Материалы к семинару 12

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПЛЕНКА - такой поверхностный слой, отдельные компоненты которого (или хотя бы один из них) отсутствуют в объемных фазах. Наиболее распространены пленки нерастворимых [веществ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) на поверхности [воды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/786.html) и водных [растворов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3823.html). В случае дифильных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) происходит растекание [жидкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) и образование [мономолекулярного слоя](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2690.html).

Мономолекулярные пленки на поверхности [воды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/786.html) могут находиться в трех двухмерных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Жидкие и твердые пленки называют конденсированными. Если силы, действующие между [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в пленке, сравнительно невелики, то [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) ПАВ стремятся удалиться друг от друга на возможно большие расстояния. Такую пленку называют газообразной.

Газообразные пленки характерны для дифильных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) с числом углеродных [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) в цепи 12-20.

При относительно длинных углеводородных радикалах дифильных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), содержащих более 20-24 [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [углерода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4636.html), образуются конденсированные пленки вследствие сильного взаимодействия между углеводородными радикалами. [Молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) обычно ориентируются параллельно друг другу и перпендикулярно к поверхности [воды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/786.html), образуя своеобразный «частокол». При свободном перемещении [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в пленках их можно считать жидкими. Если действующие между радикалами [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) силы настолько велики, что [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) не могут перемещаться, то конденсированные пленки можно рассматривать как твердые.

# Метод Ленгмюра-Блоджетт

* [Краткая история](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html#history)
* [Поверхностное натяжение](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html#tens)
* [Установка Ленгмюра-Блоджетт](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html#LBbath)
* [Изотерма сжатия и перенос монослоя](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html#phase)

[Краткая история](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html" \l "cont)

Основы современных представлений о мономолекулярных пленках были заложены в работах А. Покельс и Рэлея в конце XIX – начале XX веков.

Исследуя явления происходящие на водной поверхности при загрязнении ее маслом Покельс установила, что значение поверхностного натяжения воды зависит от площади водной поверхности и объема наносимого на поверхность воды масла.

Рэлей, объясняя экспериментальные результаты полученные Покельс, предположил, что при нанесении на водную поверхность достаточно малого объема масла оно самопроизвольно растекается мономолекулярным слоем, а при уменьшении площади поверхности воды до критической молекулы масла образуют, касаясь друг друга, плотно упакованную структуру, что приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения воды.

Наибольший вклад в изучение мономолекулярных пленок внес И.Ленгмюр. Ленгмюр был первым, кто занялся систематическим изучением плавающих монослоев на поверхности жидкости. Ленгмюр дал объяснение результатов экспериментов по снижению поверхностного натяжения водных растворов в присутствии поверностно-активных веществ, в 1917г. Разработал конструкцию прибора для прямого измерения внутреннего давления в монослое (весы Ленгмюра) и предложил новый экспериментальный метод для изучения мономолекулярных слоев. Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества, представляющие собой полярные молекулы органических веществ содержащих гидрофильную часть – “голову” и гидрофобную часть – “хвост”, способны растекаясь по водной поверхности мономолекулярным слоем снижать ее поверхностное натяжение. Изучая зависимость поверхностного давления (поверхностное давление в монослое – отношение силы межмолекулярного отталкивания противодействующей сжатию пленки, к единичной длине монослоя (Н/м)) от площади монослоя, Ленгмюр обнаружил существование различных фазовых состояний монослоя.

Мономолекулярные пленки нерастворимых амфифильных веществ на поверхности жидкости получили название – Ленгмюровские пленки.

В начале 30-х годов К.Блоджетт осуществила перенос мономолекулярных пленок нерастворимых жирных кислот на поверхность твердой подложки, получив таким образом мультислойные пленки.

Подход Блоджетт, основанный на методике Ленгмюра, получил название технологии Ленгмюра-Блоджетт, а полученные таким способом пленки – пленки Ленгмюра-Блоджетт.

[Поверхностное натяжение](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html" \l "cont)

Рассмотрим двухфазную систему “газ-жидкость”.

Молекулы жидкости, находясь в объеме фазы, испытывают действие сил притяжения (когезии) со стороны окружающих молекул. Эти силы уравновешивают друг друга и равнодействующая их равна нулю. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела “воздух-вода”, испытывают со стороны граничащих фаз действие разных по величине сил. Сила притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема воздуха. Таким образом, равнодействующая сила, действующая на молекулу на поверхности жидкости, направлена внутрь объема жидкой фазы, сокращая площадь поверхности до минимально возможного значения при данных условиях.

Для увеличения поверхности жидкости нужно совершить определенную работу по преодолению внутреннего давления жидкости.

