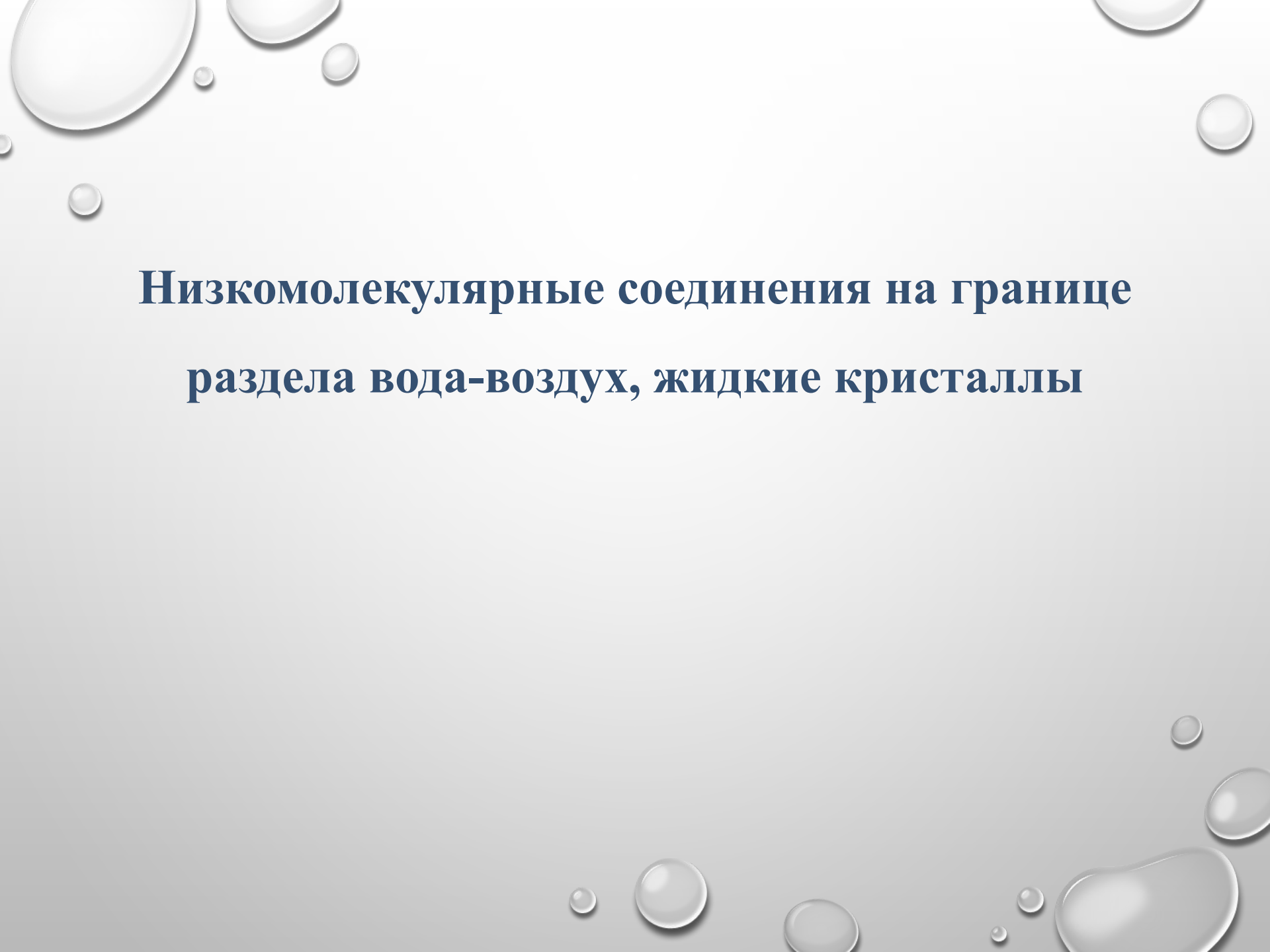
$K_{мс}$ – фазовое состояние монослоя на поверхности субфазы;

K_n – тип подложки.

КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕНОСА

Для количественной оценки степени переноса монослоя по технологии ЛБ рассчитывают коэффициент переноса K из соотношения убыли площади монослоя на водной субфазе ΔS_h к площади поверхности части подложки ΔS_p , на которую осуществили перенос монослоя.

$$K = \frac{\Delta S_h}{\Delta S_p}$$

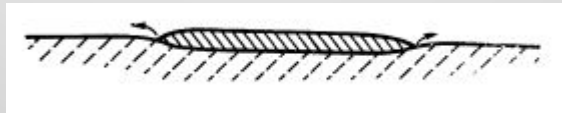


**Низкомолекулярные соединения на границе
раздела вода-воздух, жидкие кристаллы**

Пленки нерастворимых веществ на поверхности жидкости

Практически нерастворимое и нелетучее вещество, помещённое в небольшом количестве на поверхность жидкости с большим поверхностным натяжением (например, вода), может вести себя двояко: либо оставаться в виде компактной капли, оставляя свободную поверхность жидкости чистой, либо растекаться по поверхности.

Если вещество растекается по поверхности в слой достаточно малой толщины, что гравитационными эффектами в нем можно пренебречь, то это пленка или 2D пленка. Мономолекулярная пленка, или монослой — это пленка, толщина которой соответствует размеру всего одной молекулы. На реальных поверхностях возможны комбинации пленок различной толщины и линз; так, вещество, помещенное на поверхность воды, может расширяться с образованием монослоя, а остающийся избыток может собираться в линзу.



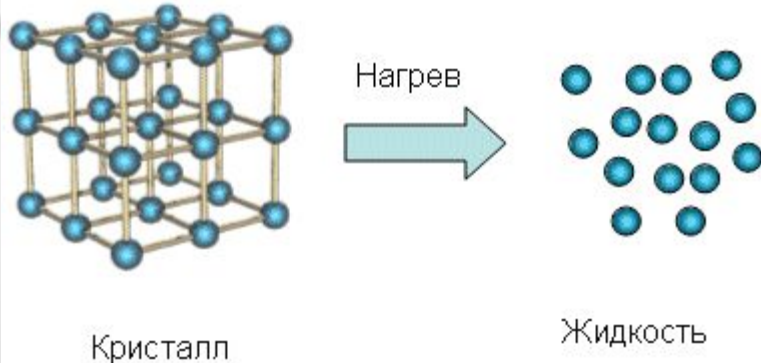
Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; Пер. с англ. И.Г. Абидор // *М.: Мир. – 1979. – 568 с.: ил.*

Адам Н.К. Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам; Пер. с англ. Д. М. Толстой // *Л.: ОГИЗ. – 1947. – 552 с.: ил.*

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

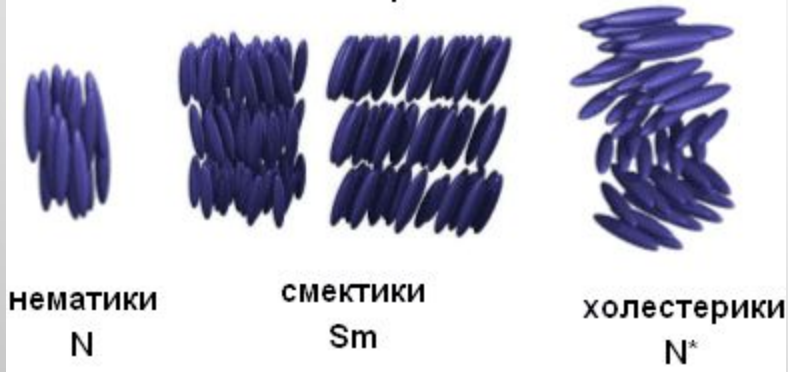
Кристалл и обычная жидкость.

При нагревании кристаллическая решетка разрушается и молекулы разупорядочиваются



Жидкие кристаллы

Типы мезофаз

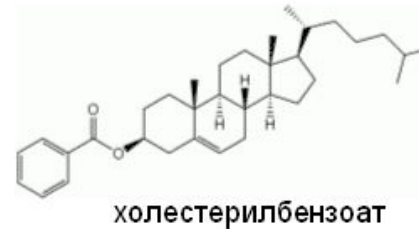


Жидкие кристаллы и ЖК-полимеры

Лекция Алексея Бобровского

<http://polit.ru/article/2010/12/10/bobrovsky/>

История: открытие жидких кристаллов



Фридрих Рейнитцер
1888 г.

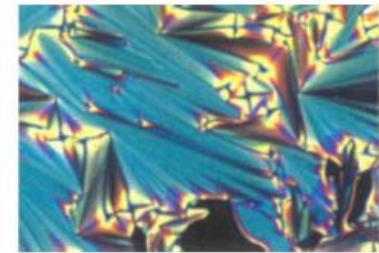


1888 году Фридрих Рейнитцер исследовал холестерилбензоат и обнаружил, что при нагревании до 145° кристаллическая фаза переходит в странную мутную жидкость, а при дальнейшем нагревании до 179° наблюдается переход в прозрачную жидкость.

