

# Пленки

## Лэнгмюра - Блоджетт



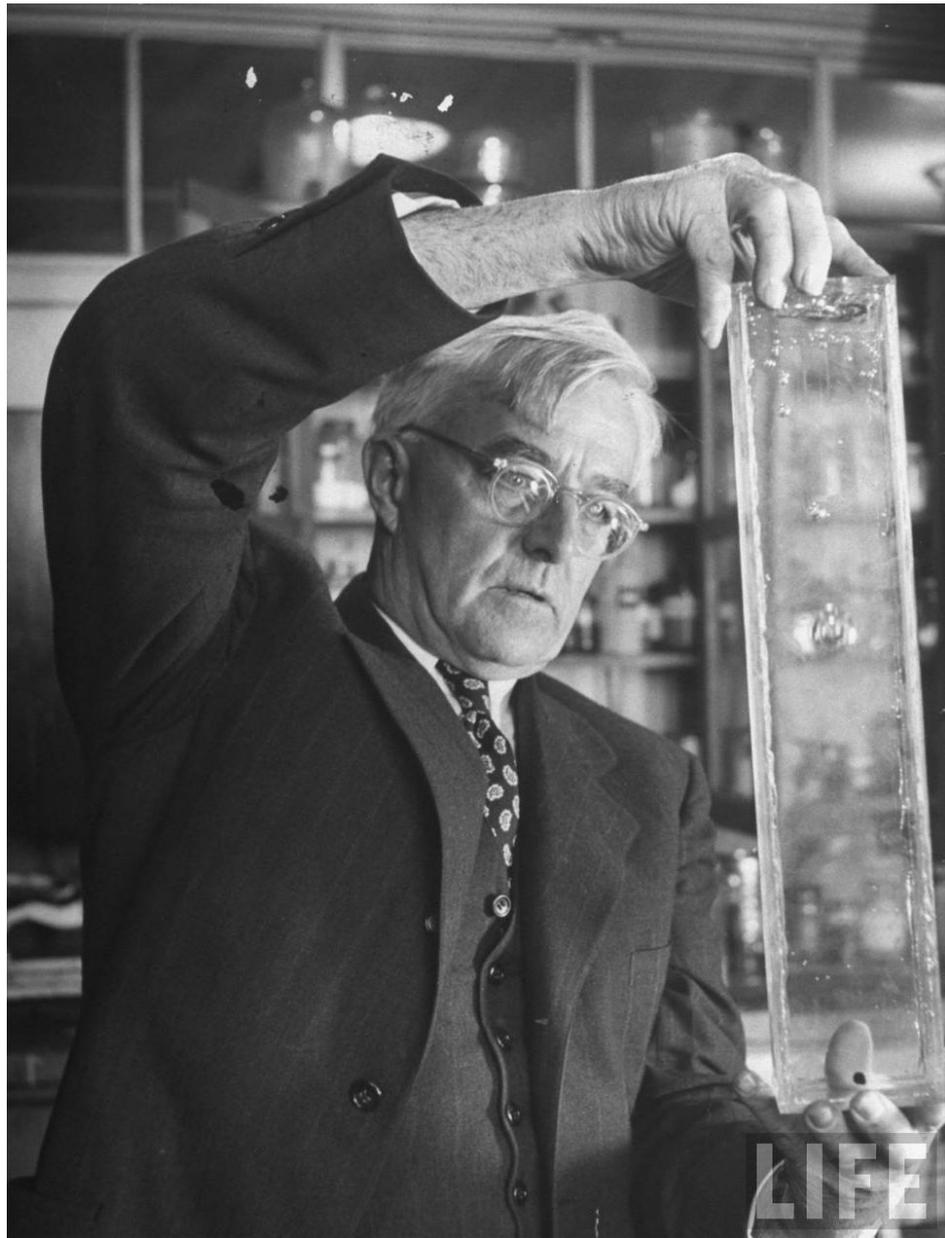
## Ирвинг Ленгмюр

Время и место научной  
деятельности –  
начало XX в., США

- Уравнение изотермы адсорбции (изотерма Ленгмюра) (1916)
- Исследования мономолекулярных адсорбционных слоев на поверхности жидкостей (пленки Ленгмюра-Блоджетт) (1916)
- Строение электронных оболочек атомов (1919)



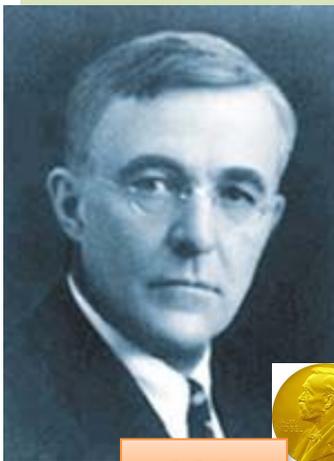
Кэтрин Блоджетт родилась в 1898 году, росла без отца и даже не имела возможности регулярно посещать среднюю школу, но все же смогла в 19 лет окончить не только бакалавриат колледжа Брин Мор, но и полный курс физического факультета Чикагского университета. Кэтрин стала первой в мире женщиной, получившей в Кембридже докторскую степень в области физики, а затем возглавила одну из исследовательских лабораторий General Electric, совершив несколько поистине революционных открытий в сфере мономолекулярных материалов.



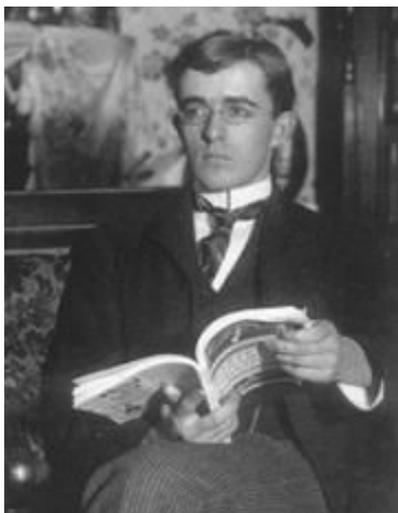


Кэтрин пришла в голову мысль: ведь если каждая толщина имеет свой «интерференционный» цвет, то, нанеся нужное количество слоев, можно сделать обычное стекло (отражающее до 10% падающего света) полностью, на 99%, прозрачным! Оптимальной оказалась пленка из 44 слоев стеарата бария (близкого родственника мыла), и в 1938 году компания GE объявила о создании «невидимого» (просветленного) стекла, знакомого ныне практически каждому, кто хоть раз видел бинокль или фотообъектив.

# Historical note

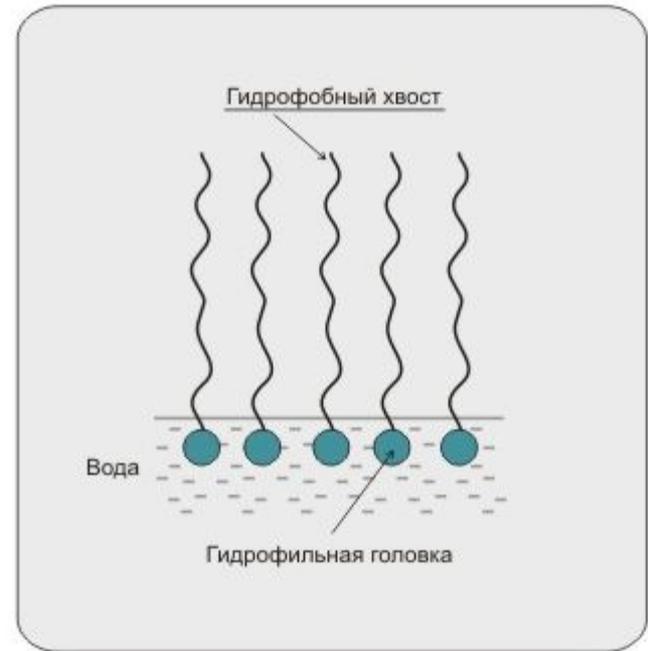
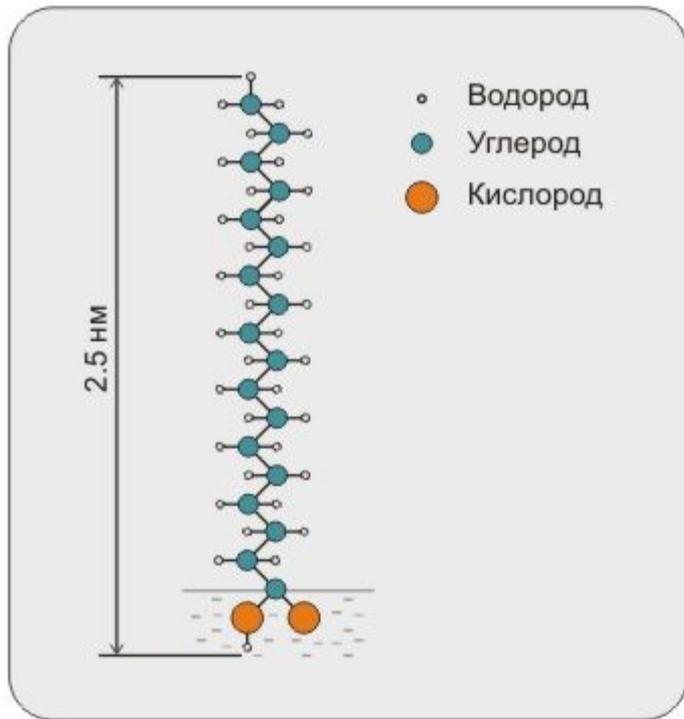


