

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**№ 2383**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Кафедра физики

С.И. Валянский

Е.К. Наими

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ**

### **Ленгмюровские пленки**

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом университета

Москва. Издательский Дом МИСиС. 2014

УДК 532.6

Р е ц е н з е н т  
д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Астахов

**Валянский, С.И.**

Наноматериалы: Ленгмюровские пленки: учеб. пособие / С.И.Валянский, Е.К.Наими. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2014 – 169 с.

ISBN

В пособии описываются современные технологии получения и методы исследования физических свойств моно- и мультимолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт. В настоящее время технологии на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт активно используются при создании новых наноматериалов и различных приборов и устройств на их основе.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов и аспирантов Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», обучающихся по направлениям: 011200 – физика, 150600 – материаловедение и технология новых материалов, 152100 – наноматериалы, 210100 – электроника и нанoeлектроника.

**УДК 532.6**

**ISBN**

© С.И.Валянский,  
Е.К.Наими, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Принятые сокращения.....	5
Введение.....	6
1. Краткий исторический очерк развития учения о ленгмюровских пленках.....	13
2. Методика получения пленок из амфифильных молекул.....	26
2.1. Амфифильные молекулы.....	26
2.2. Термодинамика поверхностных явлений.....	32
2.2.1. Термодинамические потенциалы.....	32
2.2.2. Системы с переменным числом частиц.....	34
2.2.3. Поверхностное натяжение.....	37
2.2.4. Методы измерения коэффициента поверхностного натяжения.....	41
2.3. Ленгмюровские пленки на поверхности воды и твердых подложках.....	46
2.3.1. Ленгмюровские пленки на поверхности жидкости.....	46
2.3.2. Перенос на твердую подложку.....	58
3. Структура, свойства и применение пленок Ленгмюра-Блоджетт.....	69
3.1. Свойства ленгмюровских слоев.....	69
3.2. Оптика пленок Ленгмюра-Блоджетт.....	72
3.3. Нецентросимметричные мультислои.....	80
3.4. Электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт.....	87
4. Образование структур и проблема их устойчивости в ленгмюровских пленках.....	95
4.1. Общая постановка задачи.....	95
4.2. Физическая модель.....	98
4.3. Математическая модель.....	103
4.4. Рождение ленгмюровских частиц.....	106
5. Оптические и нелинейно-оптические свойства ленгмюровских пленок бактериородопсина.....	114
5.1. Создание мономолекулярных пленок бактериородопсина методом Ленгмюра-Блоджетт.....	118
5.2. Спектр поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина.....	120
5.3. Фотопотенциал пленок бактериородопсина.....	121
5.4. Генерация второй гармоники в пленках Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина.....	123
5.5. Поверхностные плазмон-поляритонные волны в пленках Ленгмюра- Блоджетт бактериородопсина.....	126

5.6. Комбинационное рассеяние света на поверхностных плазмонах в пленках Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина.....	130
6. Свет в мыльных пленках.....	133
Personalia.....	146
Библиографический список.....	156
Глоссарий.....	165

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АТФ – аденозинтрифосфорная кислота

БР – бактериородопсин

ГВГ – генерация второй гармоники

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние света

ИК-излучение (поглощение) – инфракрасное излучение (поглощение)

КПН – коэффициент поверхностного натяжения

КР – комбинационное рассеяние

ЛБ пленки – пленки Ленгмюра-Блоджетт

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

ПАВ – поверхностно активное вещество

ППВ – поверхностная плазмон-поляритонная волна

ПЭВ – поверхностная электромагнитная волна

СВЧ – сверхвысокие частоты

УФ-излучение (поглощение) – ультрафиолетовое излучение (поглощение)

## ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XX века возникли новые направления в науке – кибернетика, синергетика, и вот теперь – *нанотехнологии*, ставшие модными, хотя и имевшие определенную историю до этого. До кибернетики люди занимались задачами управления. На этом были основаны автоматизированные системы управления. Но только после написания Норбертом Винером (Norbert Wiener) книги «Кибернетика» об этой науке заговорили все, забыв о ее корнях, не имевших до этого собственного имени. Такая же история была с синергетикой. Задачами самоорганизации занимались в химии, физике, технике. Но появилось книга Германа Хакена (Hermann Haken) «Синергетика», и все стали говорить о новом направлении в науке, как о чем-то новом.