Текстуры жидких кристаллов

Нематическая фаза

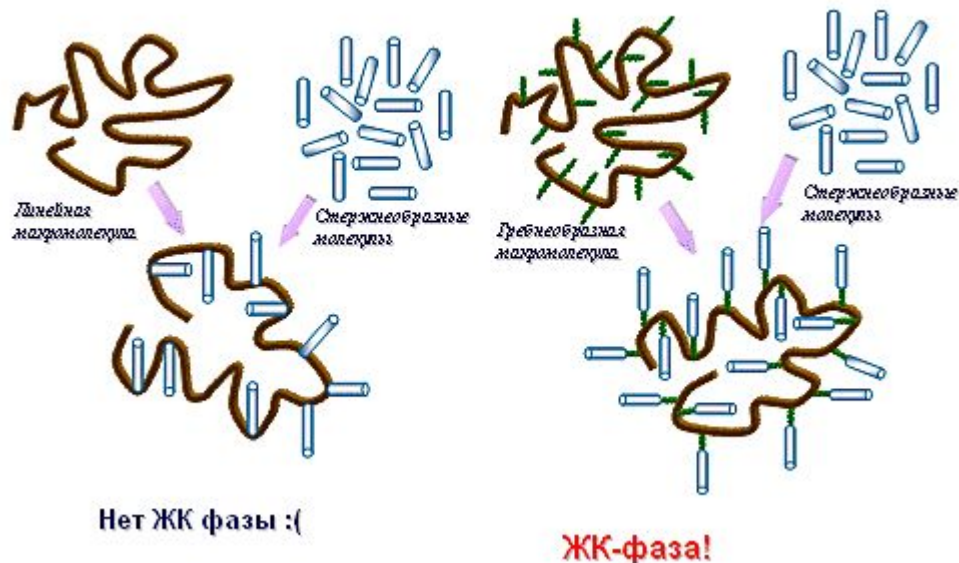
Смектическая фаза



© Textures of liquid crystals, Ingo Dierking

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Жидкокристаллические полимеры (1974 г.)



Гребнеобразные ЖК-полимеры: первые публикации.



Н.А. Платэ



В.П. Шibaев



Я.С. Фрейдзон

За Всесоюзная конференция по жидким кристаллам, Иваново, 1974, с.214. ВМС, 1977, А19, №5, 923



H. Finkelmann



H. Ringsdorf



J. Wendorff

Am.Chem.Soc. Meeting, Chicago, 1977, Macromol.Chem., 1978, B179, 273

Один из подходов – прикрепление стержнеобразных молекул к линейной макромолекуле, но выяснилось, что такие полимеры не образуют жидкокристаллической фазы. Тогда был предложен подход присоединения таких палочкообразных молекул к основной полимерной цепи через гибкие развязки.

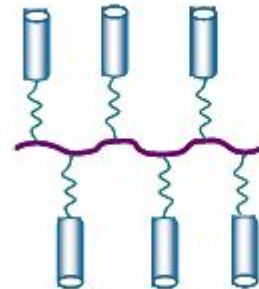
Основные типы ЖК-полимеров

С мезогенными группами в основной цепи (main-chain):

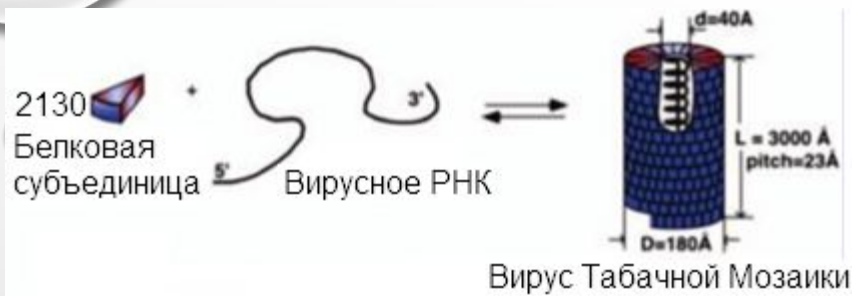


Жидкие кристаллы и ЖК-полимеры
Лекция Алексея Бобровского
<http://polit.ru/article/2010/12/10/bobrovsky/>

Гребнеобразные ЖК-полимеры (side-chain or comb-shaped):



Принципы самоорганизации и самосборки при создании биоподобных систем на основе термотропных жидких кристаллов



Самосборка вируса табачной мозаики



Влияние формы амфифильных молекул на самосборку в надмолекулярные агрегаты

периферийная часть

мезогенный фрагмент

фокальная группа

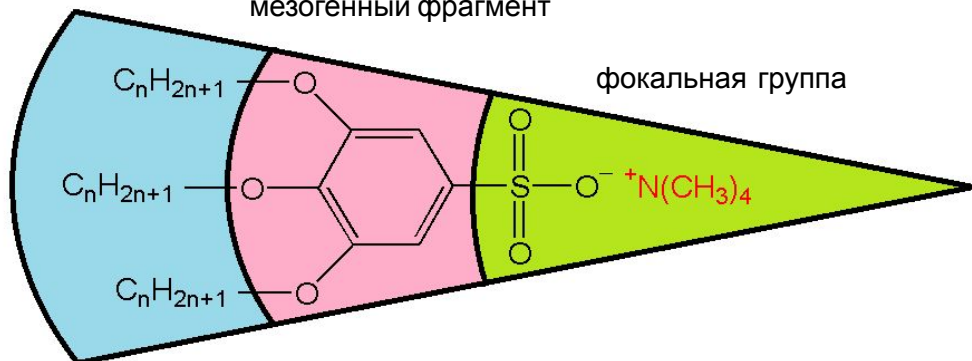
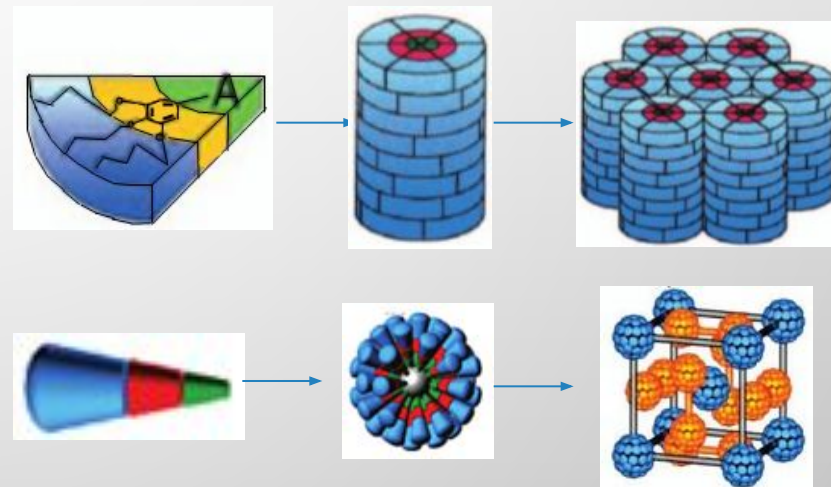


Схема молекулы бензолсульфоната



Самоорганизация конусообразных и секторообразных молекул в мезофазы

Разработка ион-селективных мембран на основе секторообразных жидких кристаллов

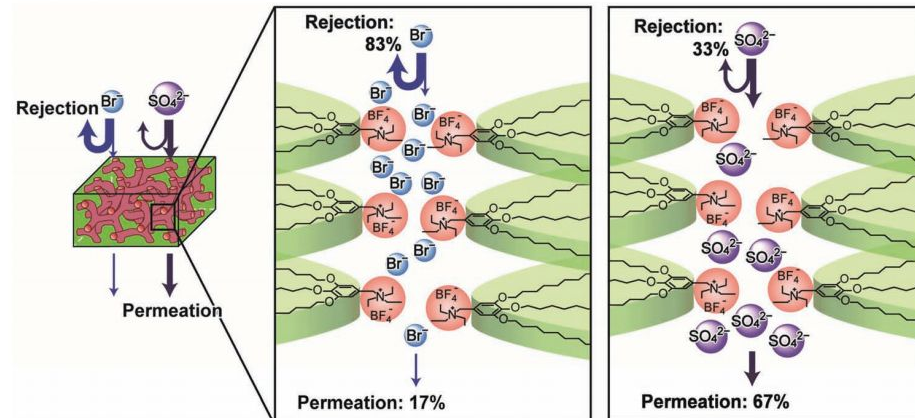
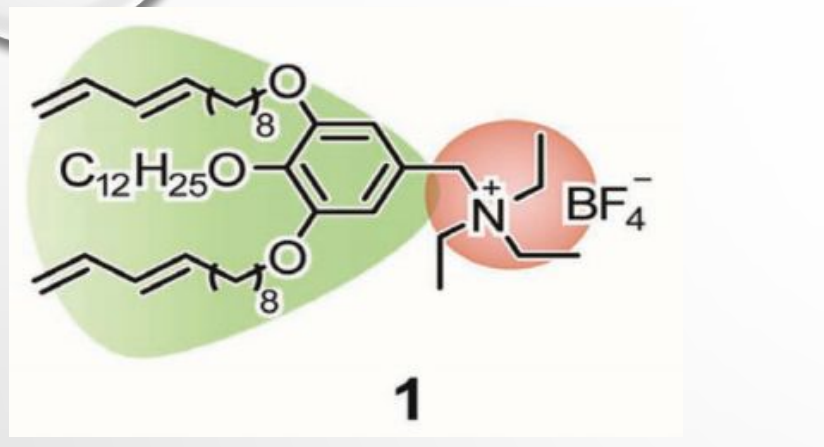


Table 1. Salt-rejection performances of the membranes.

