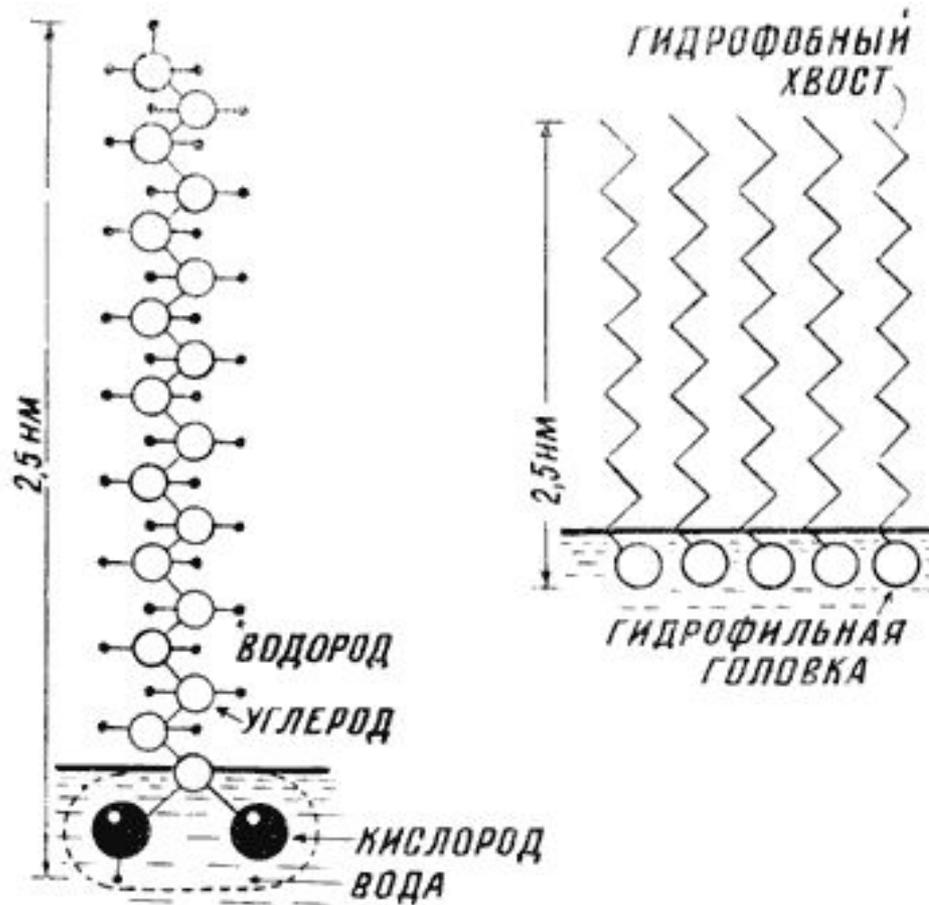


Мономолекулярные слои
(Пленки Ленгмюра-Блоджетт)

Преимущество ЛБ пленок

- Пленки Ленгмюра-Блоджетт (англ. [Langmuir–Blodgett film](#)) состоят из одного или более монослоев органических веществ.
- Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет **без значительных экономических затрат** (не требует вакуумирования и высоких температур) воспроизводимо получать молекулярные моно- и мультислои на основе органических веществ, включая и высокомолекулярные соединения (полимеры, в том числе биологически активные).
- **Уникальность** метода заключается
 - в возможности **послойно увеличивать толщину пленки**, формирующейся на твердой поверхности (толщина каждого слоя определяется размерами молекулы используемого органического вещества)
 - строго **контролировать структурное совершенство** получаемых пленок.

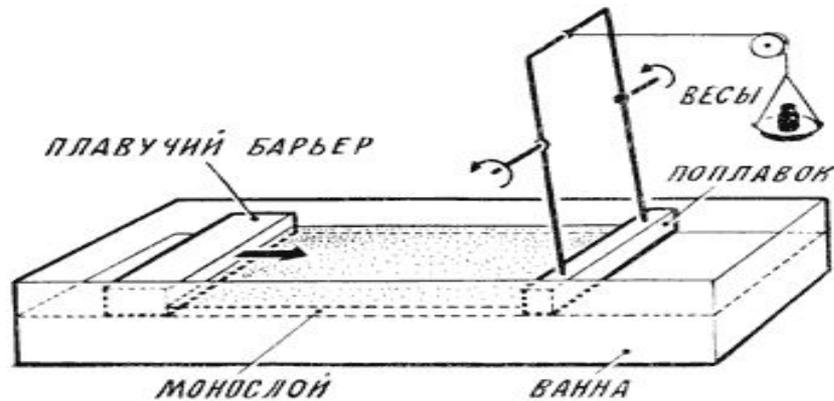
Образование мономолекулярного слоя на поверхности ВОДЫ



- Амфифильность – склонность к расположению сразу в двух фазах (водной и неводной)

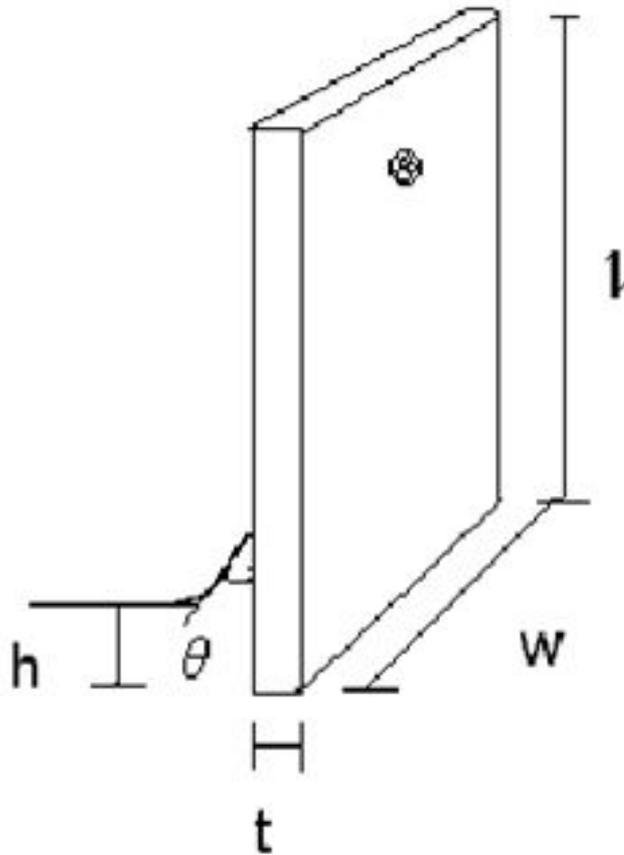
Молекула стеариновой кислоты

Ванна и весы Ленгмюра для измерения поверхностного давления монослоя



- Под действием внешней силы плавучий барьер движется вправо и сжимает монослой.
- Давление на поплавок уравнивается грузом.