1932 г



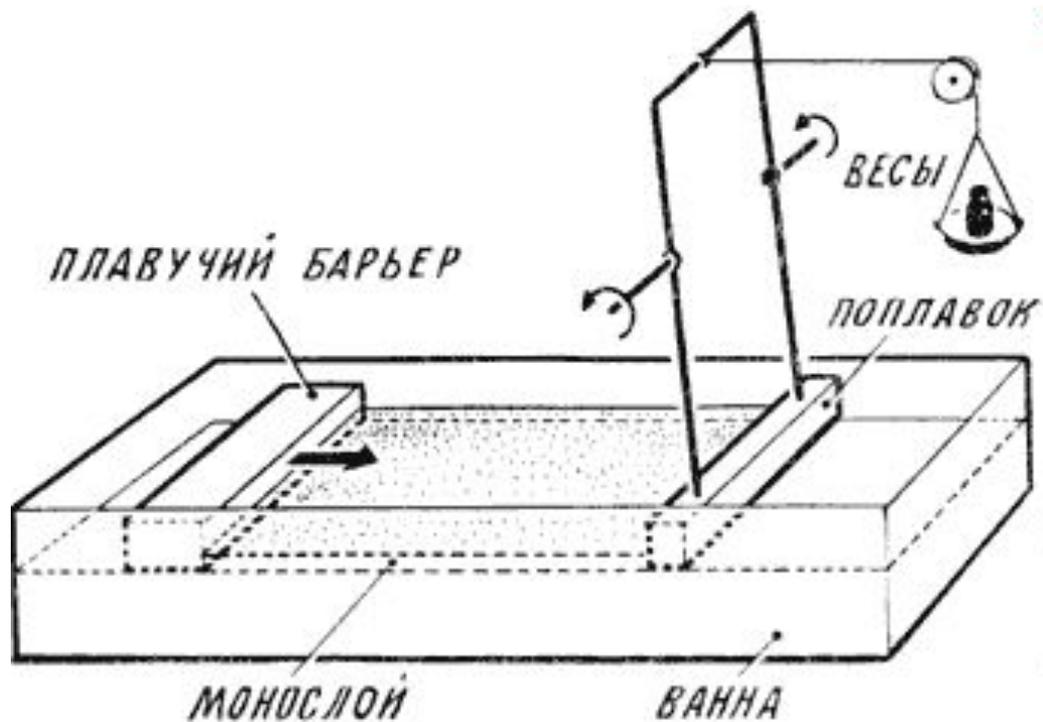
**Irving Langmuir**

**Katharine Burr Blodgett**

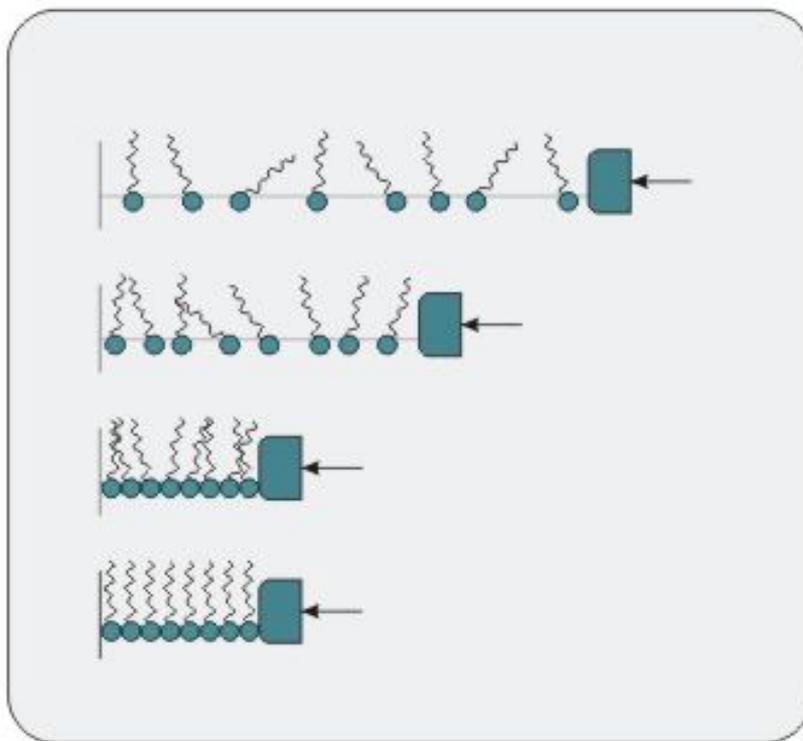


Модели амфифильной молекулы стеариновой кислоты и  
монослоя из нее на поверхности воды

Рис. 1. Молекула стеариновой кислоты – типичная «русалка». При образовании мономолекулярного слоя на поверхности воды гидрофильные головки молекул опущены в воду, а гидрофобные хвосты торчат вертикально над водной поверхностью.



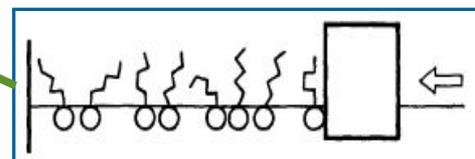
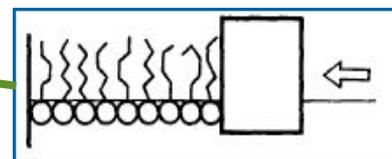
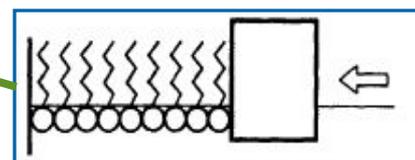
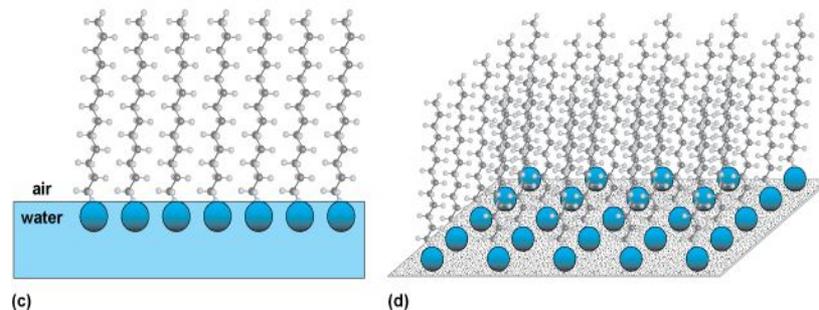
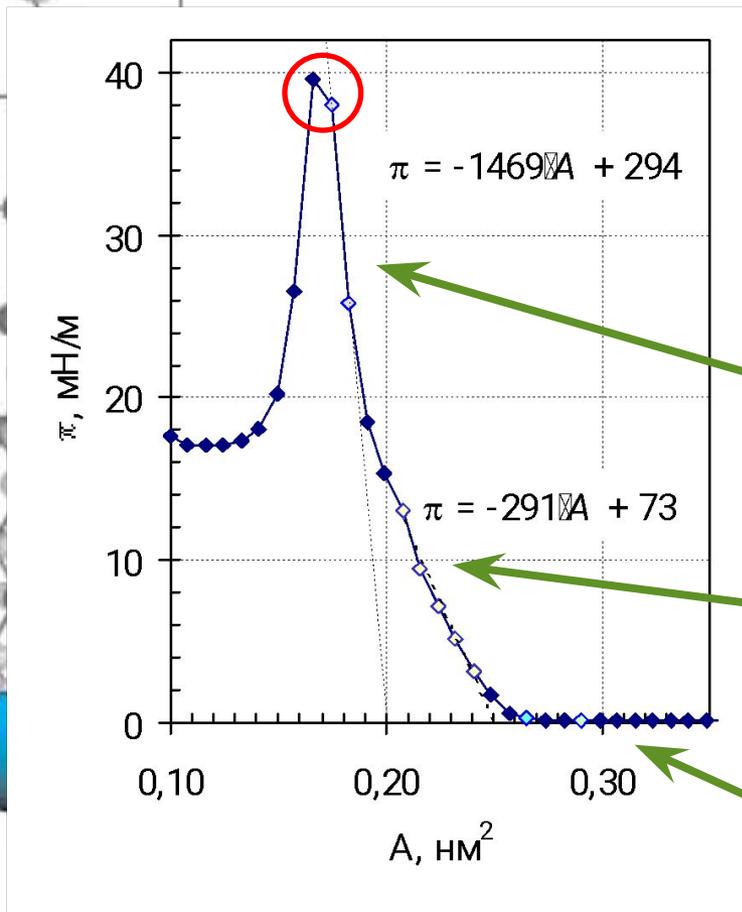
Ванна и весы Ленгмюра для измерения поверхностного давления монослоя. Под действием внешней силы плавучий барьер движется вправо и сжимает монослой. Давление на поплавок уравнивается грузом.