Увеличение поверхности сопровождается увеличением поверхностной энергии системы – энергии Гиббса. Бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса dG с бесконечно малым изменением поверхности dS при постоянстве давления p и температуры T дается выражением:

dG=http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gifdS,

где http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif- поверхностное натяжение. Таким образом, поверхностное натяжение

http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif=(http://lb-lab.narod.ru/technol/d.gifG/http://lb-lab.narod.ru/technol/d.gifS)| T,p,n = const,

где n – число молей компонентов.

Энергетическое определение: поверхностное натяжение – есть удельная свободная поверхностная энергия Гиббса. Тогда поверхностное натяжение равно работе затраченной на образование единицы поверхности (Дж/м2).

Силовое определение: поверхностное натяжение – это сила, на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить поверхность тела до минимально возможной при данном объеме и условиях (Н/м).

[Дж/м2 = Н\*м/м2 = Н/м]

Согласно второму закону термодинамики, энергия Гиббса системы самопроизвольно стремиться к минимальному значению.

С увеличением температуры значение поверхностного натяжения границы раздела “газ-жидкость” уменьшается.

Рассмотрим поведение поверхностного натяжения на границе раздела фаз “газ-жидкость” в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Вещества, присутствие которых на границе фаз приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения , называются ПАВ.

ПАВ имеют несимметричное строение молекулы, которая состоит из полярных и неполярных групп. Полярная группа обладает дипольным моментом и имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают группы –COOH, –OH, –NH2, –CHO и др.

Неполярная часть молекулы ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь (радикал).

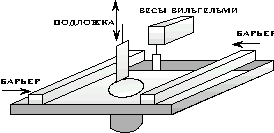
Молекулы ПАВ самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз в соответствии с условием уменьшения энергии Гиббса системы: полярные группы располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу – воздух.

Молекулы ПАВ, в особенности их углеводородные радикалы, находясь на границе раздела “воздух-вода”, слабее взаимодействуют с молекулами воды, чем молекулы воды друг с другом. Таким образом, суммарная стягивающая сила на единицу длинны уменьшается приводя к уменьшению значения поверхностного натяжения по сравнению с чистой жидкостью.

[Установка Ленгмюра-Блоджетт](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html" \l "cont)

В состав установки для изучения пленок Ленгмюра и получения пленок Ленгмюра-Блоджетт входят следующие основные блоки:

* емкость, в которой находится жидкость (субфаза), называемая ванной,
* поверхностные барьеры, движущиеся встречносогласованно по краям ванны,
* электронные весы Вильгельми, для измерения величины поверхностного давления в монослое,
* устройство перемещения подложки.



Сама ванна обычно изготавливается из политетрафторэтилена (фторопласта), что обеспечивает химическую инертность и предотвращает возможность утечки субфазы. Материалом для изготовления барьеров может также быть гидрофобный фторопласт, либо иной химически инертный  материал.

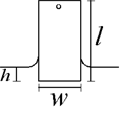
Термостабилизация осуществляется циркуляцией воды по системе каналов находящихся под дном ванны.

Установка располагается на виброзащитном основании в специализированном помещении с искусственным климатом - “чистая комната”. Все используемые химические реактивы должны иметь высшую степень чистоты.

Для измерения поверхностного давления в монослое в современных установках Ленгмюра-Блоджетт используется датчик поверхностного давления – электронные весы Вильгельми.

Действие датчика основано на принципе измерения усилия необходимого для компенсации воздействия на пластинку Вильгельми силы поверхностного давления в монослое на границе раздела “субфаза-газ”.

Рассмотрим силы действующие на пластинку Вильгельми.

****

W, l, t – ширина, длинна и толщина пластинки Вильгельми соответственно; h – глубина погружения в воду.

Результирующая сила, действующая на пластинку Вильгельми, состоит из трех составляющих: Сила=вес-сила Архимеда+поверхностное натяжение.

F=http://lb-lab.narod.ru/technol/ro.gifglwt-http://lb-lab.narod.ru/technol/ro.gif’ghwt+2http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif(t+w)coshttp://lb-lab.narod.ru/technol/teta.gif ,

где http://lb-lab.narod.ru/technol/ro.gif,http://lb-lab.narod.ru/technol/ro.gif’ – плотность пластинки и субфазы соответсвенно, http://lb-lab.narod.ru/technol/teta.gif- контактный угол смачивания, g – ускорение свободного падения. Материал пластинки Вильгельми выбирается таким образом, чтобы http://lb-lab.narod.ru/technol/teta.gif=0.