Электронные весы Вильгельми – датчик поверхностного давления



□ W, l, t – ширина, высота, толщина пластинки Вильгельми

□ h – глубина погружения в воду

- Сила, действующая на пластинку Вильгельми, описывается формулой:

•
$$F = \rho g l w t + (-\rho' g h w t) + (2\sigma(t + w) \cos \theta),$$
₍₁₎

□ ρ, ρ' – плотность пластинки и субфазы соответственно,

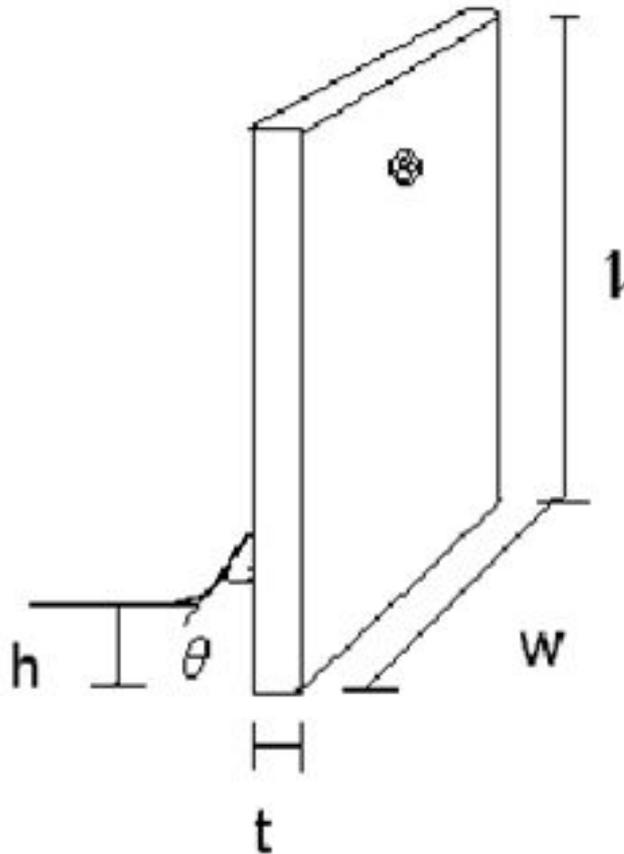
□ θ – контактный угол смачивания,

□ g – ускорение свободного падения.

- ✓ первое слагаемое - вес пластинки,
- ✓ второе слагаемое - сила Архимеда,
- ✓ третье слагаемое – поверхностное натяжение.

- Материал пластинки Вильгельми выбирается таким образом, чтобы $\theta=0$.

Электронные весы Вильгельми

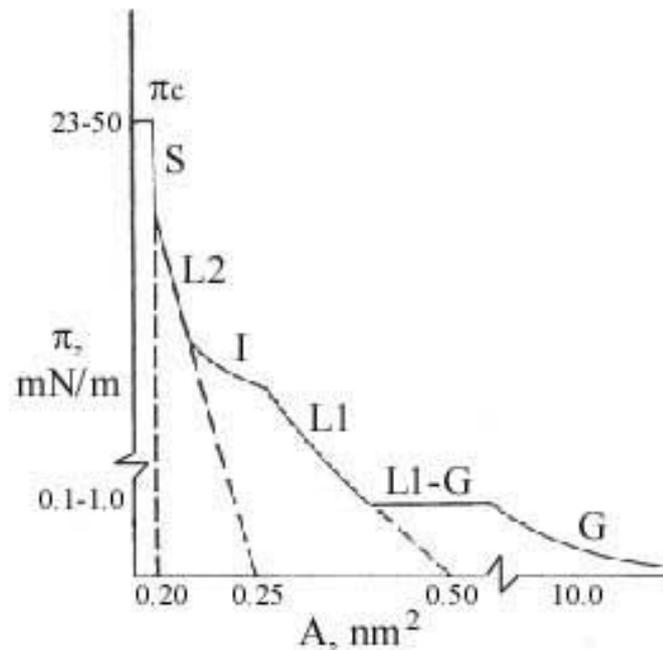
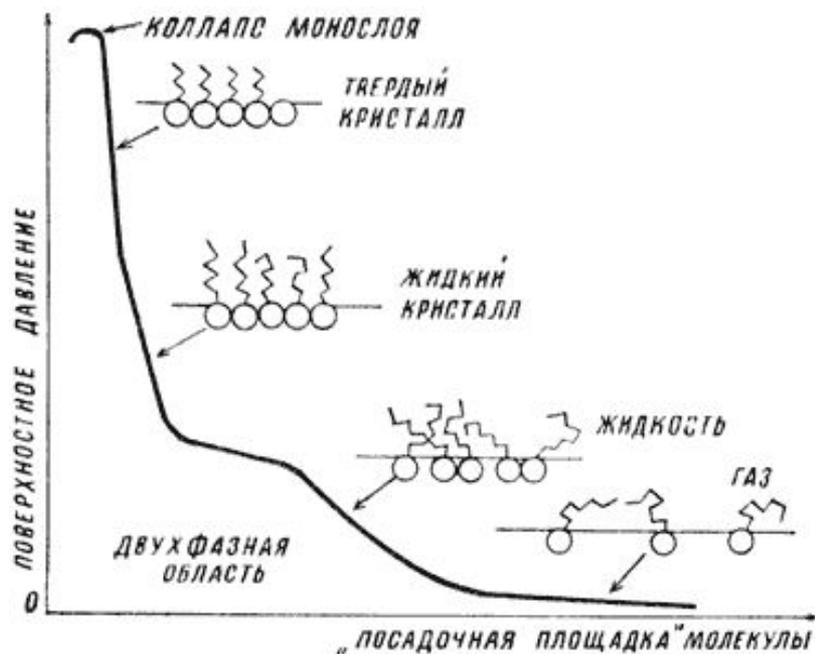