Нечто похожее сейчас происходит с нанотехнологиями. Говорят даже о произошедшей «нанореволюции». Но никакой нанотехнологической революции не было. Есть такая наука – коллоидная химия (от древнегреческого *κόλλα* – клей). Она занимается дисперсными системами и поверхностными явлениями. Изучает адгезию, адсорбцию, смачивание, коагуляцию, электрофорез. Разрабатывает золь-гель технологии. Коллоидно-химические процессы человек использовал с давних времён. Это, например, такие ремёсла как получение красок, керамики, глазури, прядение пряжи, выделывание кож.

Поэтому коллоидная химия по праву может считаться фундаментом того, что сегодня называется нанотехнологиями. Она находится на стыке химии, физики, биологии. И не случайно в англоязычной литературе для нее используют названия «коллоидная наука» (*colloid science*) или «наука о границах раздела» (*interface science*).

Окружающий нас мир наполнен объектами, имеющими наноразмеры. Из них сложено почти все, попадающее на глаза, включая нас самих. Существует великое множество принципиально различных нанотехнологий, которые объединяет только то, что все они включают манипулирование наноразмерными объектами.

В 1847 году М. Фарадей провел ряд экспериментов результаты, которых он продемонстрировал широкой публике в 1858 году на лекции «О связи золота со светом». Фарадей растворил золото в царской водке и затем вновь восстановил его до металла фосфором. Частицы металла были настолько малы, что их невозможно было разглядеть даже под микроскопом, они свободно плавали в растворе, который казался абсолютно прозрачным. Но самое главное – он был вишнево-красным. Небольшое изменение условий восстановления, и вот уже перед зрителями предстала взвесь «синего» золота. То, что это было именно металлическое золото, показывал анализ осадка – «черни», которая со временем выпадала из раствора. Если же Фарадей добавлял в раствор желатин, то великолепные красные и синие растворы сохранялись неизменными на протяжении

недель и месяцев. Уже тогда Фарадей предположил, что цвет золотых частиц зависит от их размера. Он был первым, кто получил в лаборатории наночастицы металла, и он же первым обнаружил так называемый размерный эффект.

Работы Фарадея в значительной мере инициировали развитие коллоидной химии. Именно с золей золота, через сорок лет после Фарадея, начал свои исследования австрийский ученый Рихард Адольф Зигмонди (1865–1929), получивший за них в 1925 году Нобелевскую премию по химии. Он определил размер частиц золота, научился получать золи с узким распределением частиц по размерам самых разнообразных цветов – красного, зеленого, синего, фиолетового, коричневого, черного, и установил, что частицы размером до 10 нанометров имеют красный цвет, а по мере увеличения размера частиц до 80 нанометров цвет постепенно сдвигается в синюю область.

Как самостоятельная наука коллоидная химия оформилась с выходом собственного печатного издания «Kolloidzeitschrift» («Коллоидный журнал»), основанного немецким ученым В.Ф. Оствальдом в 1906 году в г. Лейпциге, где он работал профессором Лейпцигского университета и одновременно директором основанного им Физико-химического института.

«Поверхность» – ключевое слово для нанотехнологий. Атомы, находящиеся на поверхности обладают большей, по сравнению с внутренними атомами, энергией и притягивают к себе разнообразные вещества из окружающей среды – адсорбируют их. Для практических приложений важна не столько общая поверхность, сколько ее удельная величина, отнесенная к единице веса или объема объекта.