Solute	Cub _{bi} membrane		Amorphous membrane		UTC-60 ^[26,27]	
	Rejection [%]	Flux [L m ⁻² h ⁻¹]	Rejection [%]	Flux [L m ⁻² h ⁻¹]	Rejection [%]	Flux [L m ⁻² h ⁻¹]
NaCl ^{a)}	60 ± 3	50 ± 17	14 ± 9	58 ± 29	79	65
MgCl ₂ ^{b)}	78 ± 4	21 ± 8	12 ± 11	63 ± 29	64	61
Na ₂ SO ₄ ^{b)}	23 ± 9	25 ± 13	24 ± 9	63 ± 25	99.8	63
MgSO ₄ ^{c)}	26 ± 7	28 ± 10	20 ± 4	63 ± 25	99.6	58

Conditions: operating pressure: 0.75 MPa; solution: pH 6.5, 25 °C; feed rate: 3.5 L min⁻¹; concentration of the salts: ^{a)}500 ppm; ^{b)}1000 ppm; ^{c)}1500 ppm. The salt-rejection rate was calculated based on the electrical conductivities of the feed and permeate water.

Возможность контроля проводящего и непроводящего состояний ион-проводящих мембран на основе секторообразных жидких кристаллов

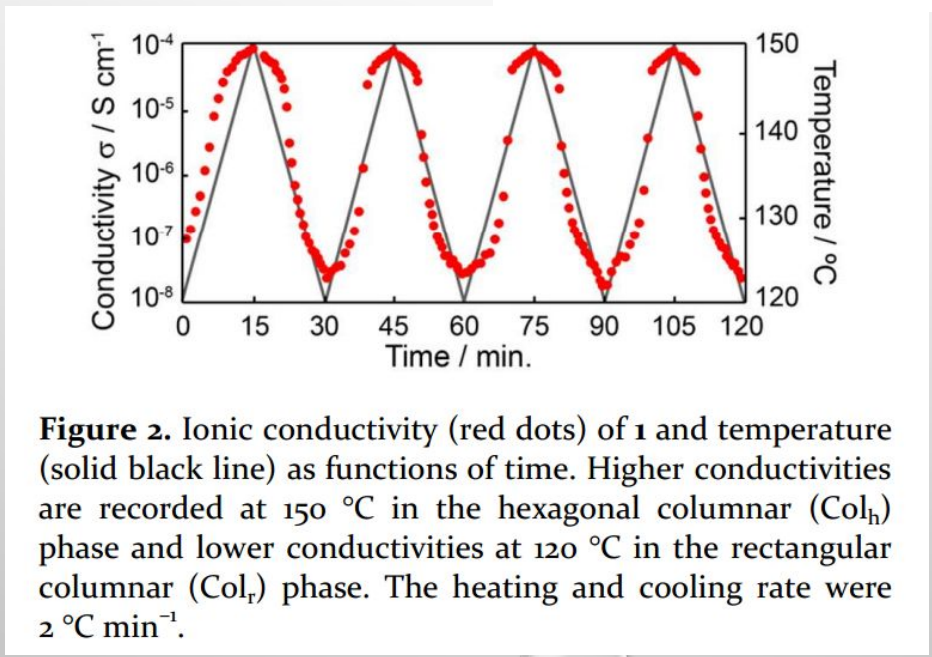
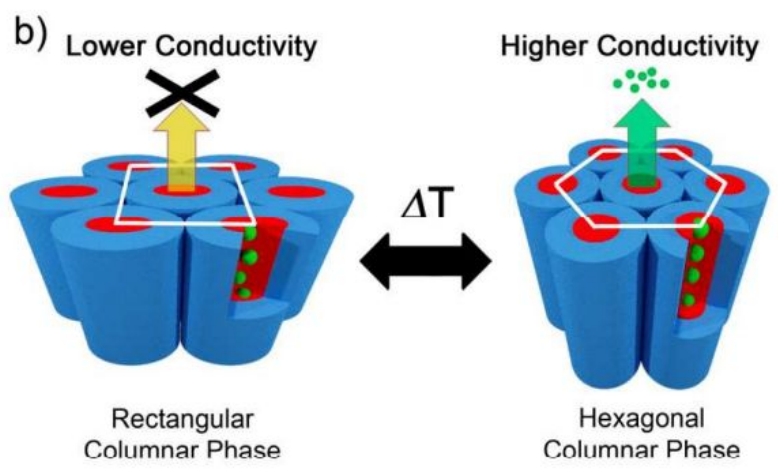
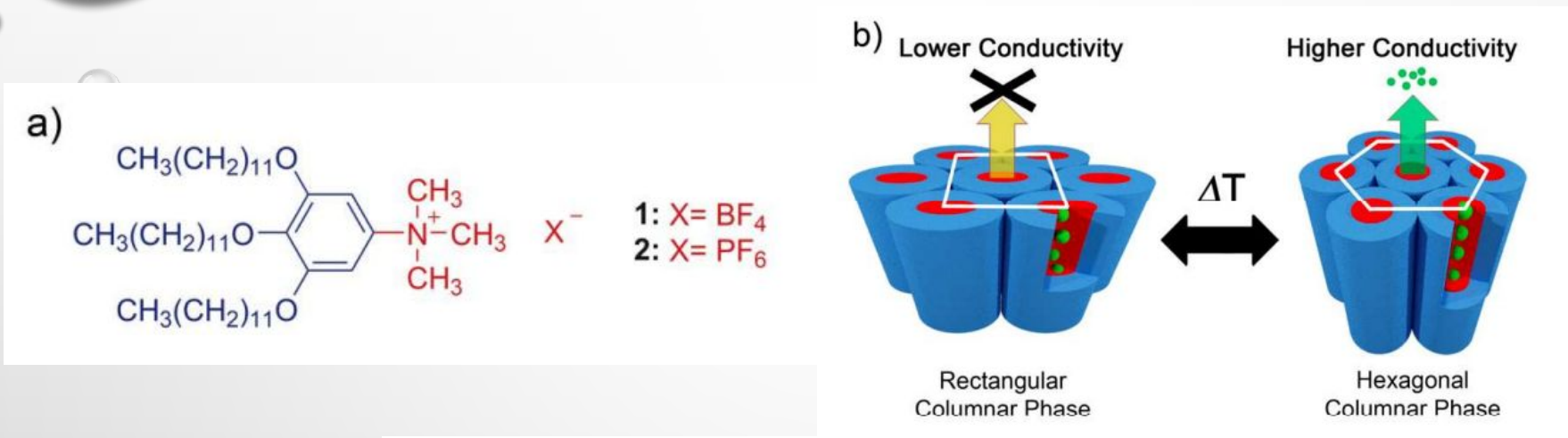
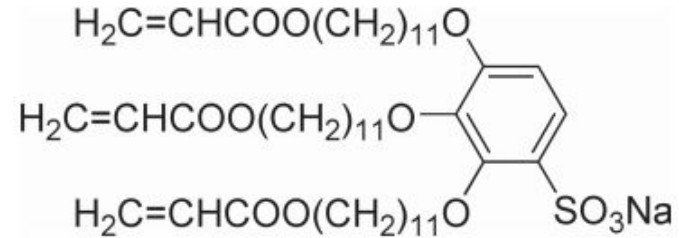
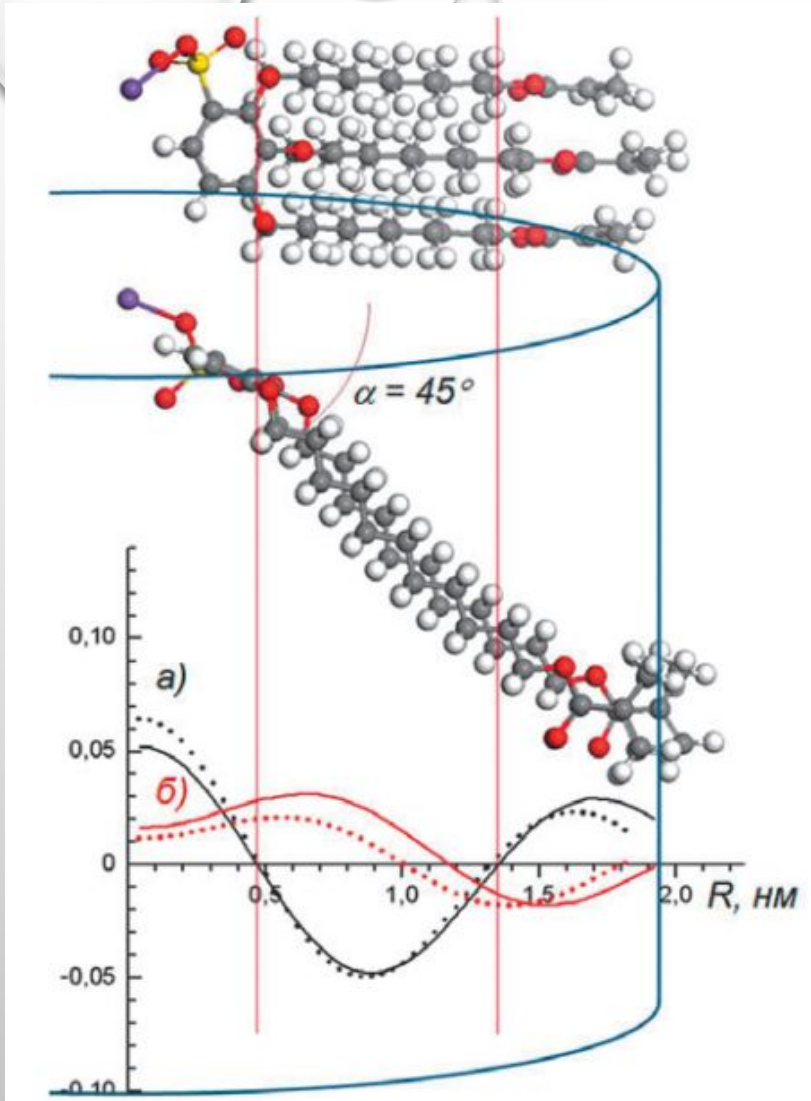