- Разность между
 - силой, действующей на пластинку, погруженную **в чистую воду**,
 - и силой, действующей на пластинку, погруженную **в воду, поверхность которой покрыта монослоем**, задается формулой (2).

$$\Delta F = 2(\sigma' - \sigma)(t + w),$$

- где σ' – поверхностное натяжение чистой воды.
- Для пластинки Вильгельми характерно $t \ll w$
- Разность $(\sigma' - \sigma)$ – называется поверхностным давлением и обозначается - π

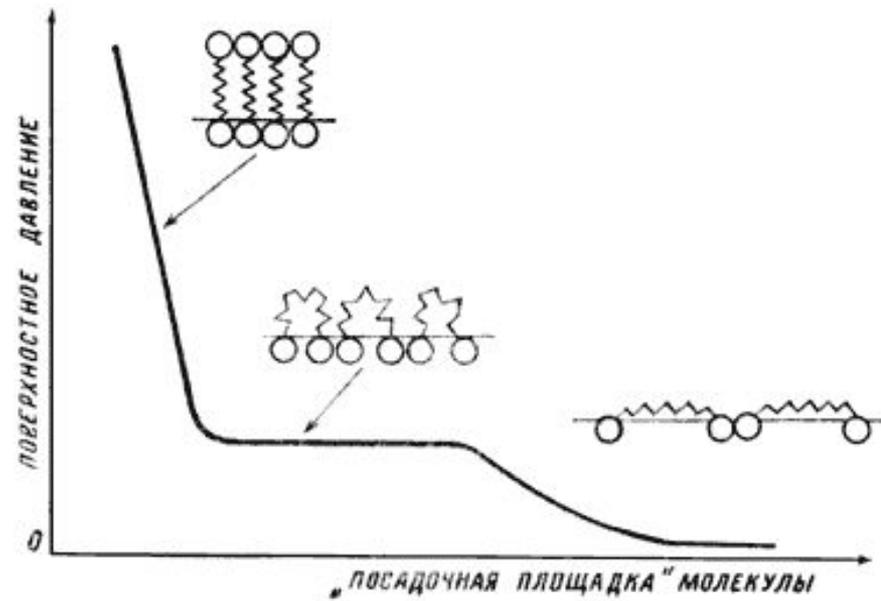
Последовательность различных двумерных фаз при движении барьера



Коллапс пленки наступает при давлениях ~ 50 мН/м, что соответствует трехмерному давлению 10^7 Н/м² (10 МПа), или примерно 100 атмосфер

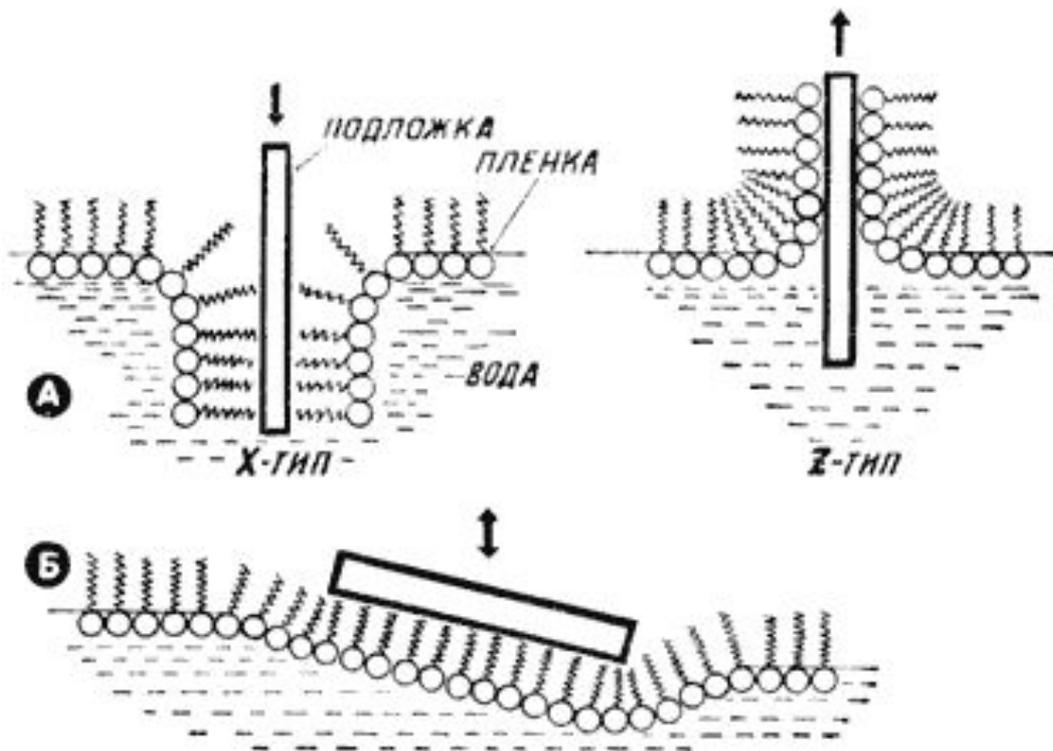
- Участок G на изотерме соответствует состоянию двумерного газа,
- плато L1-G соответствует переходному состоянию жидкость-газ,
- L1 – это жидкость,
- 1 – переход от жидкого состояния к жидкокристаллическому,
- L2 – это состояние жидкого кристалла,
- S – твердокристаллическое состояние.