Процесс образования монослоя

# Langmuir monolayers

ПАВ

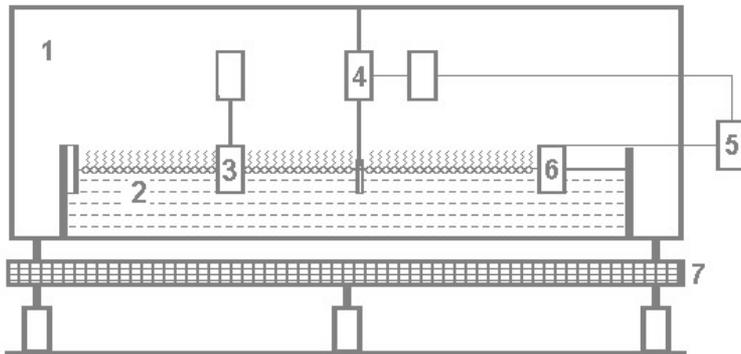


(a)

# Langmuir-Blodgett technique

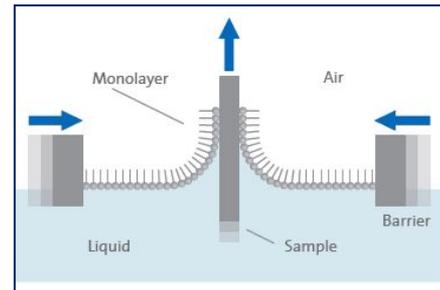
## Apparatus and Methods

### Langmuir trough

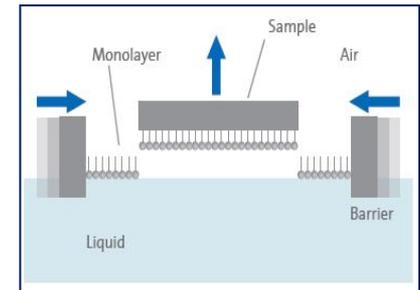


1. Clear box
2. Aqueous subphase
3. Substrate and dipper
4. Wilhelmy balance
5. Control unit
6. The movable barrier
7. Antivibration table

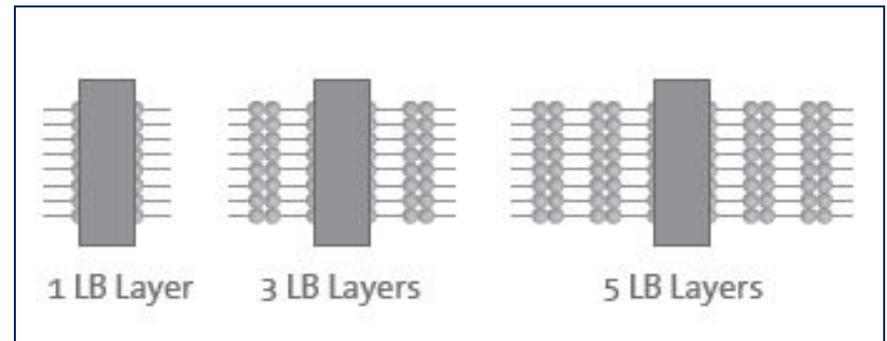
### Methods of Deposition (Transfer ML's)