Figure 2. Ionic conductivity (red dots) of **1** and temperature (solid black line) as functions of time. Higher conductivities are recorded at 150 °C in the hexagonal columnar (Col_h) phase and lower conductivities at 120 °C in the rectangular columnar (Col_r) phase. The heating and cooling rate were 2 °C min⁻¹.

Полимерные пленки на основе секторообразных жидких кристаллов



Scheme 1. Chemical structure of sodium 2,3,4-tris(11'-acryloylundecyl-1'-oxy)benzenesulfonate (**A-Na**).

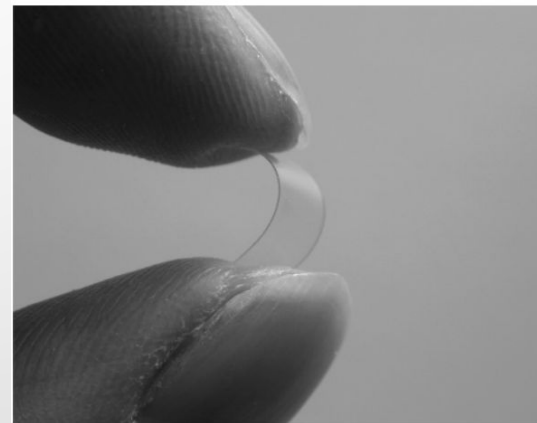
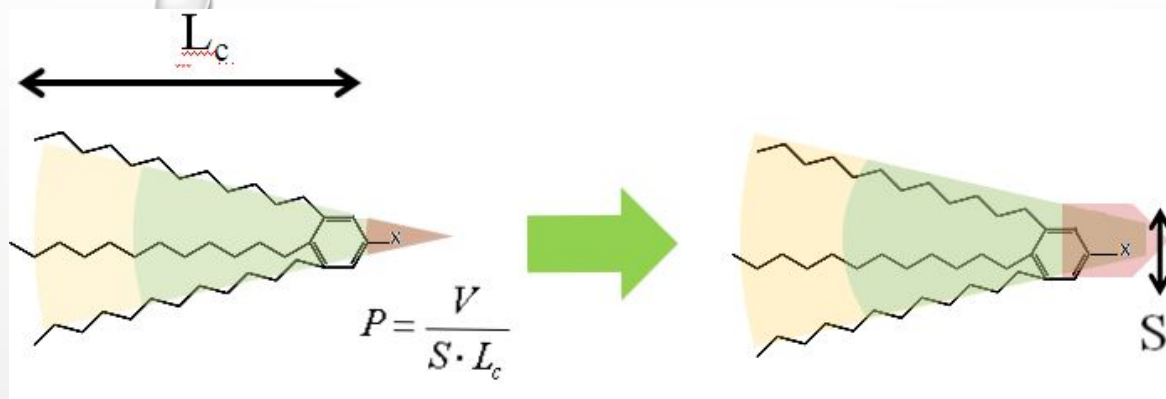
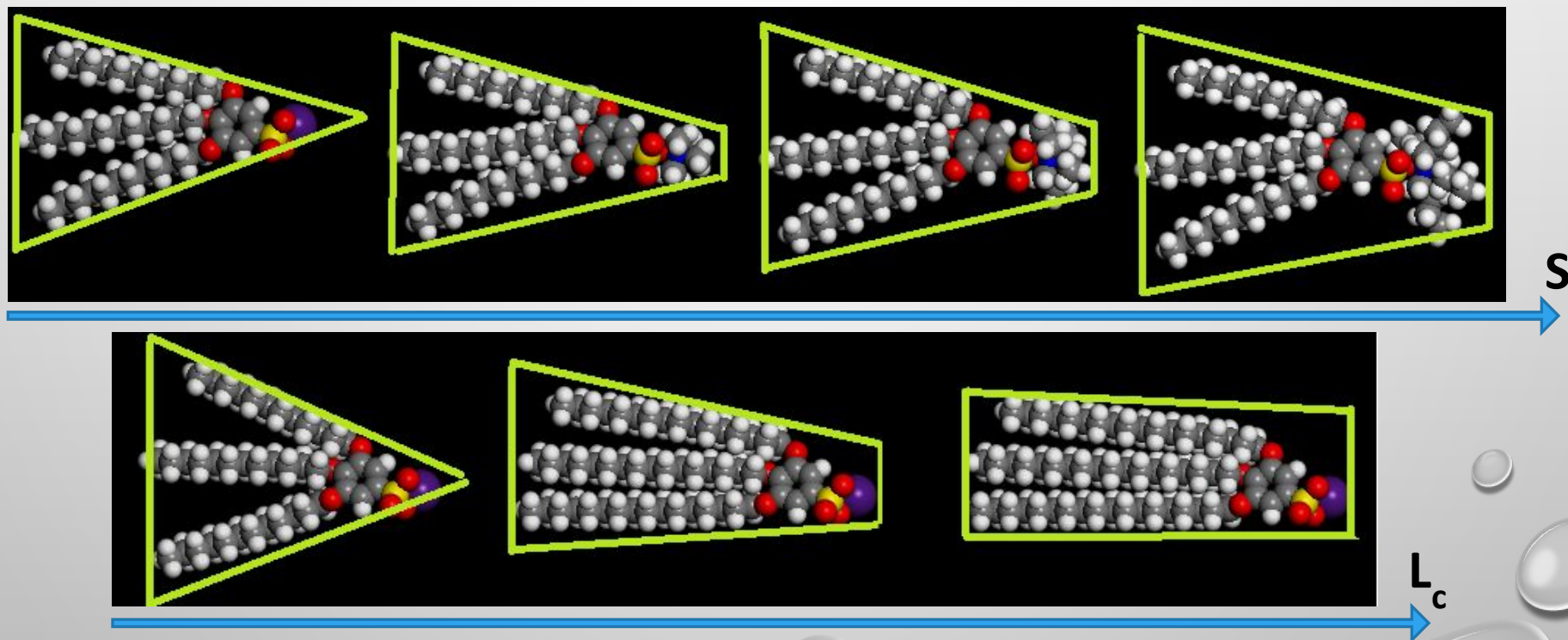


Fig. 4. Radial distribution of electron density (RDED) calculated from DED maps for phase combinations (a) $-++$, and (b) $++-$. Black lines are RDED for those that have been freshly prepared, and red lines are those that have been cooled from 150°C to the room temperature of the samples.