Наноразмерные объекты занимают промежуточное положение между атомами и макроскопическими телами. Существуют две наиболее общие стратегии их получения: соби́рание из отдельных атомов и измельчение макроскопических объектов. Образно, эти стратегии называются «снизу-вверх» (bottom-up) и «сверху-вниз» (top-down).

Примером метода получения нанобъектов методом «сверху-вниз», служит механическое измельчение. Другой пример – получение графена. Срывание с помощью липкой ленты с поверхности графита монослоя, который и называется графеном.

Пример технологии «снизу-вверх» – получение молекулы фуллерена  $C_{60}$ . Это «футбольный мяч», составленный из шестидесяти атомов углерода. Размер этой молекулы в точности один нанометр, поэтому фуллерен  $C_{60}$  часто используют в качестве символа или эмблемы нанотехнологий. Его получают нагреванием при высокой температуре куска графита. Он испаряется с образованием атомов углерода, которые в газовой фазе «собираются» в молекулу фуллерена. Другой пример – создание лэнгмюровских пленок. О технологиях их получения и о самих пленках и будет идти речь в данной работе.

Технологии создания и использование лэнгмюровских пленок породили целый спектр названий, данных новому направлению исследований в области физики и химии органического вещества: молекулярное или надмолекулярное (supermolecular) конструирование, молекулярная инженерия, молекулярная и биоподражательная (biomimetic) электроника, создание синтетических «организатов» (organizates), и это еще не полный перечень. Профессор Л.М. Блинов предложил называть это новое направление русским термином «молекулярное зодчество».

Сегодня молекулярное зодчество затрагивает интересы исследователей в самых различных областях науки. С точки зрения физики, оно открывает возможности изучения свойств двумерных твердых и жидко-кристаллических структур, исследования микроскопических процессов взаимодействия молекул на строго контролируемых расстояниях друг от друга и при строго контролируемой взаимной ориентации. С точки зрения химии, интерес представляет возможность рассматривать анизотропию реакционной способности молекул, а также проводить химические реакции с молекулами, фиксированными в специально подобранной матрице. Для биологии, это прежде всего системы, моделирующие клеточные мембраны – моно- и мультимолекулярные структуры. Инженерам, работающим в области электроники, молекулярное зодчество открывает путь к созданию принципиально новых приборов с пространственным разрешением на молекулярном уровне по аналогии с биологическими структурами.

Лэнгмюровские пленки или пленки Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ пленки) представляют собой стопки мономолекулярных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), перенесенных с водной поверхности на твердую подложку. Эти пленки являются квазидвумерными частично упорядоченными структурами и обладают уникальным набором электрических, магнитных, оптических и других свойств.

ЛБ пленки имеют следующие важнейшие особенности:

а) они составлены из отдельных монослоев, толщина которых задана размером органической молекулы и ее ориентацией с точностью до долей ангстрема;

б) пленки обладают резко выраженной анизотропией упорядочения молекул, их свойства сильно различаются для продольного и поперечного направлений относительно нормали к пленке;

в) молекулярный состав различных монослоев можно варьировать по желанию экспериментатора и таким образом создавать сложные молекулярные ансамбли, в которых каждая молекула имеет свое функциональное назначение.

**1. Оптические свойства.** Специфика упаковки органических молекул в монослой приводит к ряду интересных оптических эффектов. Так, например, по молекулярным

агрегатам красителей экситонные возбуждения могут передаваться на значительные расстояния, где они затем захватываются молекулами перехватчиками, целенаправленно введенными в монослои. Такого рода явления моделируют процессы в биологических структурах (фотосинтез) и могут применяться для повышения эффективности поверхностей фотоматериалов. Модифицируя показатели преломления отдельных монослоев за счет введения в них атомов тяжелых металлов, можно искусственно создавать различные профили коэффициентов преломления многослойной структуры в целом, что представляет большой интерес для интегральной оптики.