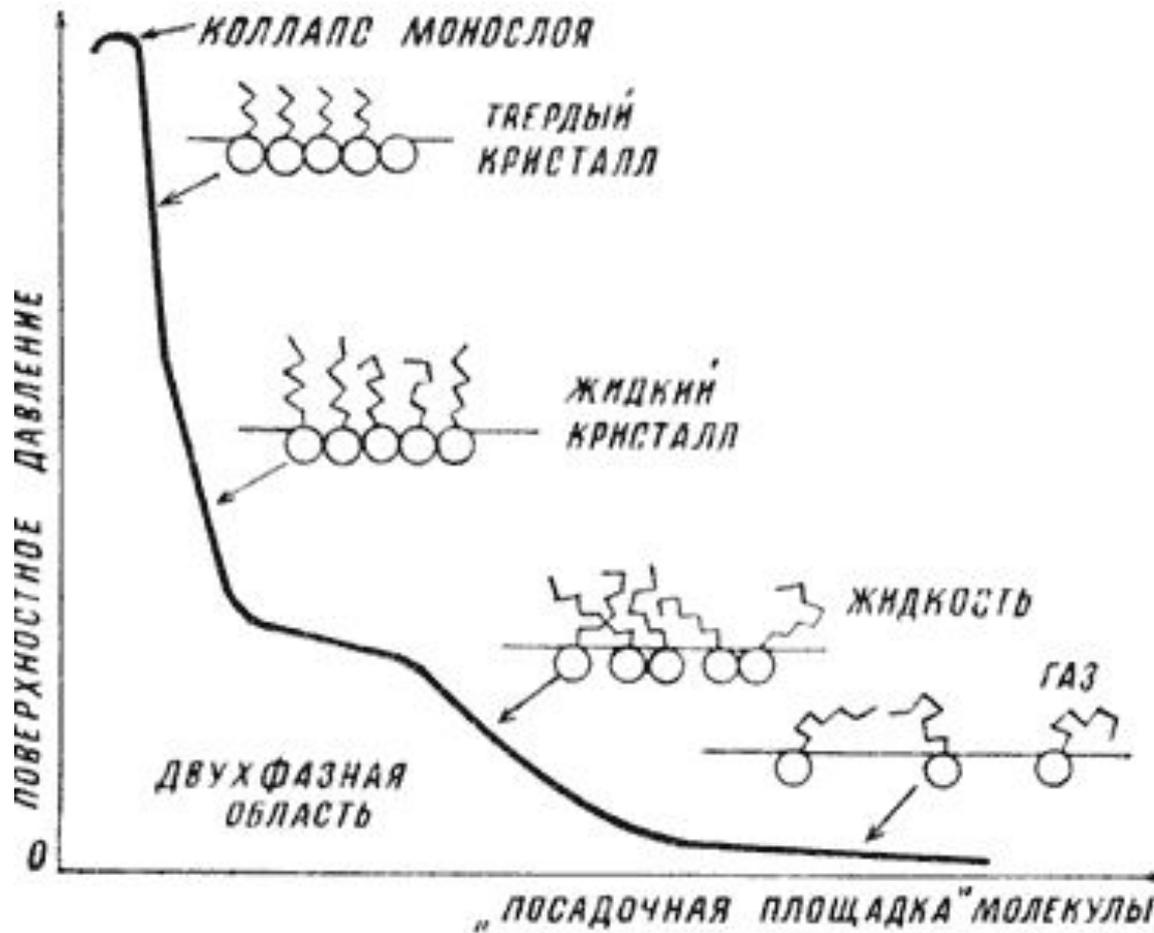
Langmuir-Blodgett



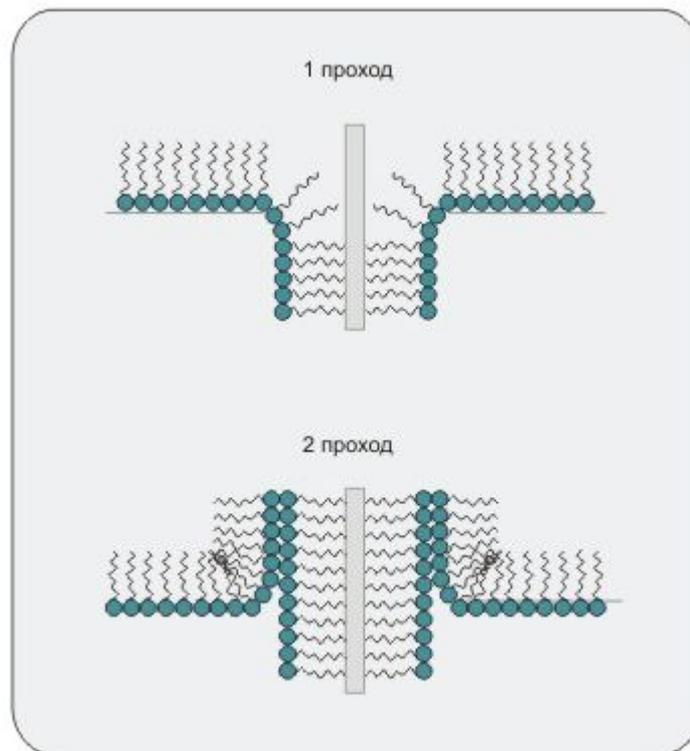
Langmuir-Schaefer



Multiple Langmuir-Blodgett deposition on substrate

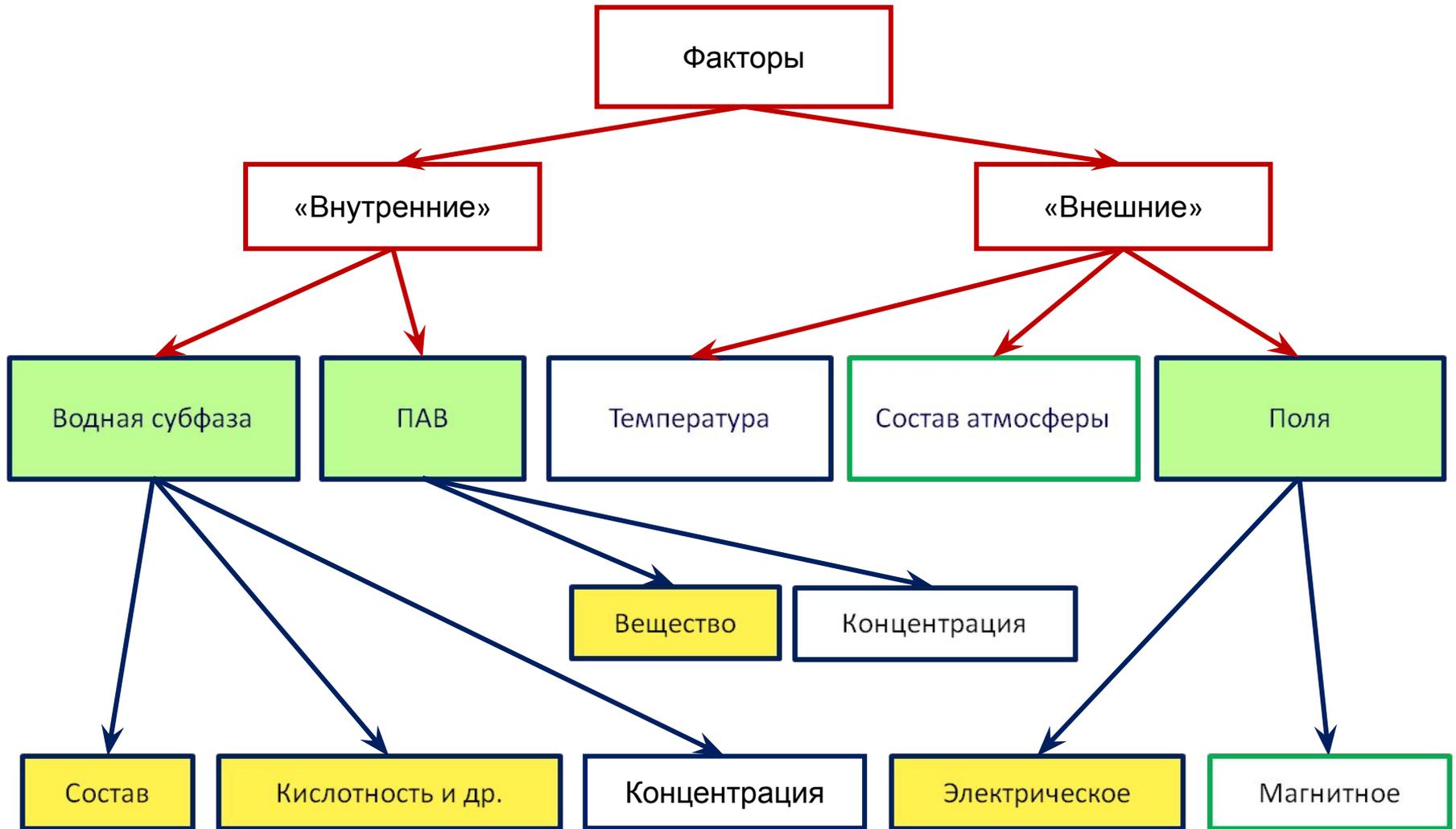


При увеличении давления на монослой со стороны плавучего барьера можно наблюдать последовательность различных двумерных фаз. Площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу (посадочная площадка), зависит от того, в какой фазе находится монослой.



Нанесение монослоя на поверхность подложки

# Факторы, влияющие на формирование монослоев



# Факторы, наиболее изученные

Водная  
субфаза

Состав

Кислотность

ПАВ

Состав МС

Поля

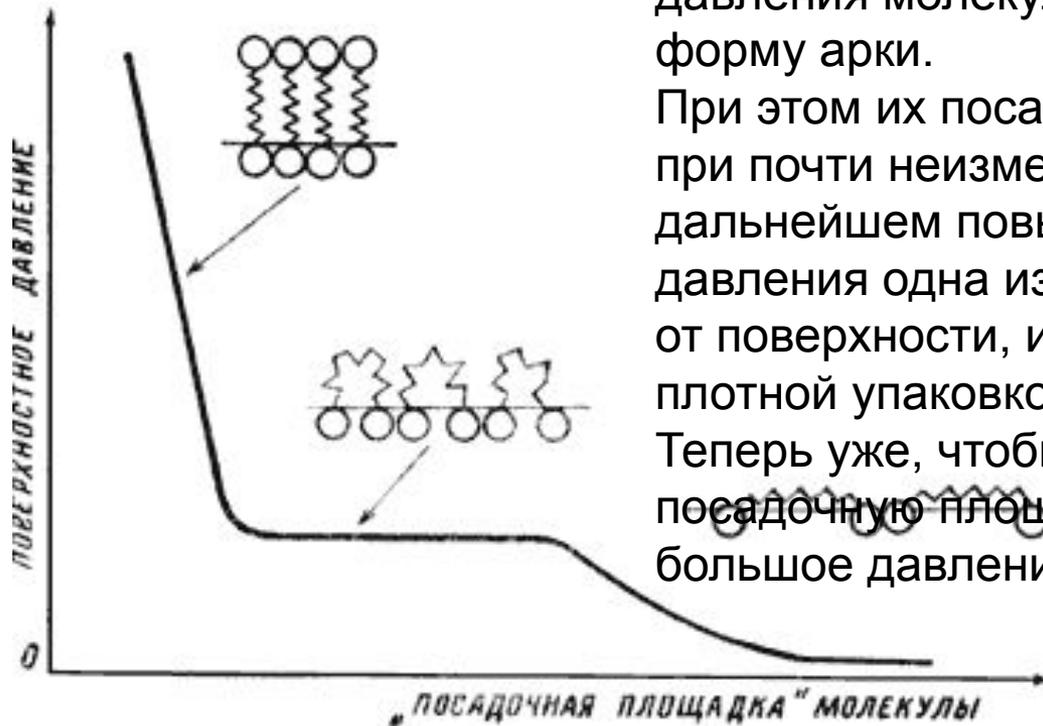
Магнитное

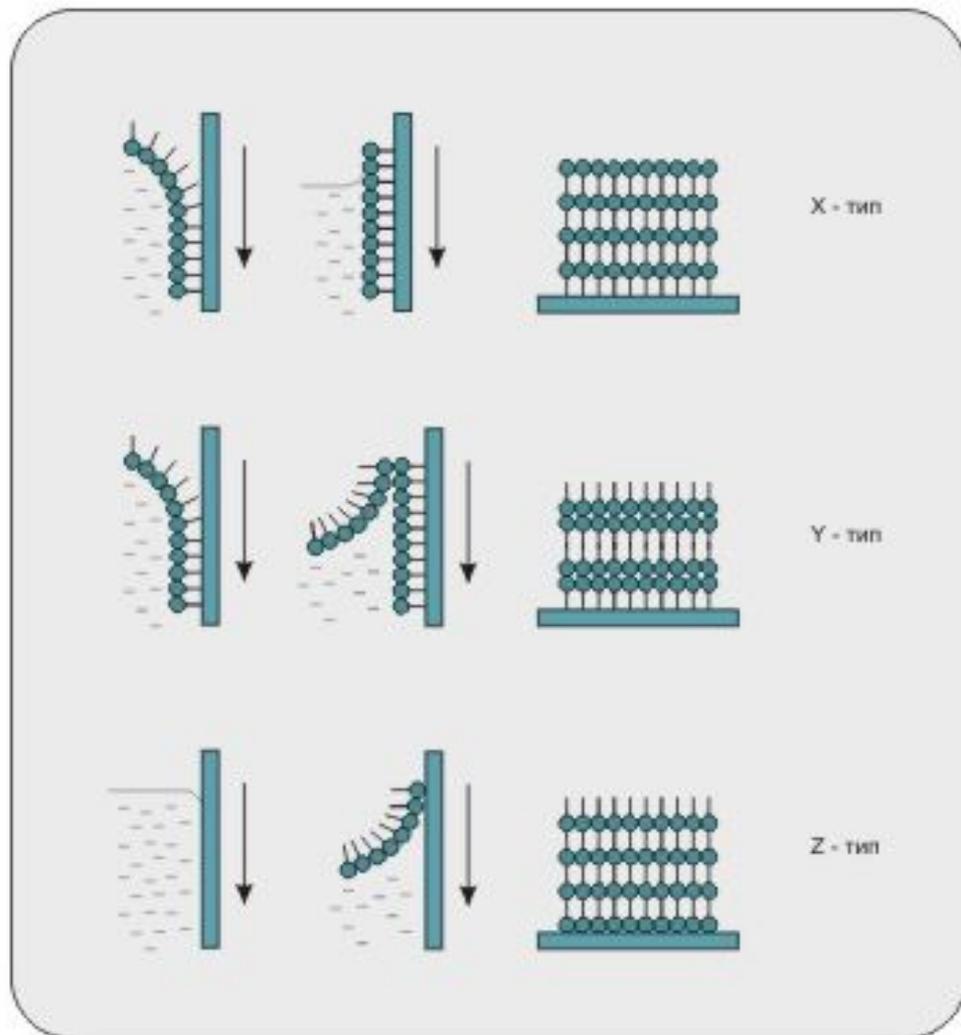
Электрическое ?

Посадочная площадка молекул с двумя полярными головками сильно зависит от того, какую конфигурацию приобретает молекула при изменении поверхностного давления. На рисунке показана изотерма для пленки, состоящей из таких молекул (очень похожая на изотерму трехмерного идеального газа, изображающую закон Клайперона – Менделеева).