Форма монодендрона и критический параметр упаковки

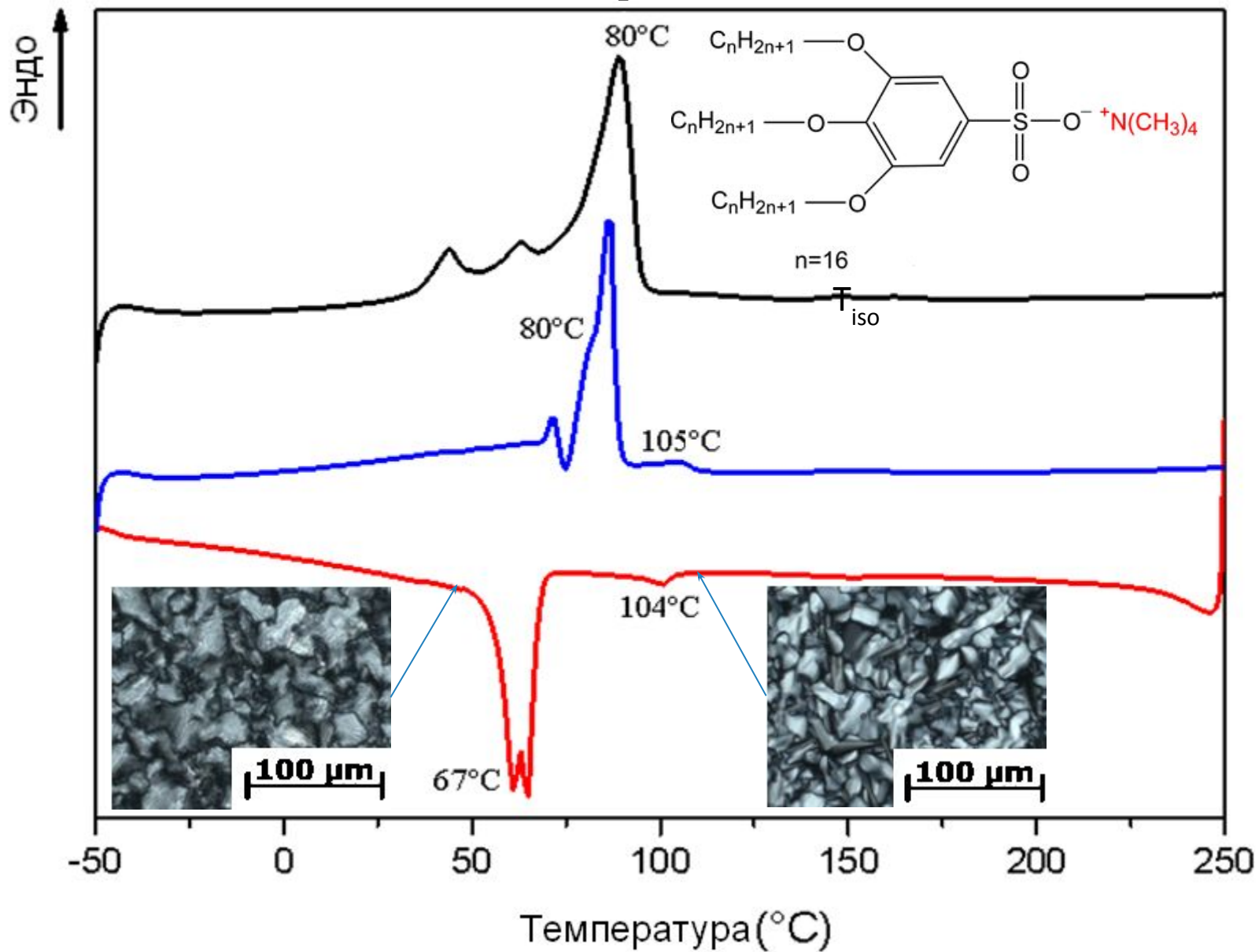


Схематическое изображение возможных модификаций в солях бензолсульфоновой

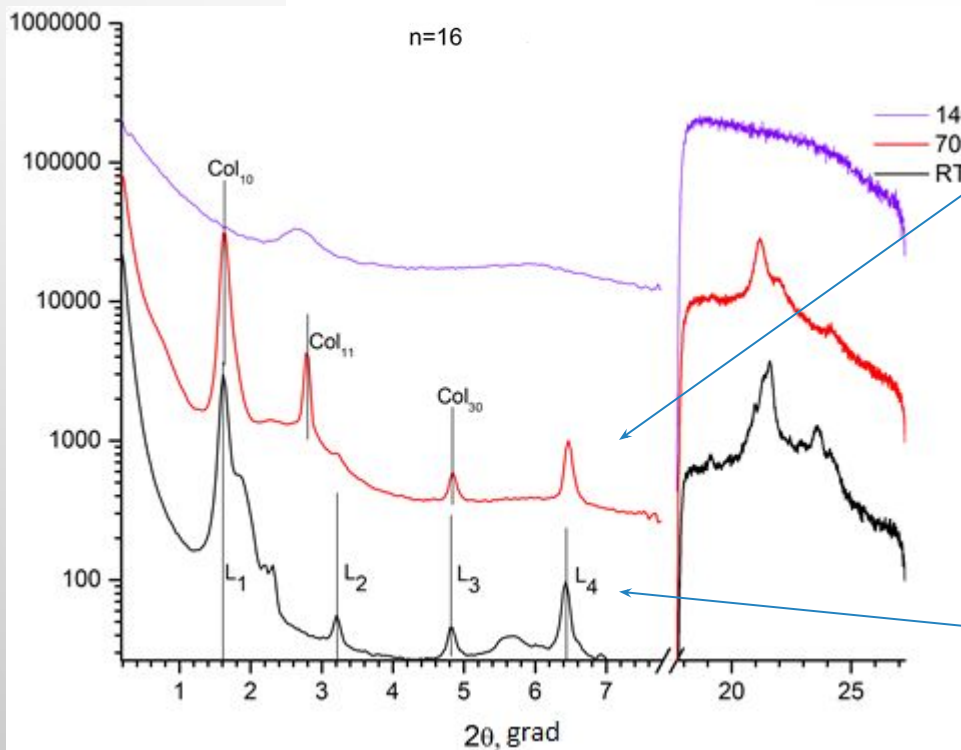
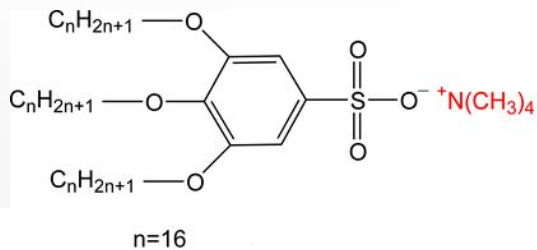


Изображение молекулярных моделей производных бензолсульфоновой кислоты с различными противоионами (сверху) и с различной длиной алкильных окончаний (снизу) 62

Исследование фазового поведения BSAMe16 методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии

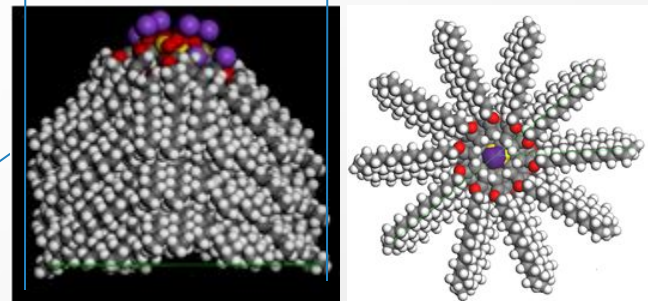


Исследование надмолекулярной структуры BSAMe16 методом рентгеновского рассеяния в малых и больших углах



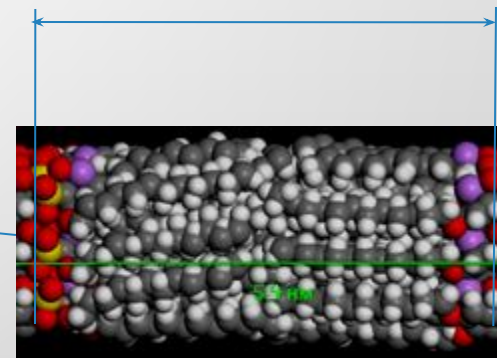
Дифрактограмма рентгеновского рассеяния в малых и больших углах для BSAMe16