Изотерма для пленки из молекул с двумя полярными головками



Перенос монослоев амфифильных молекул с поверхности воды на твердую подложку

Метод Ленгмюра - Блоджетт

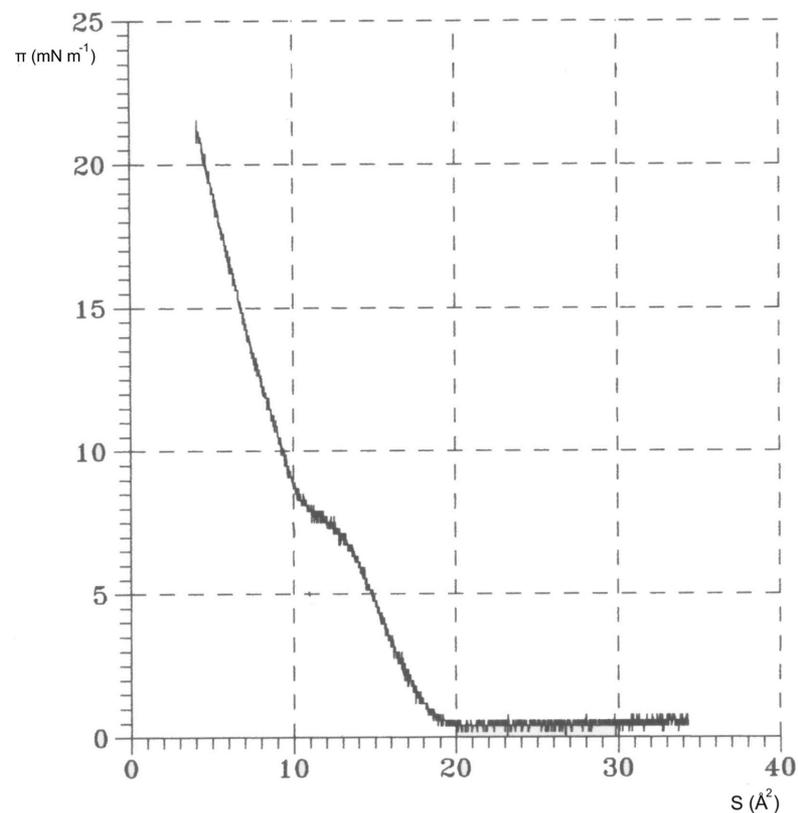
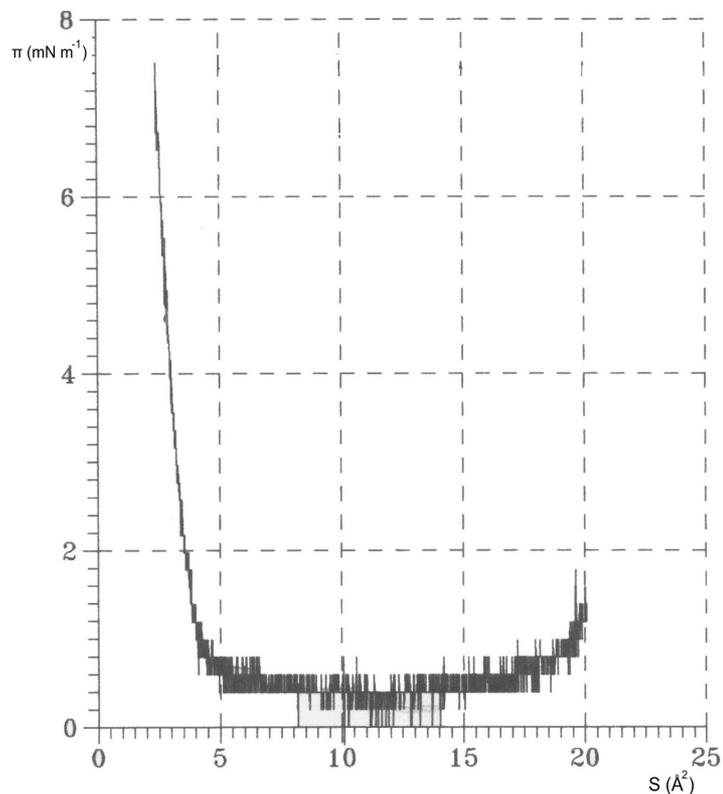


слои
как X-типа (молекулярные
хвосты направлены к
подложке),
так и Z-типа
(обратное направление)

слои
X-типа

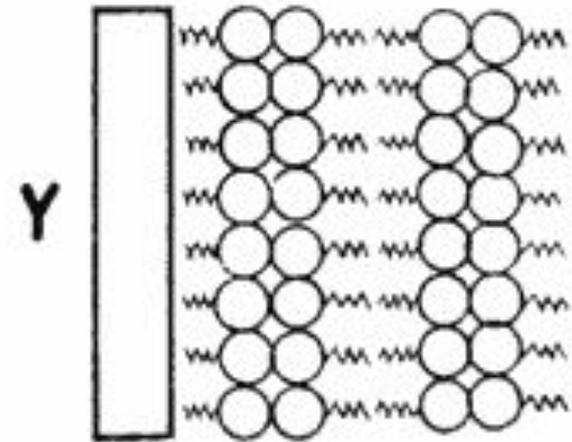
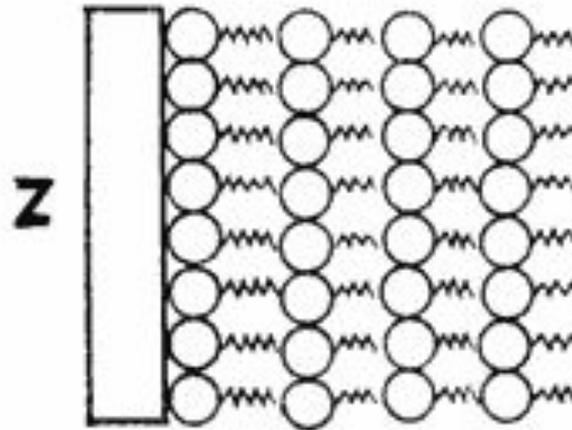
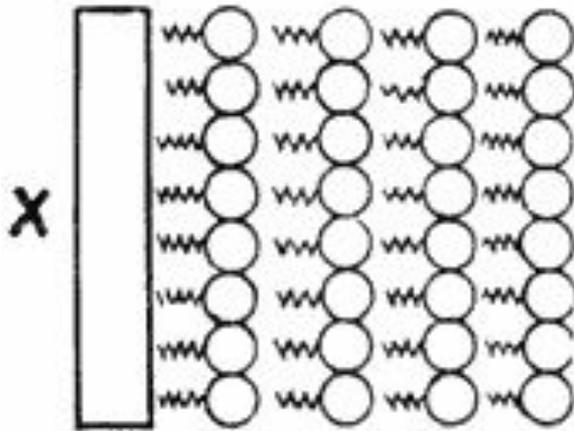
Метод Шеффера

Экспериментальные π -S изотермы



π -S isotherm of hexamethylcyclotrisiloxane and hexaethylcyclotrisiloxane
 $[(C_n H_{2n+1})_2 SiO]_3$, $n=1$ и 2