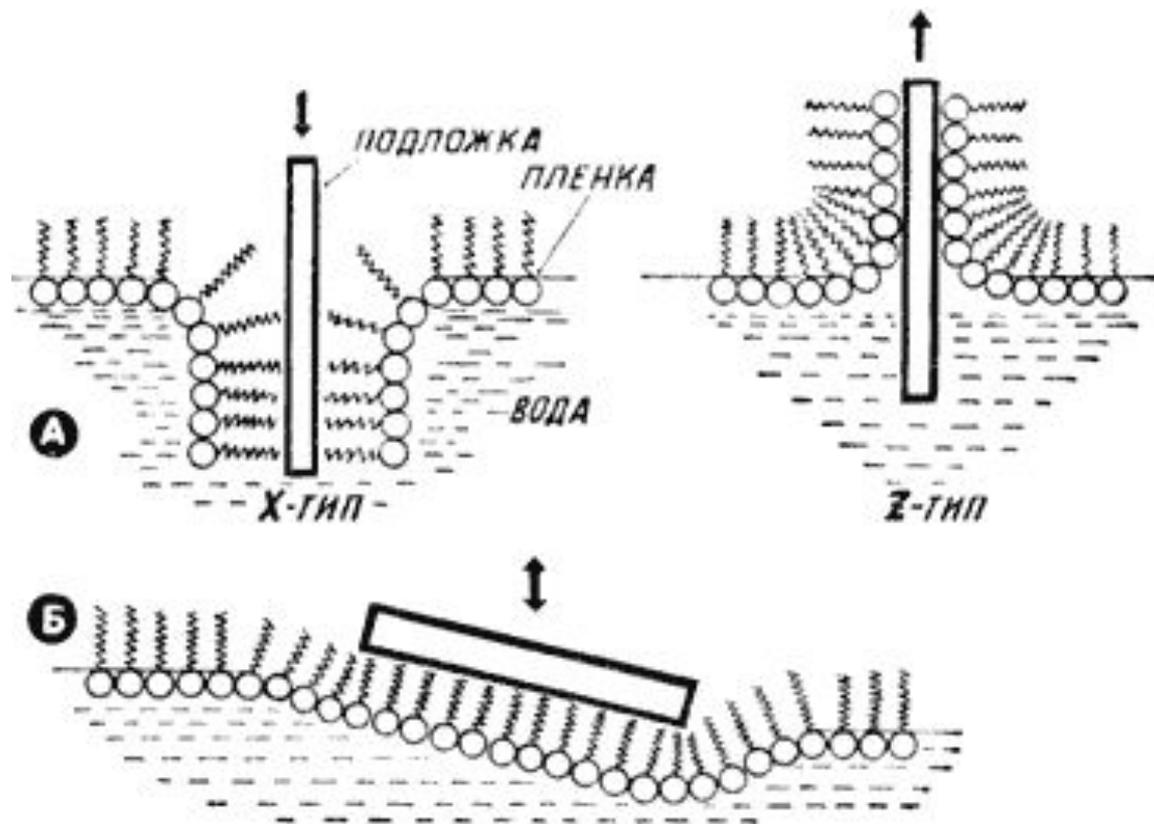
Область плато на изотерме соответствует такой ситуации, когда под действием поверхностного давления молекулы изгибаются дугой, принимая форму арки.

При этом их посадочная площадка уменьшается при почти неизменном давлении. При дальнейшем повышении поверхностного давления одна из головок молекулы отрывается от поверхности, и мы приходим к монослою с плотной упаковкой вертикально стоящих молекул. Теперь уже, чтобы хоть немного уменьшить посадочную площадку молекул, требуется очень большое давление.



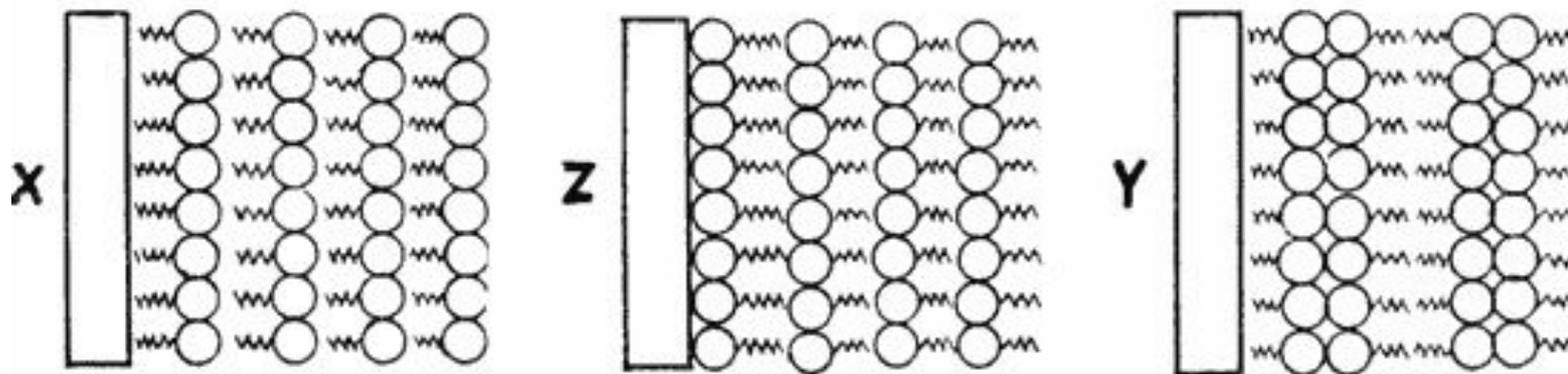


Процесс нанесения различных типов пленок Ленгмюра-Блоджетт

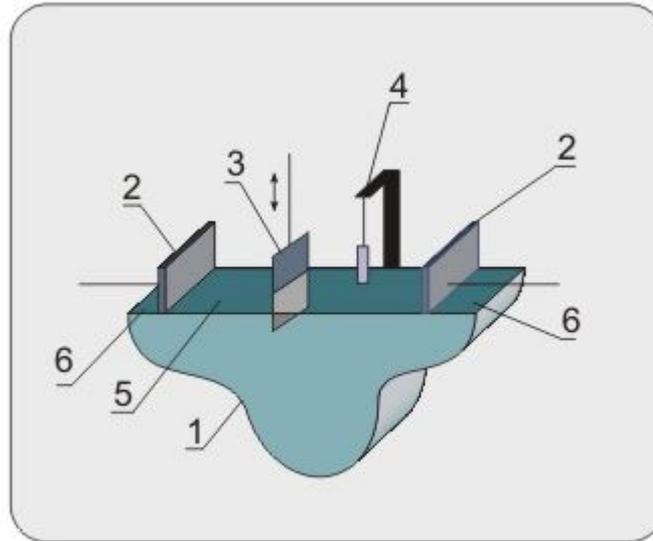


Монослои амфифильных молекул можно перенести с поверхности воды на твердую подложку методом Ленгмюра – Блоджетт (вверху) или методом Шеффера (внизу). Первый способ состоит в «протыкании» монослоя вертикально движущейся подложкой. Он позволяет получать слои как X- (молекулярные хвосты направлены к подложке), так и Z-типа (обратное направление).

Второй способ – это просто касание монослоя горизонтально ориентированной подложкой. Он дает монослои X-типа.

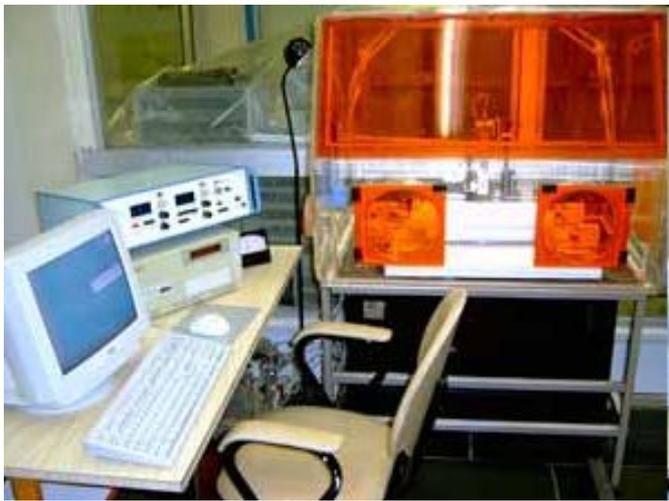


Многослойные структуры X-, Z- и Y-типов отличаются ориентацией молекул относительно подложки. Структуры X- и Z-типов полярны, так как все молекулы «смотрят» согласованно в одну сторону (хвосты – к подложке или от подложки для X- и Z-типов соответственно). Y-структура соответствует неполярной двухслойной упаковке, напоминающей устройство биологической мембраны.

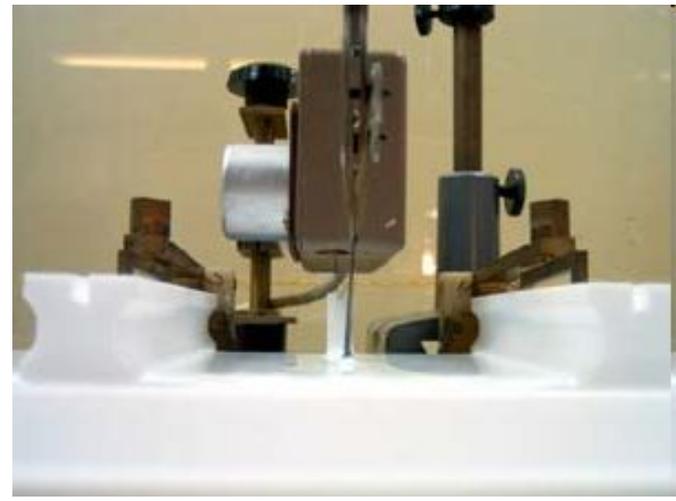


## Установка для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт

1. Ванна.
2. Поверхностные барьеры.
3. Подложка.
4. Электронные весы Вильгельми.
5. Поверхность воды с ПАВ
6. Поверхность воды без ПАВ