D=6.09нм



Схематическое изображение упаковки молекул в колончатой мезофазе

d=5.4нм

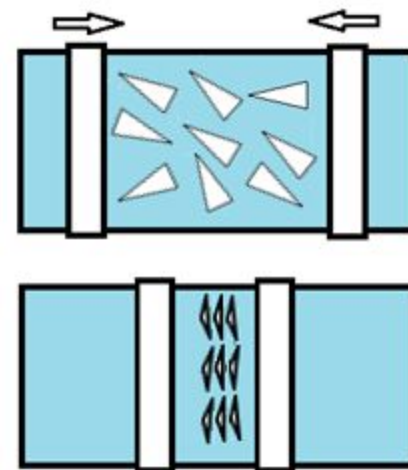


Схематическое изображение упаковки молекул в смектической мезофазе

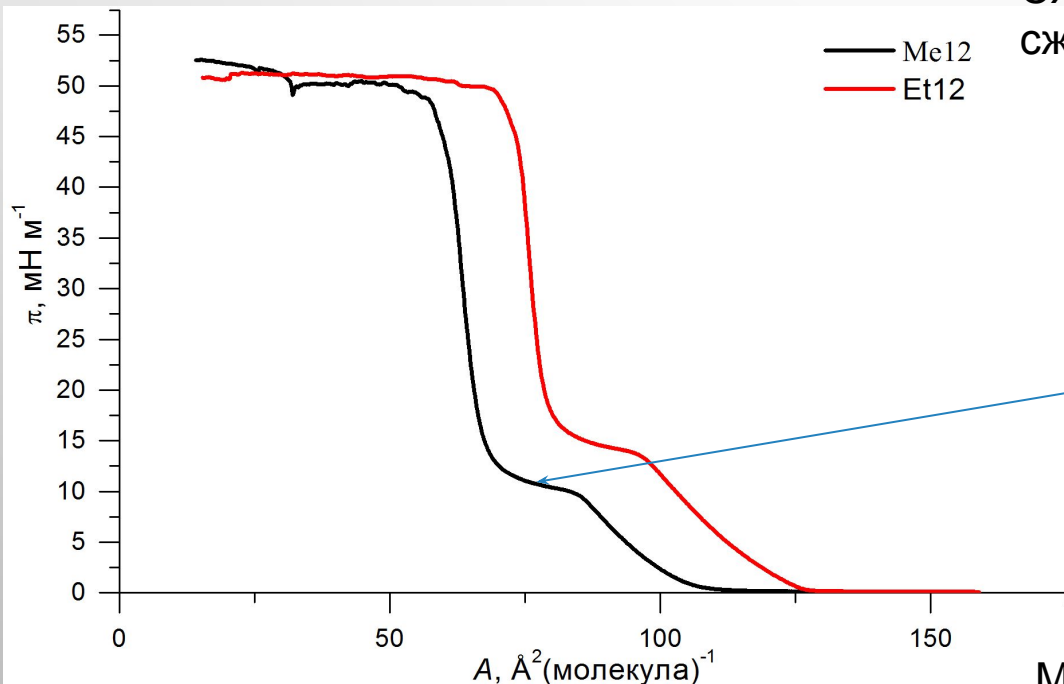
Поведение додецилокси производных бензолсульфоновой кислоты на границе раздела вода-воздух



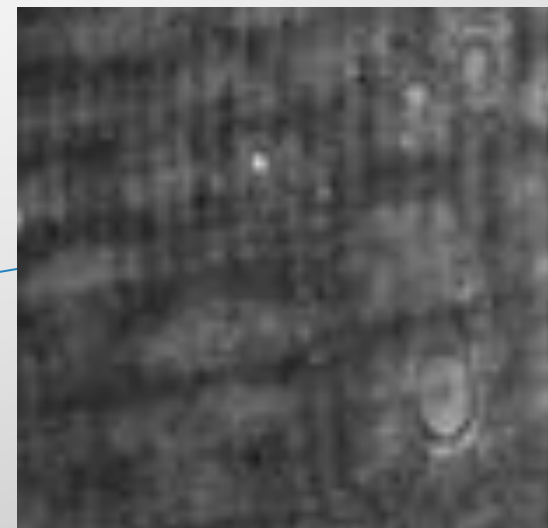
Система Ленгмюра для формирования и изучения поверхностных пленок



Схематическое изображение процесса сжатия слоя молекул на системе Ленгмюра

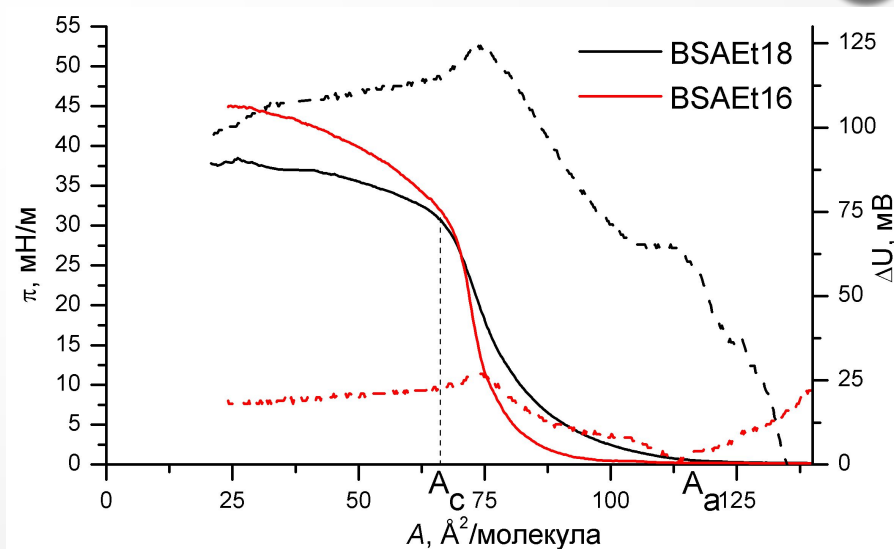
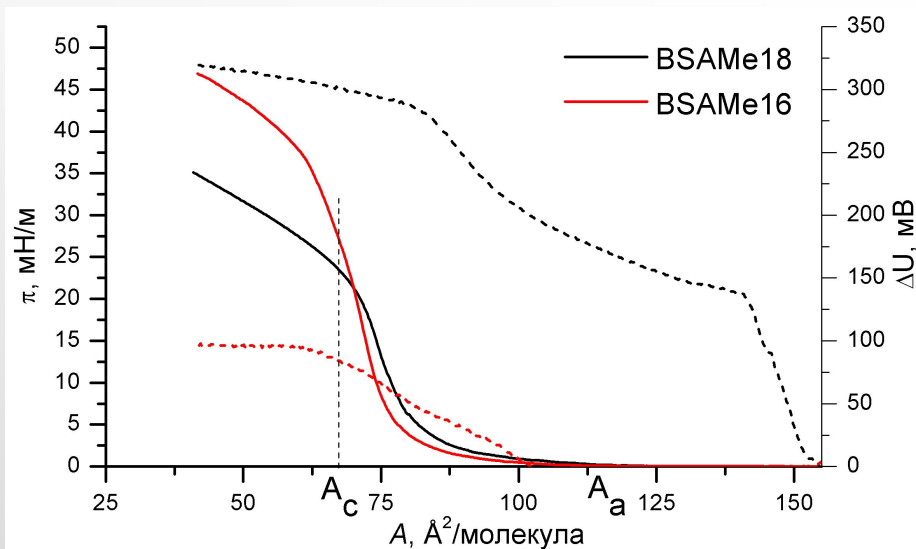


Изотерма поверхностного давления BSAMe12 и BSAEt12

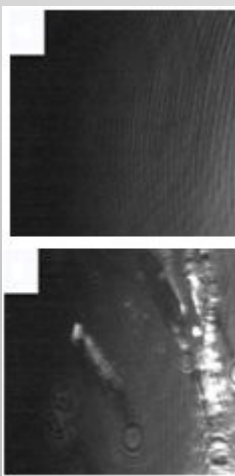


Микрофотография под углом Брюстера 100мкм на 100мкм

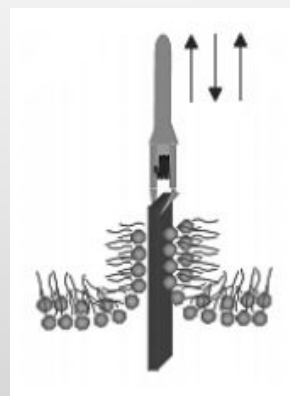
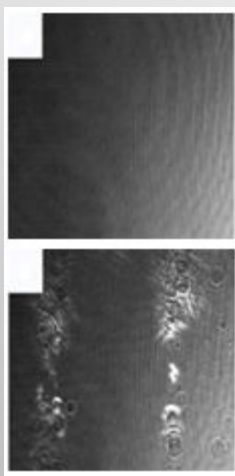
Поведение тетраметиламмониевых солей 3,4,5-трис(окта)- и (гексадецилокси)бензосульфоновой кислоты на границе раздела вода-воздух и создание ЛБ-пленок на их основе