**2. Полярные структуры и сверхрешетки.** В процессе переноса монослоев с поверхности воды на твердую подложку иногда удается сохранить одинаковую ориентацию их макроскопических дипольных моментов и получить полярную мультимолекулярную структуру. Такие структуры обладают всем набором свойств, характерных для твердых полярных кристаллов: пиро- и пьезоэффектом, электрооптическим эффектом, генерацией второй оптической гармоники. Чередую монослои из различных молекул, можно делать сверхрешетки, имеющие различные периоды повторения ее структурных элементов (соразмерные или несоразмерные). Сверхрешетки обладают весьма необычными дифракционными свойствами в рентгеновском и оптическом диапазонах спектра.

**3. Электрические свойства.** В системе чередующихся монослоев донорных и акцепторных молекул возникает перенос заряда с донора на акцептор. Дозирование этой системы молекулярным йодом снимает пайерлсовский запрет на проводимость, вследствие чего возникает стопка проводящих слоев толщиной в несколько ангстрем каждый. Такие структуры весьма перспективны для изучения механизмов сверхпроводимости органических металлов.

Сложные органические молекулы и различные ассоциаты могут участвовать в передаче энергии возбуждения. С помощью ленгмюровских пленок можно создать устройства со сверхпроводящей передачей экситонов. Идея такой возможности принадлежит Ю.Е. Лозовику.

Поскольку один мономолекулярный слой выдерживает электрическое поле вплоть до  $10^7$  В/см и выше, имеется возможность изучения эффекта Штарка и туннельного эффекта в условиях строго заданной молекулярной ориентации с соответствующей формой потенциального рельефа.

**4. Другие свойства и применения.** Поскольку молекулярная ориентация в ЛБ пленках строго задана, появляется возможность проведения направленных или, как иногда говорят, векторных химических и фотохимических реакций. Очень важной

представляется возможность полимеризации таких пленок, стабилизирующей их структуру и улучшающей механические свойства. Имеется также возможность эффективной записи информации оптическими методами или электронным лучом (электронная литография). Очень интересны применения лэнгмюровских пленок в комбинации с традиционными транзисторными элементами, в которых пленки играют роль калиброванных диэлектрических прослоек или активных слоев, обеспечивающих чувствительность к внешним воздействиям (сенсоры).

Технические приложения молекулярного зодчества могут быть представлены следующими направлениями.

**Оптика:** эталоны толщины и оптические покрытия; поляроиды; рентгеновские решетки и сверхрешетки; световодные пленки; фотосенсибилизаторы; элементы лазерной техники.

Применение лэнгмюровских пленок в оптике основано, прежде всего, на возможности вариации их коэффициентов преломления при строго заданной толщине пленки. Отсюда вытекает возможность создания оптических эталонов толщины, просветляющих покрытий и интерференционных фильтров, а также рентгеновских дифракционных решеток и сверхрешеток. Рентгеновские решетки на основе мультислоев могут быть особенно полезны при создании лазеров рентгеновского диапазона.

Сильный дихроизм лэнгмюровских монослоев, образованных поверхностно-активными красителями, позволяет использовать эти структуры для создания эффективных пленочных поляроидов. Избирательное поглощение света красителями может быть использовано и при разработке пленочных лазеров для выделения определенных спектральных компонент излучения (селекции мод), формирования ультракоротких импульсов и т. д.

Большой интерес лэнгмюровские пленки представляют для интегральной оптики. Их можно использовать при создании как самих световодных элементов, так и обкладок световодов. При этом техника получения мультислоев позволяет сконструировать необходимый профиль коэффициента преломления интегрально-оптической структуры.

Передачу энергии возбуждения и векториальный перенос электрона можно с успехом использовать для сенсбилизации традиционных фотографических материалов. Специально изготовленные мультислои на поверхности фоточувствительного кристалла позволяют одновременно реализовать передачу энергии от одного красителя ко второму (по механизму «фотонной воронки»), что приводит к весьма эффективной сенсбилизации фотографического процесса.