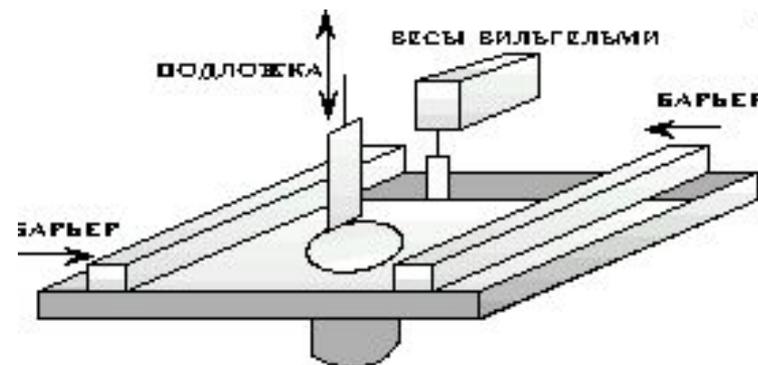
Установка Ленгмюра-Блоджетт



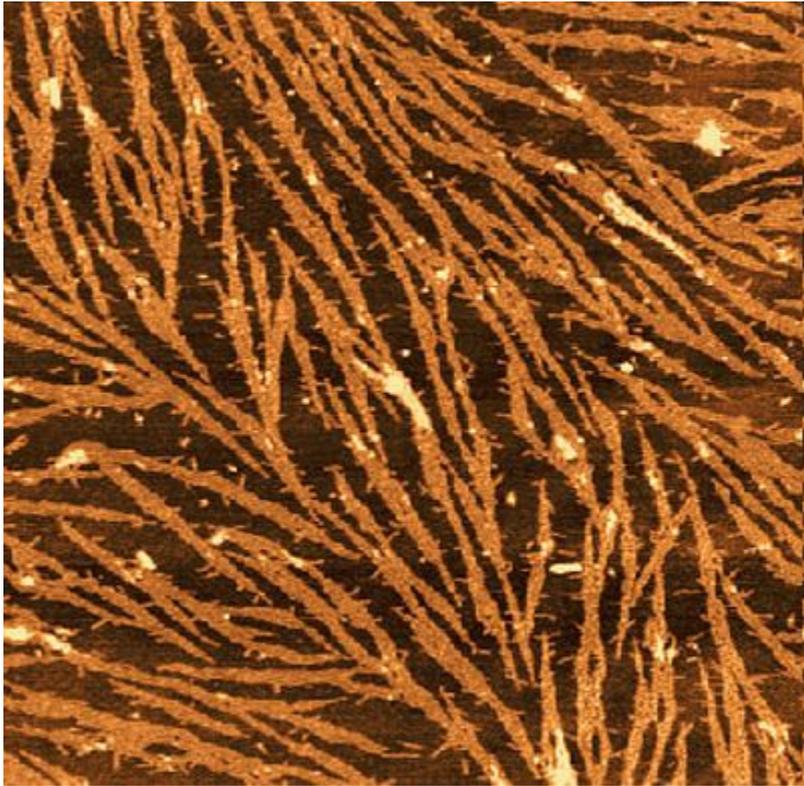
Перенос монослоя



Процесс синтеза пленок Ленгмюра-Блоджетт

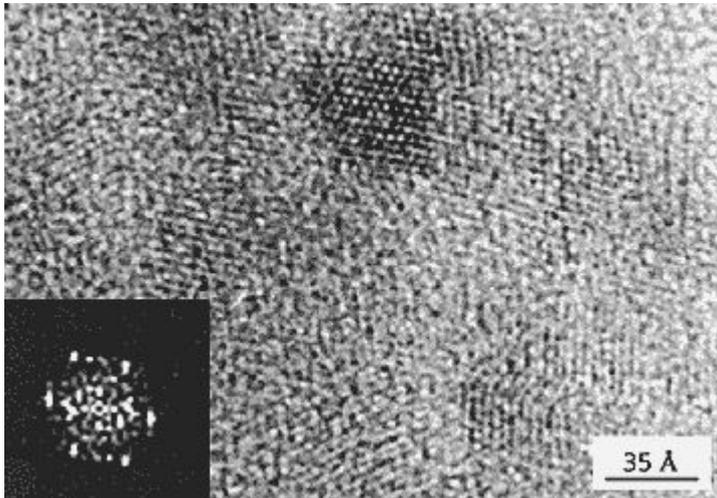
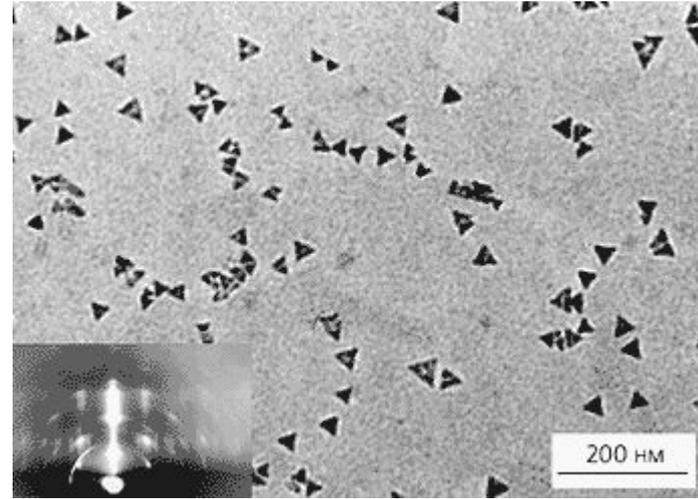
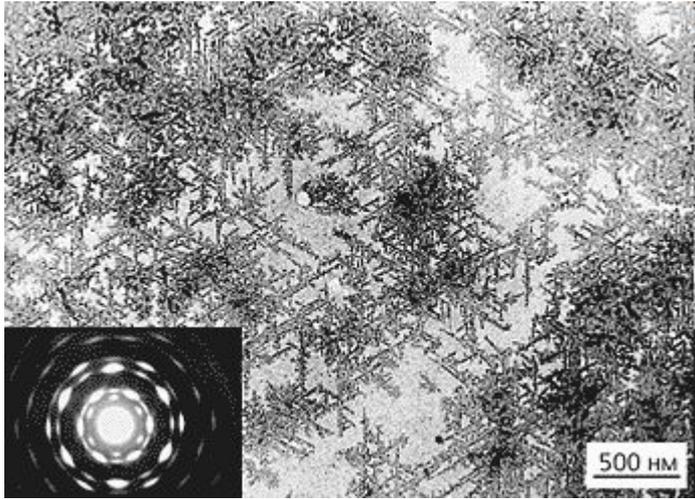


Ванна для нанесения пленок Ленгмюра-Блоджетт



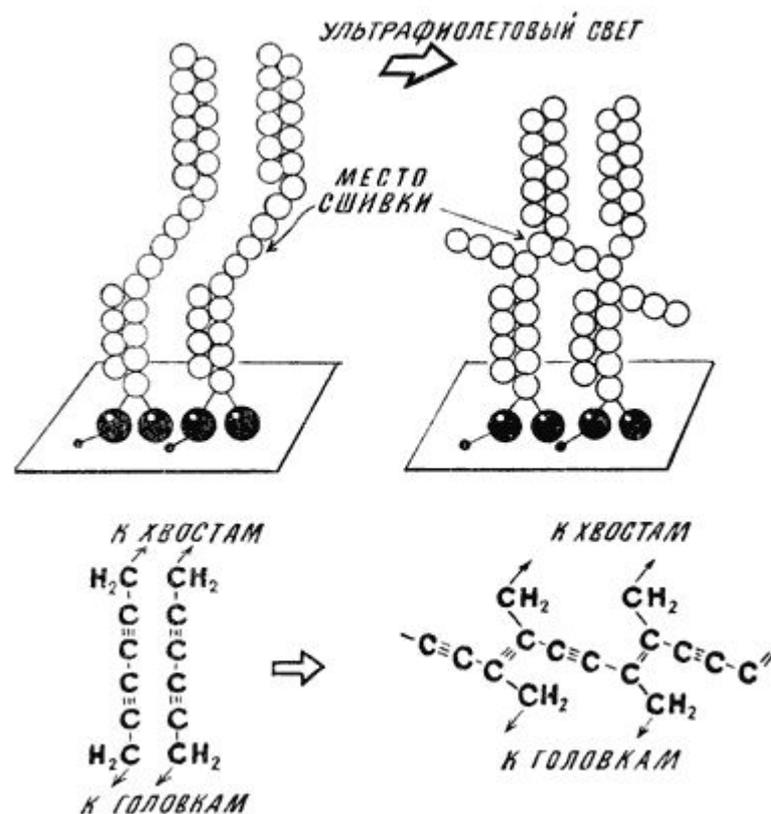
Развитие второго слоя  
коллапсированной пленки Ленгмюра -  
Блоджета циклолинейного  
полиорганосилоксана. Темный фон  
монослой, яркий участки второй слой.  
Высота одного слоя около 11Å.

Изображение предоставлено А.М.  
Алексеевым, НТ-МДТ, Москва, Россия,  
А.И. Бузиным Институт Синтетических  
Полимерных Материалов РАН, Москва,  
Россия.