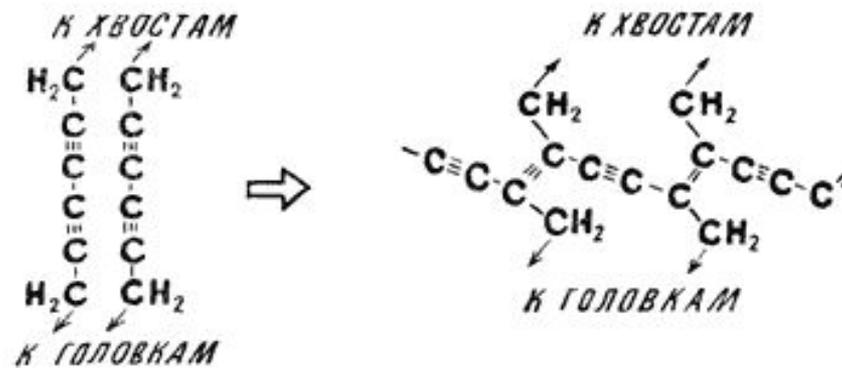
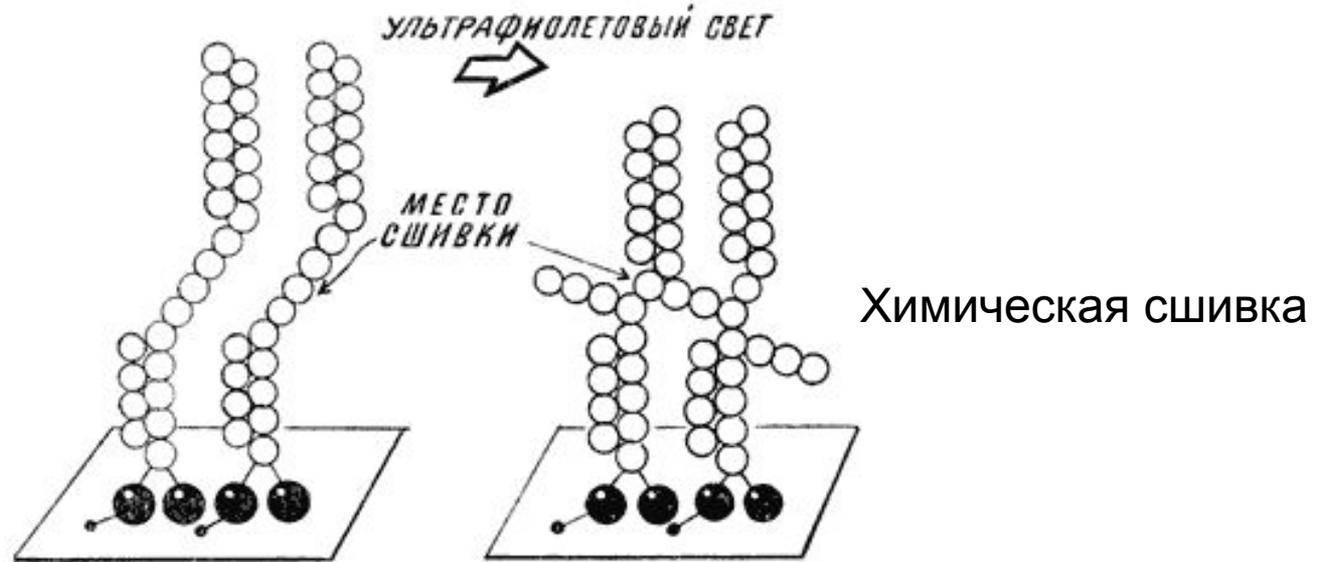
Многослойные структуры X-, Z- и Y-типов



Полярные структуры

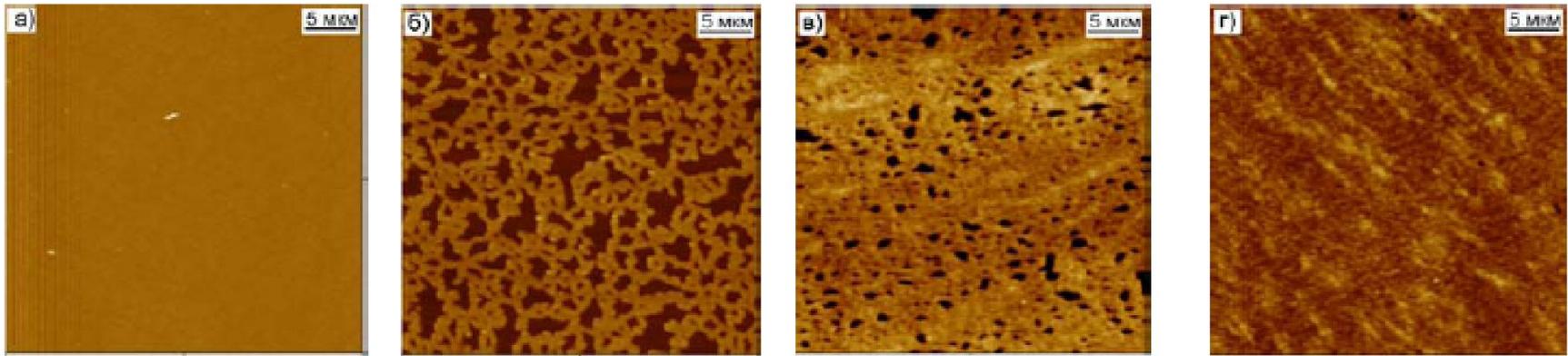
Неполярная двухслойная
упаковка, напоминающая
устройство биологической
мембраны