BSAMe16

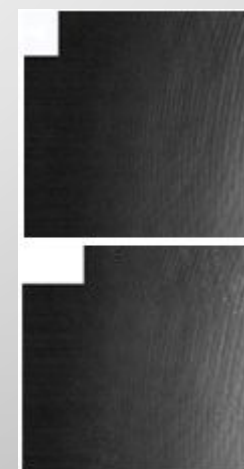


BSAMe18

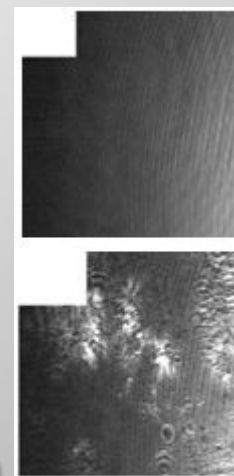


Схематическое изображение
переноса амфифильных молекул
на гидрофильную подложку

BSAEt16



BSAEt18



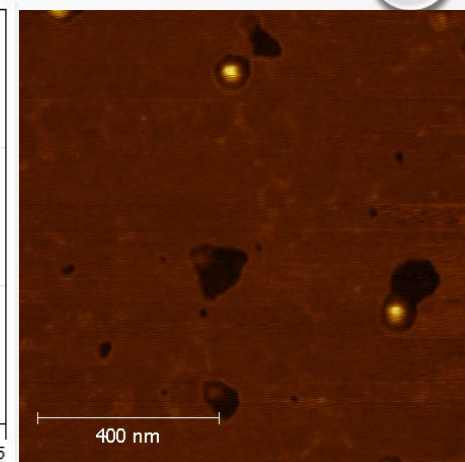
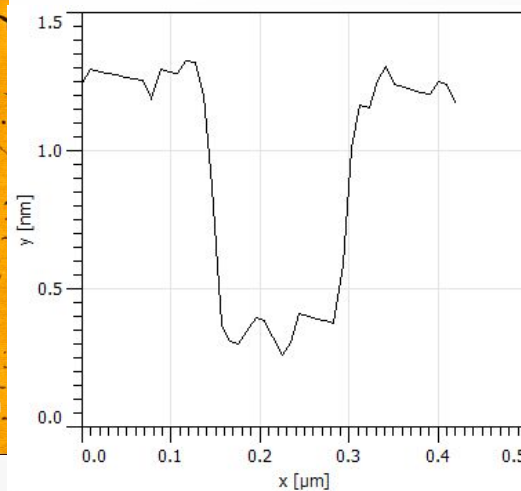
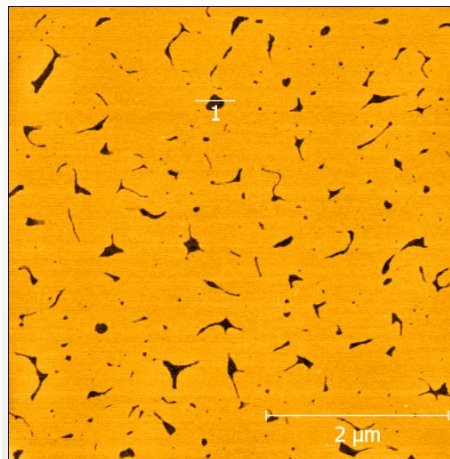
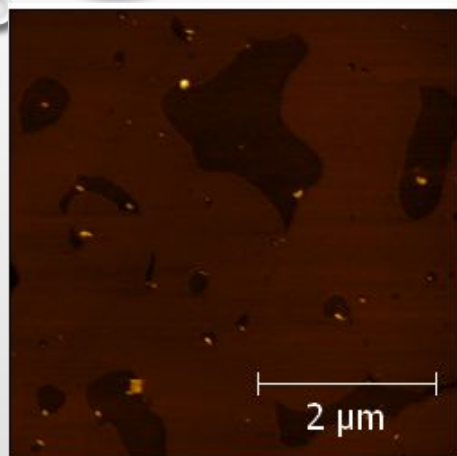
Топографии поверхности монослоев полученных методом АСМ на слюде

BSAMe18

BSAEt18

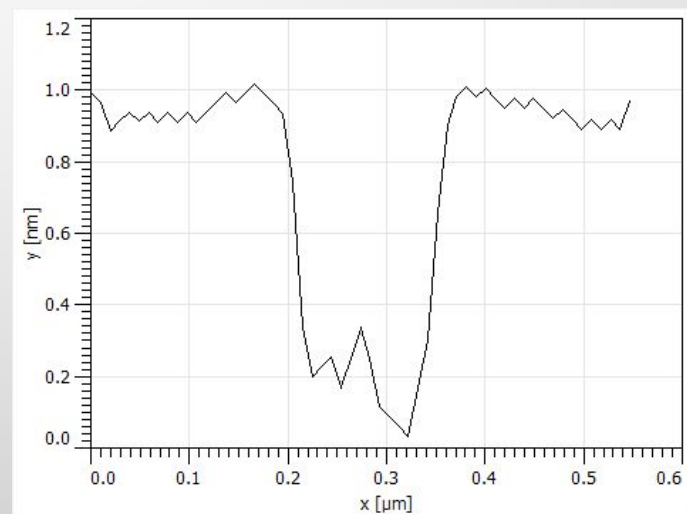
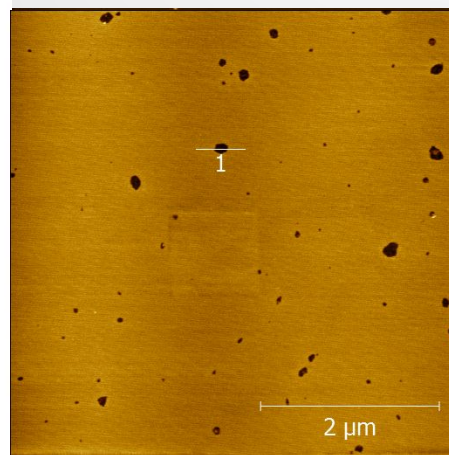
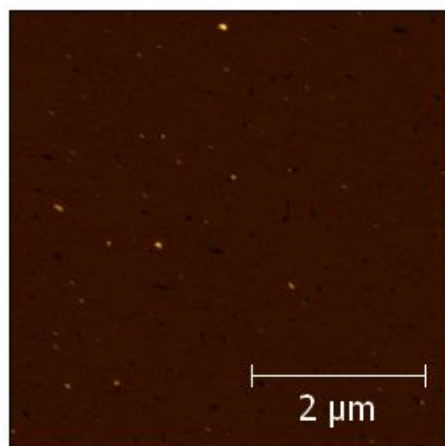
BSAEt18

BSABu18



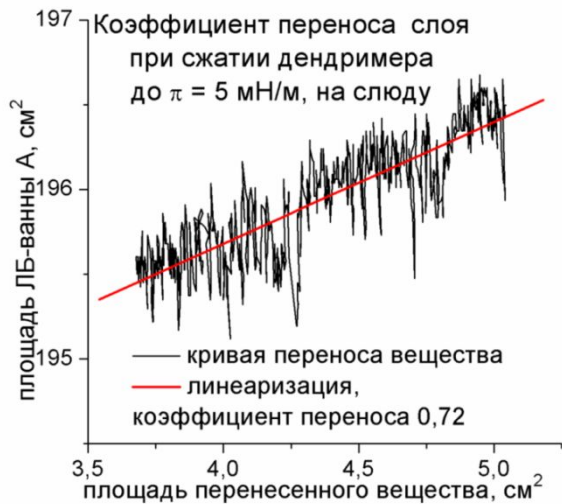
BSAMe16

BSAEt16



Степень заполнения более 80%, толщина около 1 нм, возможно обусловлено наклонным положением алкильных окончаний к поверхности подложки

МЕТОД ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ



Гидрофильная подложка

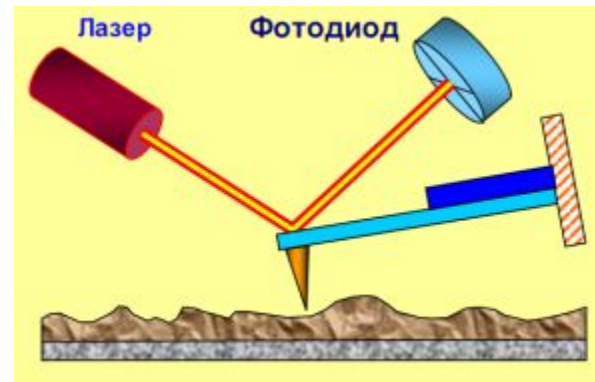
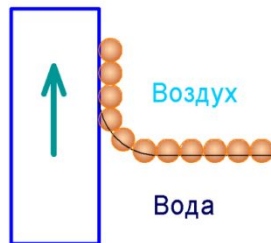