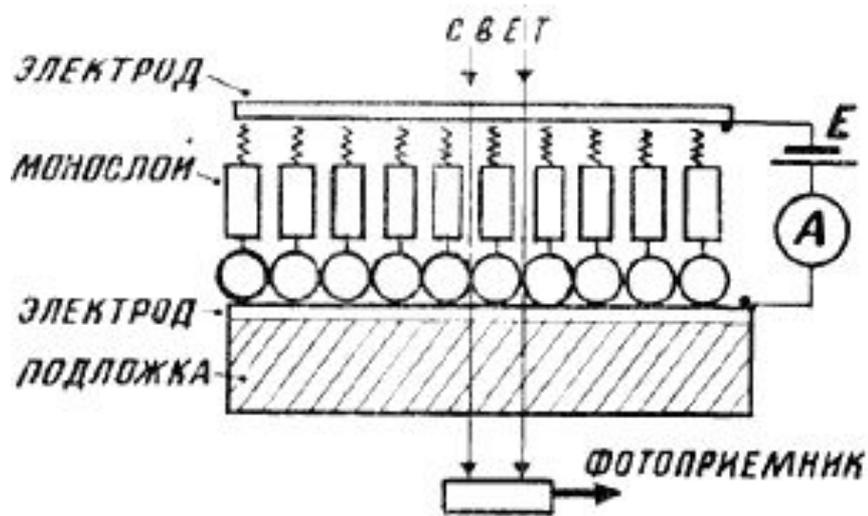


Электронномикроскопическое изображение нанокристаллов PbS (вверху) и CdS (средняя), выращенных под монослоем стеариновой кислоты в ленгмюровской ванне в течение 3 ч при поверхностном давлении 28 мН/м, температуре 15°C.

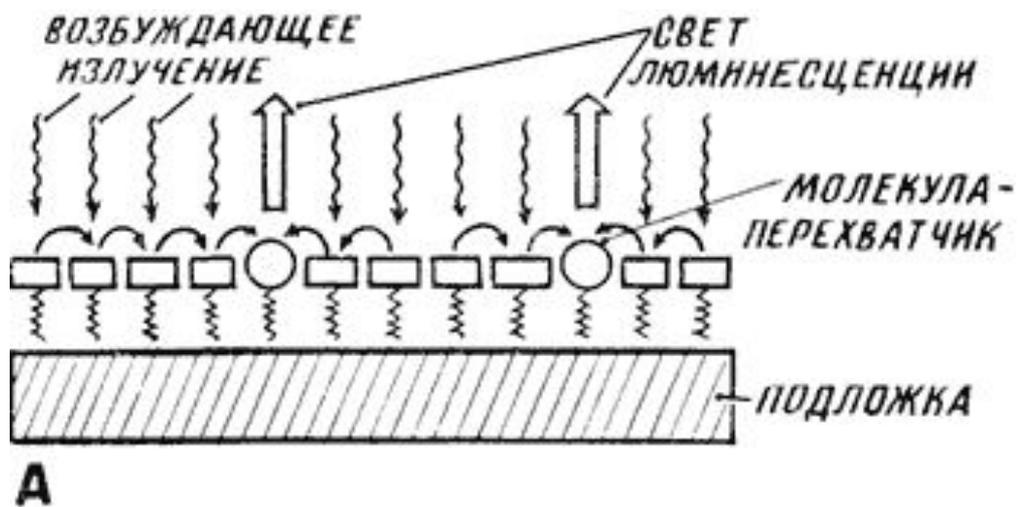
Электронномикроскопическое изображение наночастицы сульфида кадмия с высоким разрешением (внизу). На вставках представлены электронограммы от тех же объектов.



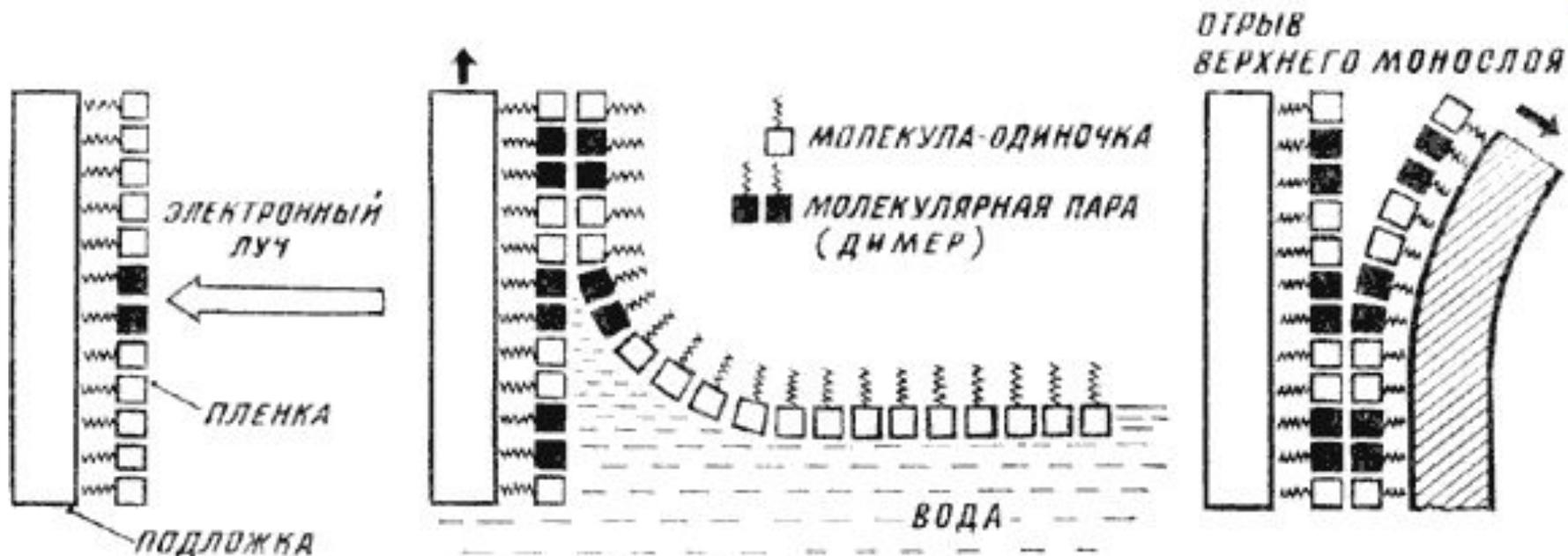
В процессе полимеризации производных диацетиленов ультрафиолетовым светом внутримолекулярные тройные связи разрываются и затем находят себе новых партнеров из соседней молекулы. Происходит химическая сшивка соседей, и образуется прочная полимерная сетка.



и с поверхности воды на подложку с прозрачным электродом, а затем сверху на моно...  
 ре поле и наблюдать за сдвигом полос оптического поглощения вещества или измерят



ы, поглощающие свет (хвостатые прямоугольники), и молекулы-перехватчики (хвостатые  
 нции монослоя при его освещении примерно одинакова для поглотителей и перехватч



Монослой амфифильного красителя при облучении электронами меняет свои оптические свойства за счет образования молекулярных пар – димеров.

При переносе второго монослоя по методу Ленгмюра – Блоджетт новый слой формируется так, что напротив молекул-одиночек оказываются одиночки, а напротив пар – тоже пары.

Отделив второй монослой от первого с помощью приложенной сверху полимерной пленки, получают точную копию информации, записанной электронным лучом. Через молекулярное зодчество к молекулярной электронике