Полимеризация монослоя



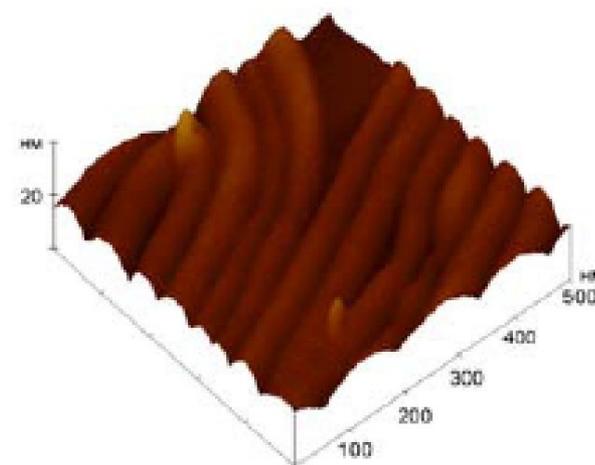
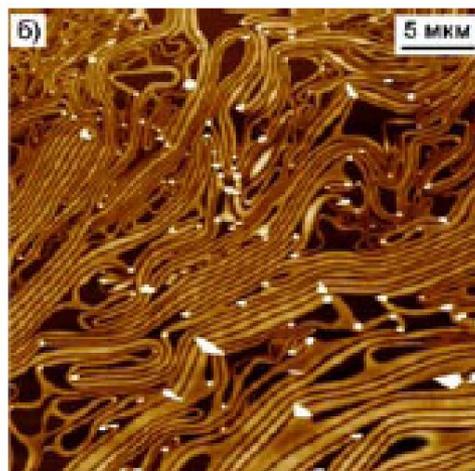
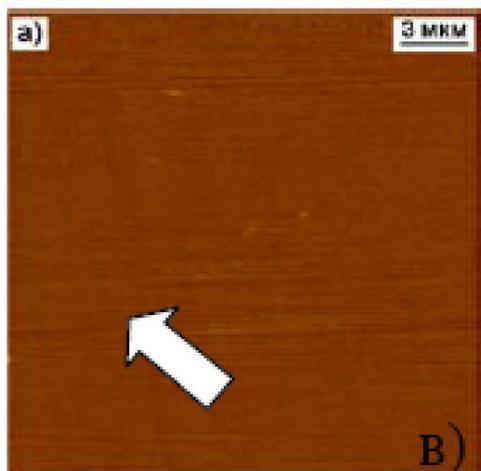
Производные диацетилена

АСМ-изображения топографии монослойной пленки



- Поли-4-винилпиридин (ПВП, $M_w = 73$ кДа) при поверхностном давлении на монослой
 - 3 мН/м (а),
 - 6 мН/м (б); образование “лабиринтоподобной” складчатой структуры и рост самих складок,
 - 15 мН/м (в),
 - 20 мН/м (г) сближение складок без дальнейшего изменения их высоты и формирование впоследствии однородной структуры, в которой складки расположены вплотную друг к другу

АСМ-изображения монослойной пленки



- ПММА при поверхностном давлении на монослой 11 мН/м (а);
- ПВК при поверхностном давлении на монослой 8,5 мН/м (б);
- объемное изображение пленки ПВК при поверхностном давлении на монослой 8,5 мН/м (в)

Полезные свойства мультислоев

- **молекулярная ориентация** в нем строго фиксирована;
- имеется резко выраженная зависимость от направления - **структурная анизотропия** - вдоль и поперек плоскостей монослоев;
- мультислой можно собрать из монослоев **различных специально подобранных веществ**.
 - Каждому веществу (молекуле) можно поручить выполнение какой-то функции

Практическое применение пленок Ленгмюра-Блоджетт

- **В наноэлектронике:**

- нанолитография с разрешением 20-50 нм,
- изолирующие и проводящие ультратонкие пленки,
- туннельные диэлектрики,
- пассивирующие и защитные покрытия,
- элементная база молекулярной электроники,
- матрицы с полупроводниковыми наночастицами,
- матрицы для создания ультратонких слоев окислов металлов,

- **В оптике:**

- активные слои для записи информации оптическим способом и атомно-зондовым методом,
- фотохромные покрытия со встроенными светочувствительными белковыми молекулами,
- просветляющие покрытия,
- дифракционные решетки,
- интерференционные и поляризационные светофильтры,
- удвоители частот,
- барьерные слои в фотодиодах,

- **В прикладной химии:**

- химия поверхности и поведения частиц на поверхности,
- катализ,
- фильтрация и обратный осмос мембран,
- адгезия,

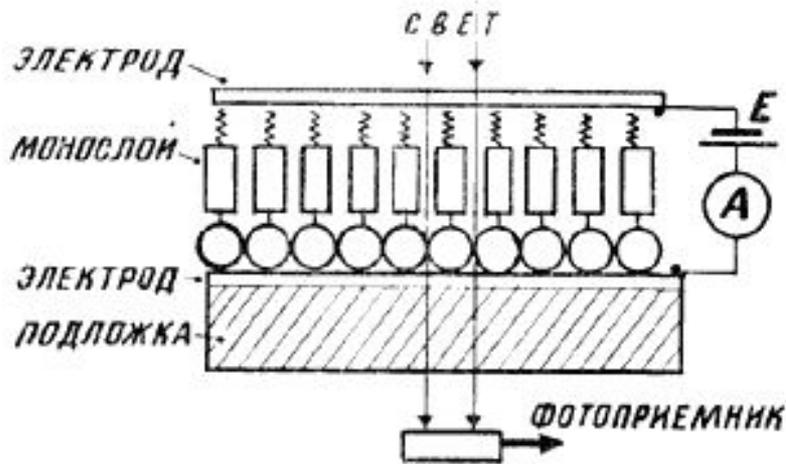
- **В микромеханике:**

- антифрикционные покрытия,

- **В биологии:**

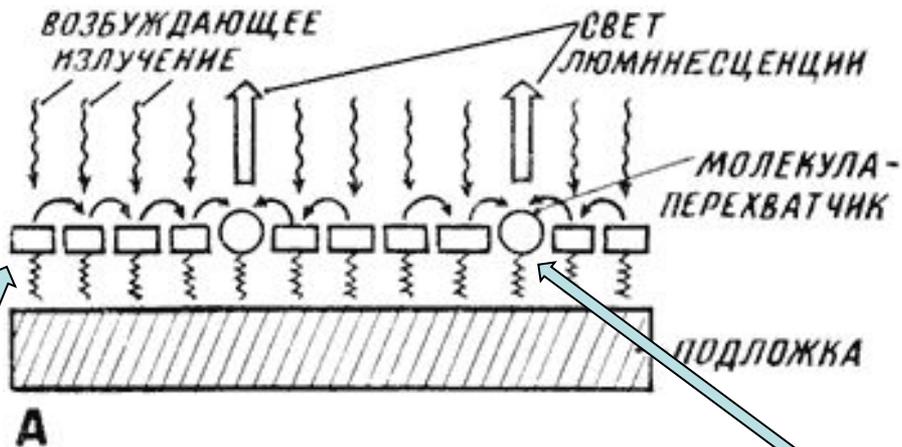
- биосенсоры и датчики (электронные и электрохимические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными молекулами или молекулярными комплексами).