Поверхностное давление – есть разность между силой действующей на пластинку погруженную в чистую воду и силой действующей на пластинку погруженную в воду, поверхность которой покрыта монослоем:

http://lb-lab.narod.ru/technol/delta.gifF=2(http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif’-http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif)(t+w),

где http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif’ – поверхностное натяжение чистой воды. Для пластинки Вильгельми характерно t<<w, а разность (http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif’-http://lb-lab.narod.ru/technol/sigma.gif) – называется поверхностным давлением и обозначается - http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif. Тогда поверхностное давление

http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif= http://lb-lab.narod.ru/technol/delta.gifF/2t=http://lb-lab.narod.ru/technol/delta.gifmg/2t [Н/м],

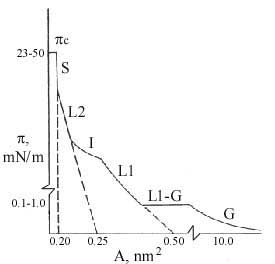
где m – измеряемая весами Вильгельми величина.

[Изотерма сжатия и перенос монослоя](http://lb-lab.narod.ru/technol/technol.html" \l "cont)

Особенностью метода Ленгмюра-Блоджетт является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, предварительно формируется на поверхности субфазы и впоследствии переносится на поверхность подложки.

Формирование упорядоченого монослоя на поверхности субфазы происходит следующим образом. Определенный объем раствора исследуемого вещества в легколетучем растворителе наносится на поверхность субфазы. После испарения растворителя на поверхности воды образуется мономолекулярная пленка, молекулы в которой расположены хаотически.

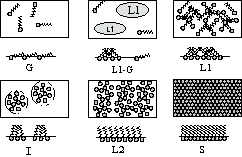
При постоянной температуре T состояние монослоя описывается изотермой сжатия http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif-А, отражающей соотношение между величиной поверхностного давления барьера http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gifи удельной молекулярной площадью А.



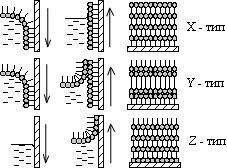
С помощью подвижного барьера монослой поджимается до получения сплошной пленки с плотной упаковкой молекул, в которой удельная молекулярная площадь А приблизительно равна площади поперечного сечения молекулы, а углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально.

Линейные участки на зависимости http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif-А, отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются величиной А0 - площадью приходящейся на молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось А (http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif =0 мН/м).

Следует отметить, что фазовое состояние локализованного на границе раздела “субфаза-газ” монослоя амфифильного вещества (АМФВ) определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе “субфаза-монослой” и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы. Выделяют газообразные G, жидкие L1, жидко-кристаллические L2 и твердо- кристаллические S монослои.



Сформированный монослой, состоящий из плотноупакованных молекул АМФВ, переносится на движущуюся вниз-вверх через поверхность воды твердую подложку. В зависимости от типа поверхности подложки (гидрофильная или гидрофобная) и последовательности пересечения подложкой поверхности субфазы с монослоем и без монослоя, можно получать ПЛБ с симметричной (Y) или асимметричной (X, Z) структуры.



Значение поверхностного давления http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gif, при котором проводится перенос монослоя на подложку, определяется по изотерме сжатия данного АМФВ и соответствует состоянию с плотной упаковкой молекул в монослое. В процессе переноса давление http://lb-lab.narod.ru/technol/pi.gifподдерживается постоянным за счет сокращения площади монослоя движущимися барьерами.

Критерием степени покрытия подложки монослоем, является коэффициент переноса k, который определяется по формуле:

k=(S’-S")/Sn,

где S’, S" - площадь монослоя в момент начала переноса и после окончания переноса соответственно, Sn - площадь подложки.

Для получения однородной по толщине пленки Ленгмюра-Блоджетт, поверхность подложки должна иметь шероховатость Rz<=50нм.

Задачи для самостоятельного решения

1 Вычислите коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при 20 °С. Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728,

0,0323 и 0,0160 Дж/м2. Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

**2.** Взяты вещества гептан и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны 0,0402 и 0,0556 Дж/м2, а работы адгезии равны 0,0419

и 0,0948 Дж/м2?

**3.** Будет ли растекаться йодбензол по поверхности воды при 16,8 °С, если поверхностное натяжение воды, йодбензола и межфазное натяжение соответственно равны 0,0733, 0,0403, 0,0457 Дж/м2?

**4.** Найдите поверхностное натяжение на границе раздела гексан – вода после взбалтывания гексана с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение гексана и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0184 и 0,0727 Дж/м2.

**5.** Взяты вещества йодистый этил и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны 0,0498 и 0,0556 Дж/м2, а работы адгезии равны 0,0637 и 0,0948 Дж/м2?