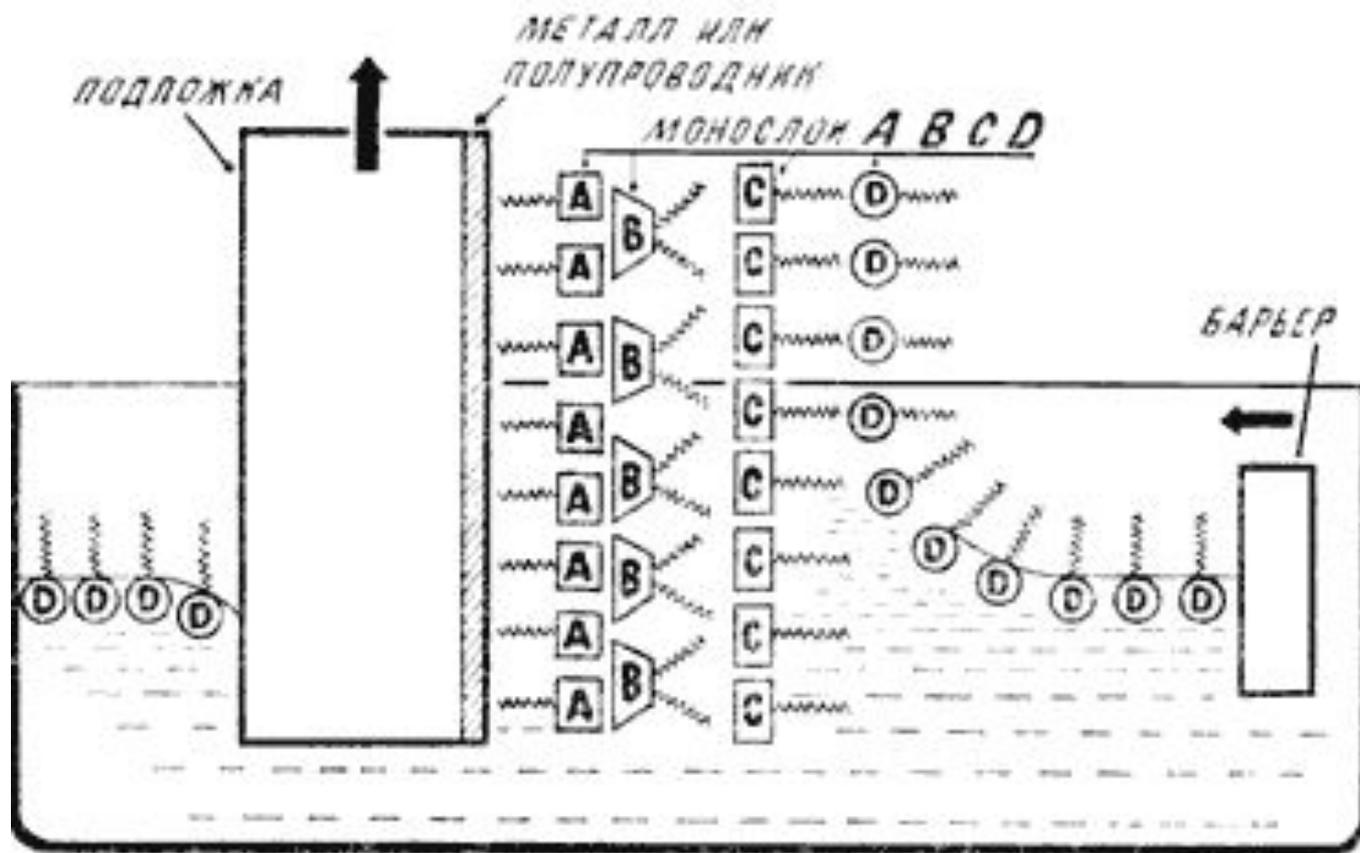
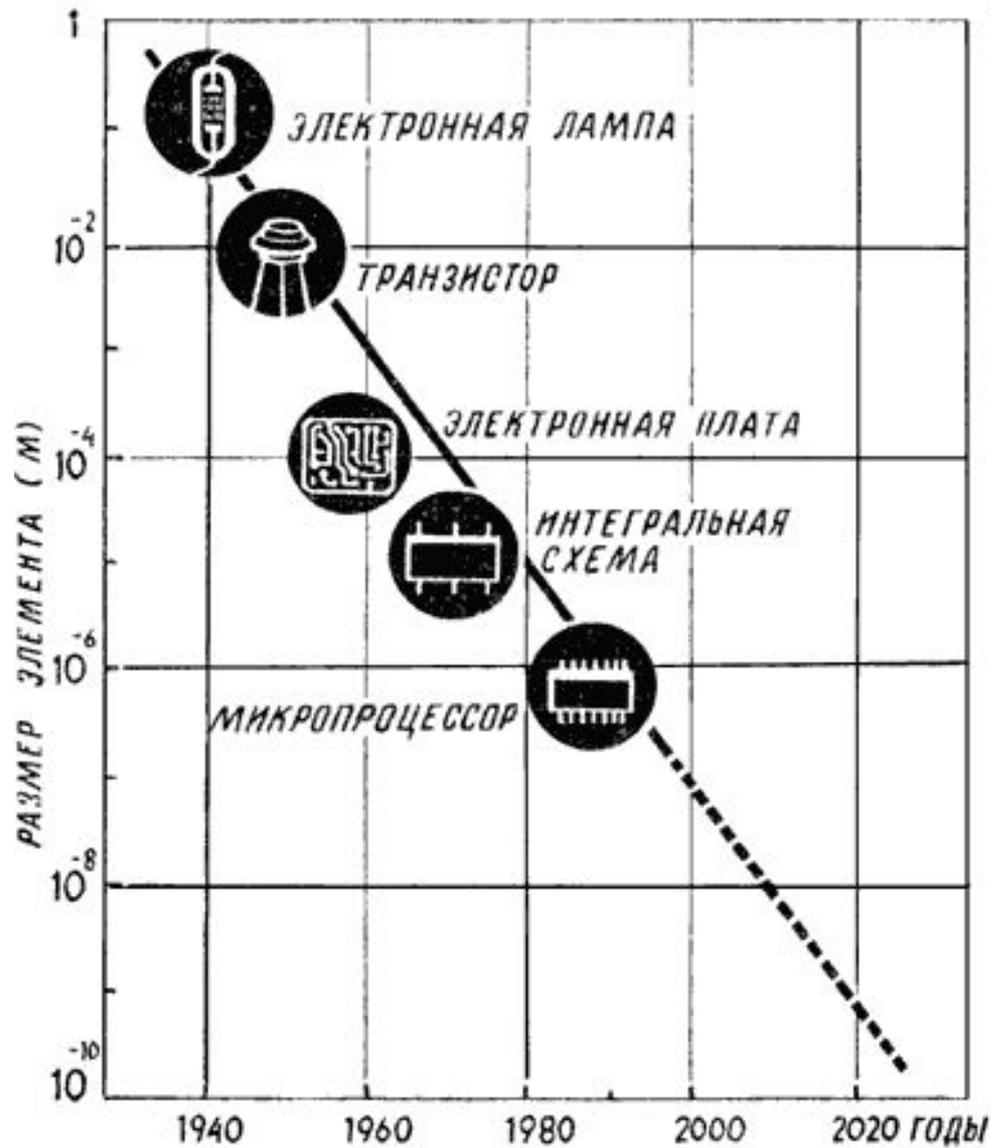
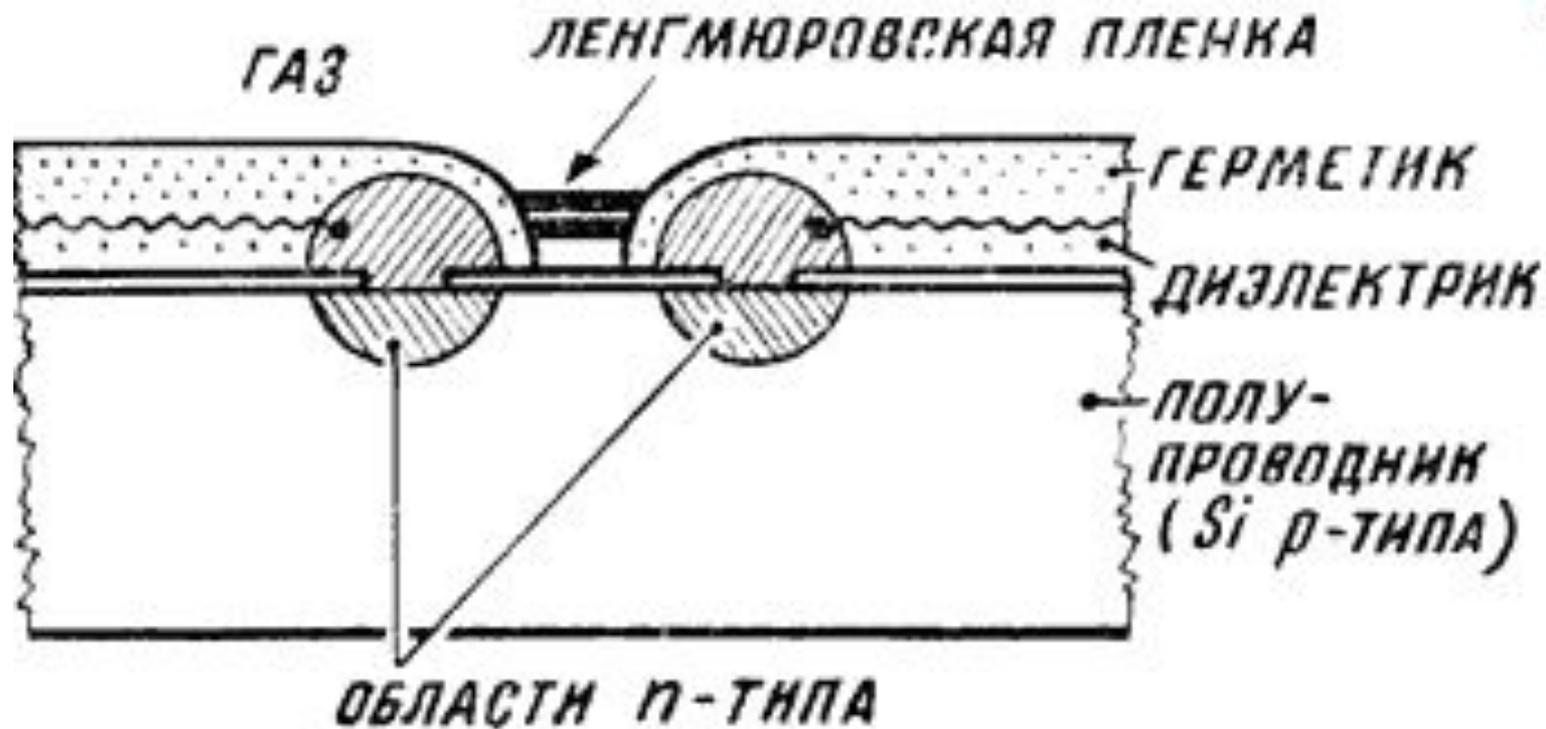


Иллюстрация процесса молекулярного зодчества. Монослои из разных амфифильных молекул последовательно переносятся на одну и ту же подложку и образуют молекулярный архитектурный ансамбль, свойства которого определяются функциональными возможностями составляющих его «модулей».



Размеры вновь создаваемых электронных приборов со временем становятся все меньше и меньше и вскоре должны достичь масштабов, характерных для отдельных молекул.



«Искусственный нос» позволяет детектировать только те газы, молекулы которых избирательно пропускаются ленгмюровской пленкой к чувствительной поверхности полупроводникового транзистора. Изменяя структуру пленки, можно детектировать разные химические вещества.