Свойства и применение монослоев



- Сдвиг полос оптического поглощения вещества
- Измерение туннельного тока во внешней цепи

Механизм концентрации энергии (эффект фотонной воронки)



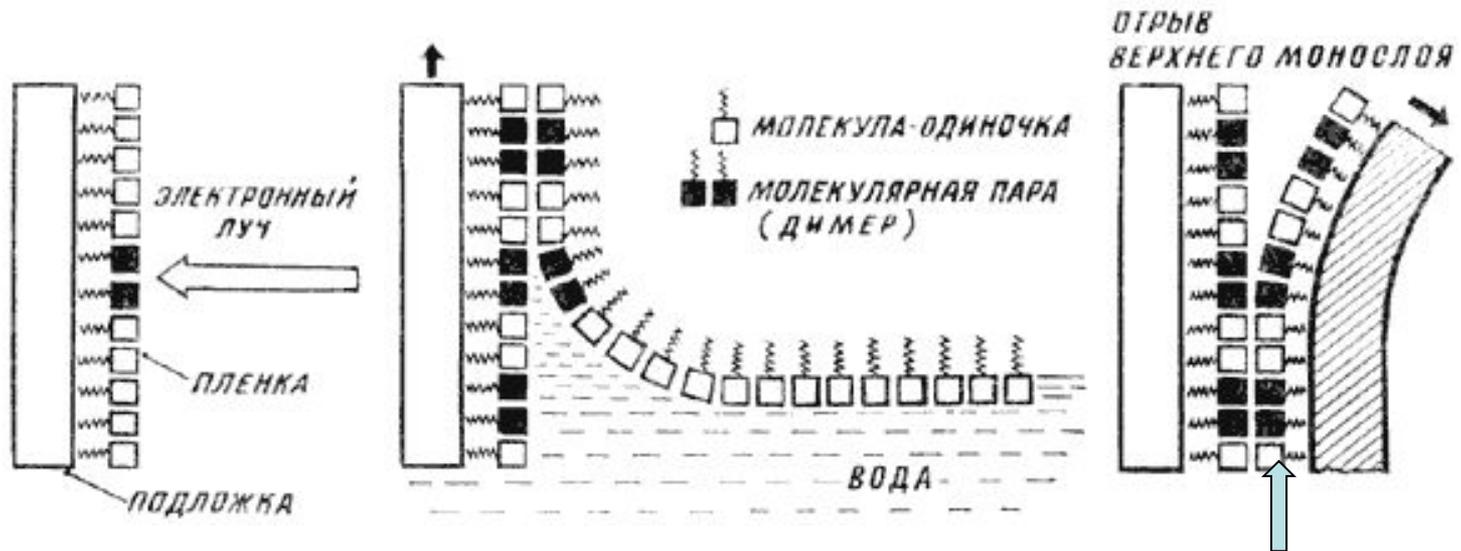
молекулы, поглощающие свет

молекулы-перехватчики,
отнимающие энергию от
поглотителей



- На начальной стадии фотосинтеза в зеленых растениях свет поглощается молекулами хлорофилла определенного типа.
- Возбужденные молекулы живут достаточно долго, и само возбуждение может перемещаться по одноптипным плотно расположенным молекулам.
- Такое возбуждение называется экситоном.
- Движение экситона заканчивается в момент попадания его в «яму», роль которой играет молекула хлорофилла другого типа с несколько меньшей энергией возбуждения.

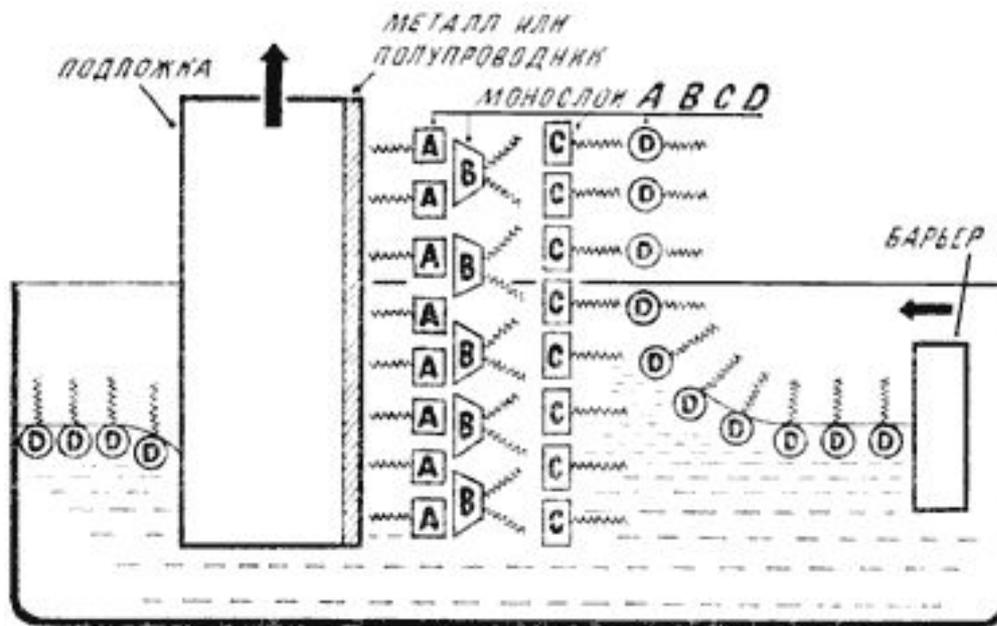
Перенос информации от одного монослоя к другому