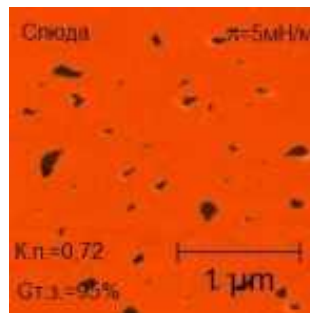
Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Атомно-силовая микроскопия позволяет получить топографию поверхности

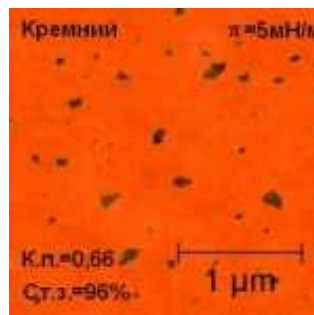
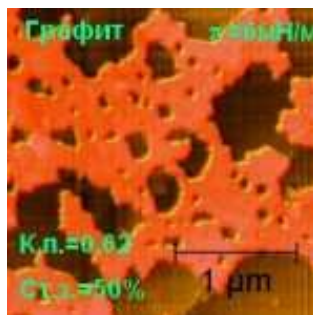
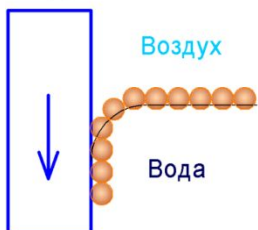


Атомно-силовой микроскоп Solver P47-PRO


Отношение площади монослоя на воде ΔS_n к площади подложки ΔS_p , на которую переносят монослой

$$K = \frac{\Delta S_n}{\Delta S_p}$$


Гидрофобная подложка



Вещество переносится при погружении/подъеме подложки

The slide features a light gray background with several realistic water droplets of various sizes scattered in the corners. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance. The main text is centered in a dark blue, serif font.

Дополнительные области применения метода Ленгмюра



Practical/Commercial Applications?

www.ksvltd.com



Изготовление проводящих пленок на основе полианилина методом Ленгмюра-Шеффера

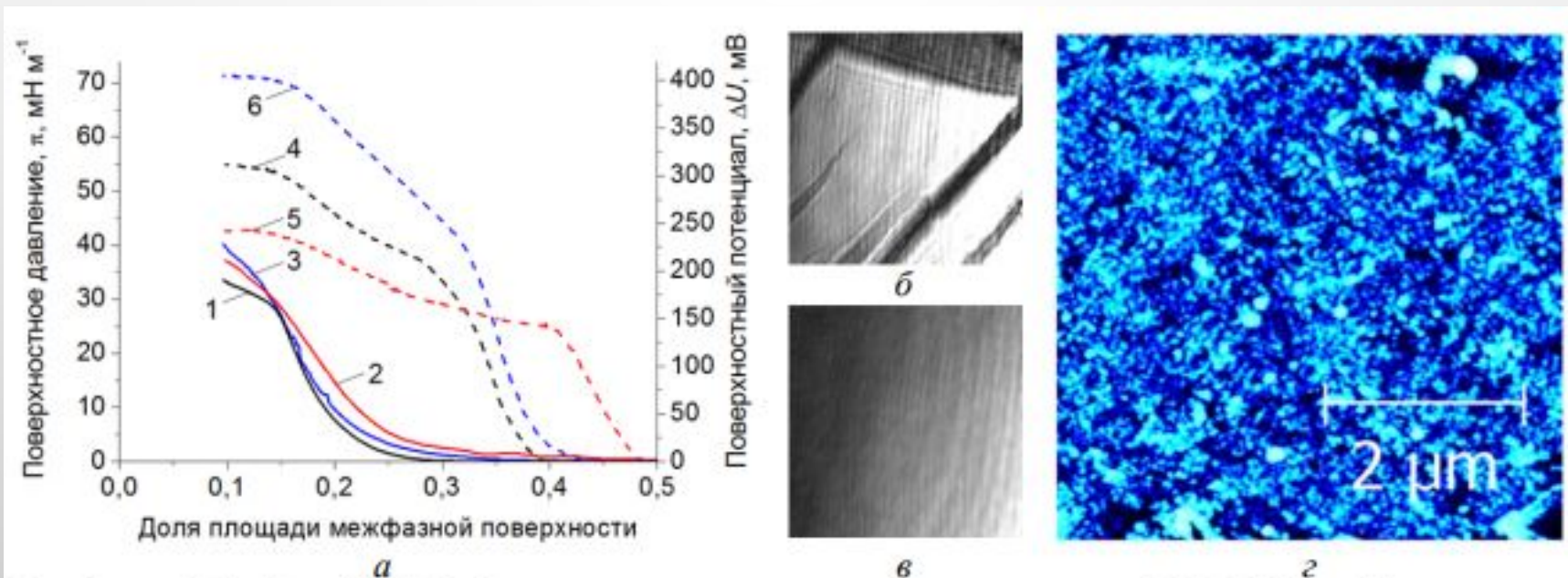
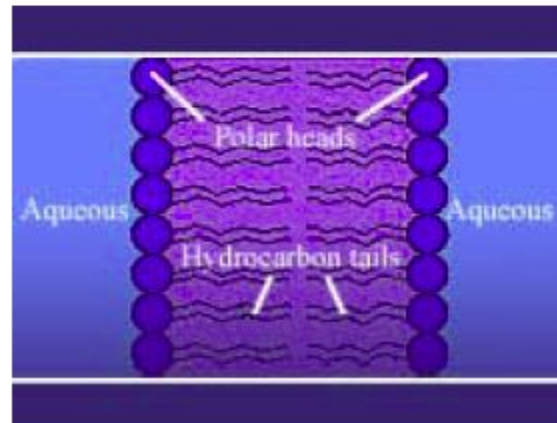


Рис. 3 – π - A (1–3) и ΔU - A (4–6) изотермы сжатия ленгмюровских слоев ПАНИ 100к, сформированных после растекания раствора в НМП (1, 4) или смеси НМП с толуолом (2, 3, 5, 6) на поверхности воды с рН 5.5 (1, 2, 4, 5) или водного раствора соляной кислоты с рН 2.0 (3, 6). $T = 20^\circ\text{C}$ (а); микрофотографии под углом Брюстера ленгмюровских слоев ПАНИ 100к, сформированных после растекания раствора в НМП при $\pi = 0 \text{ мН м}^{-1}$ (б), $\pi = 10 \text{ мН м}^{-1}$ (в); СЗМ-топография пленки 40 слоев ПАНИ 10к на поверхности кремниевой подложки (г).



Basic properties of biomembranes

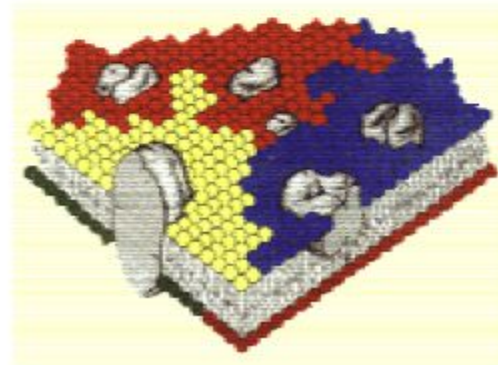
- Monolayers simple models of biological membranes
- Main components of mammalian plasma membrane and cell membranes are different lipids; phospholipids, sphingolipids, cholesterol etc.
- Studies with monolayers can help understanding the behaviour and role of different lipids in biological membranes





Interaction of biomolecules with membranes

- Basic research topics to understand and control the mechanism and interactions at molecular level
- Implications to biotechnology, pharmaceutical & cosmetic industry
 - Biocompatible surfaces
 - Incorporation of biomolecules in artificial membranes
 - Surface epidermal cell interactions
 - Drug delivery
 - Enzyme interactions
 - Respiratory Distress Syndrome (RDS)





Sensors

- Chemical sensors of LB films are developed for gas, bio, food, beverage etc applications.
- Gas and volatile organic compound (VOC) sensors requires large surface to bulk ratio. This gives higher signals for lower concentrations of gas and can improve reversibility of the detection process. LB layers are ideal candidates for these sensors.
 - Gas sensors have been developed for example for NO_x , SO_2 , CO , Cl_2 , NH_3 etc.
 - VOC sensors have been developed for example for acetic acid, citric acid, glutamic acid, ethanol, n-butyl acetate, hexanal, saxitoxin, sucrose quinine etc.
- Biosensors should be able to use small amount of analytes which is possible with LB film based sensors as they are nanoscale layers. Furthermore, the LB technology have been proven to enable controlled oriented immobilization of active biomolecules by using linker lipids or streptavidin-biotin-lipids.
 - Immunological assays; antibody-antigen reactions
 - Detection of biotin functionalized biomolecules



Спасибо за внимание!