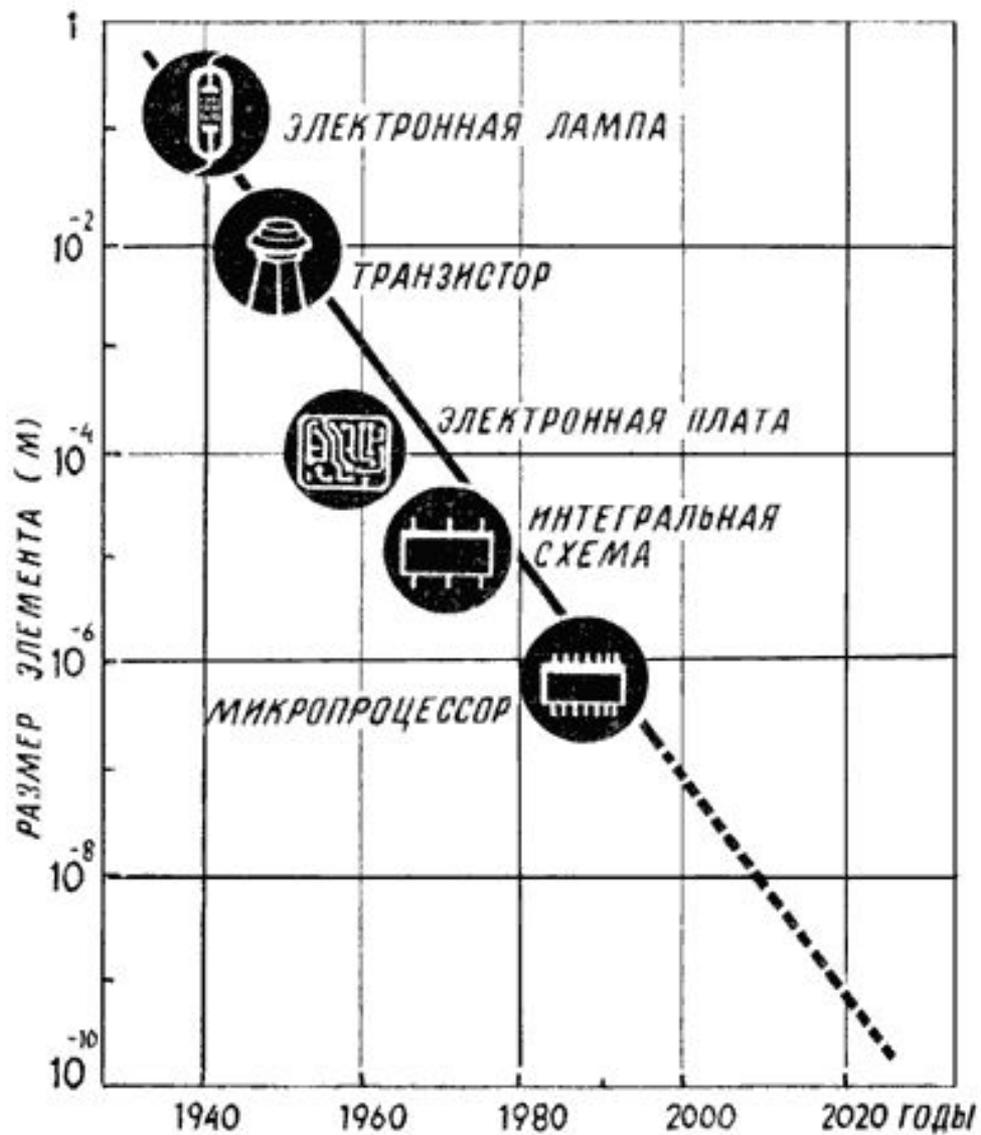
Точная копия информации, записанной электронным лучом, на полимерной пленке

- Процесс аналогичен процессу репликации информации с молекул ДНК - хранителей генетического кода - на молекулы РНК, переносящие информацию к месту синтеза белков в клетках живых организмов

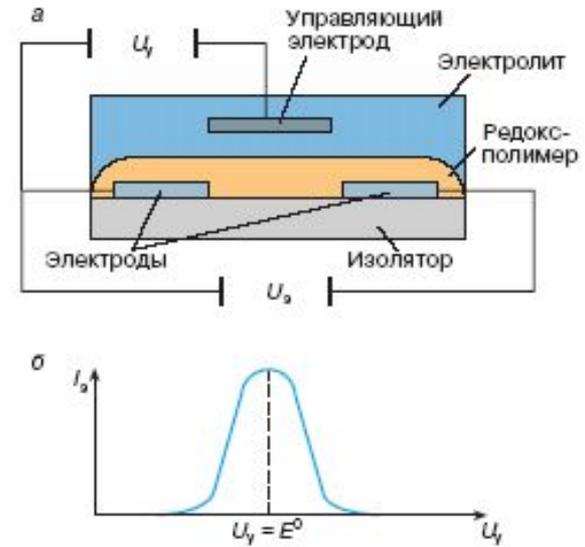
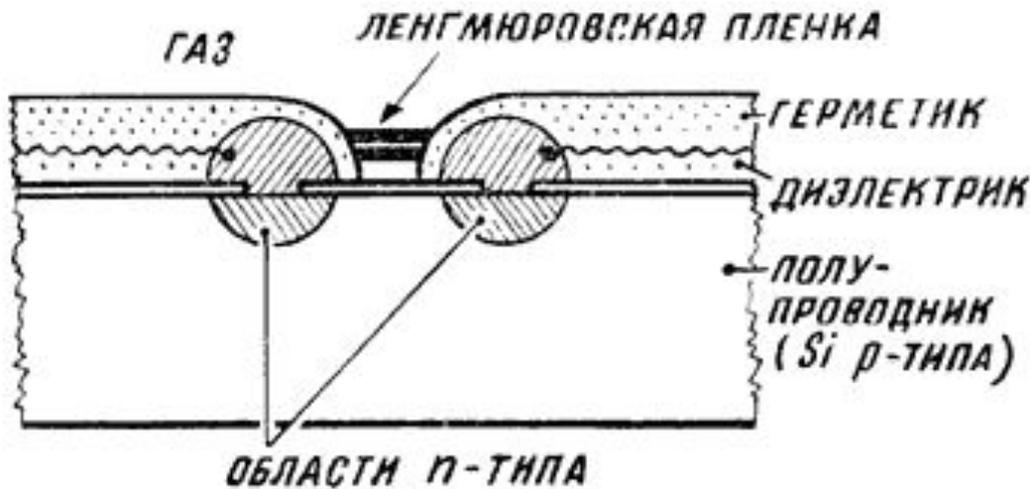
Молекулярное зодчество



- Ансамбли из органических молекул различного функционального назначения



«Искусственный нос» (химический датчик (сенсор))



- Обнаружение только тех газов, молекулы которых избирательно пропускаются ленгмюровской пленкой к чувствительной поверхности полупроводникового транзистора.
- Изменяя структуру пленки, можно детектировать разные химические вещества

Микроэлектрохимический транзистор с применением проводящего полимера или редокс-полимера