Есть основания полагать, что линейный эффект Штарка, наблюдаемый в полярных пленках поверхностно-активных красителей, окажется полезным при разработке быстродействующих тонкопленочных световых модуляторов.

**Химическая энергетика:** катализаторы и фотокатализаторы; фоторазложение воды; преобразование солнечной энергии.

Проведение химических и фотохимических реакций с соединениями-реагентами, молекулы которых строго ориентированы в пространстве, дает экспериментатору существенно больше «степеней свободы», чем при работе с изотропными растворами. Ясно, что в ориентированном состоянии можно включить в реакцию новые молекулярные фрагменты. Для таких химических реакций можно использовать различные границы (между монослоем и подложкой, монослоем и внешним окружением, а также границы между монослоями). В результате, появляется возможность изменять не только скорости протекания химических реакций, но и продукты их выхода.

Весьма оптимистически оцениваются возможности молекулярного зодчества в области преобразования солнечной энергии в электрическую. Одним из путей реализации этого преобразования является фоторазложение воды на кислород и водород; при этом фотокатализатором могут служить поверхностно-активные комплексы некоторых металлов. Другой путь преобразования энергии заключается в создании солнечных батарей по аналогии с полупроводниковыми р-п переходами. В данном случае могут применяться твердые лэнгмюровские мультислои, образованные донорными и акцепторными соединениями, а также электролитические ячейки, в которых лэнгмюровские монослои нанесены на твердую подложку с оптически прозрачным электродом. Квантовый выход фототока таких элементов может достигать 12–16%. Для сбора световой энергии можно использовать принцип «фотонной воронки» с помощью комбинации красителей в схеме преобразователя с электролитической ячейкой; это дает заметный выигрыш в эффективности преобразования.

**Микроэлектроника:** МДП-структуры; туннельные переходы; конденсаторы и варакторы; электролюминофоры; диоды и транзисторы; фоторезисторы.

ЛБ пленки могут служить диэлектрическими прокладками структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-структуры), например, полевых транзисторов, где величина тока, идущего по полупроводнику, управляется электрическим потенциалом металлического электрода, отделенного от полупроводника тонкой диэлектрической прокладкой. В полевых транзисторах на основе кремния роль диэлектрика играет естественный оксидный слой. Другие полупроводники (например, InP или CdTe) не имеют окисной пленки, тогда необходим дополнительный слой диэлектрика, обладающий

высокой электрической прочностью. В качестве таких прокладок обычно используются лэнгмюровские мультислои на основе полимеризованных диацетиленов.

Сверхтонкие лэнгмюровские мультислои (толщиной 1–4 монослоя) могут быть использованы также в качестве туннельных переходов в «холодных катодах», использующих свойства контакта между полупроводником и металлом. На таких контактах обычно формируется потенциальный барьер Шоттки. Под действием света на контакте полупроводника с металлом возникает фотоэдс, и сама структура становится эффективным преобразователем световой энергии в электрическую.

Благодаря высокой электрической прочности и возможности изготовления пленок строго определенной и очень малой толщины лэнгмюровские моно- и мультислои оказываются весьма удобными диэлектриками для изготовления конденсаторов большой емкости (достигающей значений  $0,1 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ ). На лэнгмюровских пленках можно реализовать и конденсаторы, изменяющие емкость под действием внешнего поля (варакторы).

Особый тип упаковки молекул в лэнгмюровских пленках позволяет получить в них высокий квантовый выход люминесценции и электролюминесценции (возникающей при протекании электрического тока). Электролюминофоры на основе лэнгмюровских пленок могут оказаться перспективными для создания электролюминесцентных устройств отображения информации (цифровых табло, панелей, плоских телевизионных экранов и т.д.). Создание донорно-акцепторных мультислоев, использование поверхностно-активных комплексов и автокомплексов с переносом заряда, а также изготовление твердых мультислоев на основе ион-радикальных солей приведет, по-видимому, в недалеком будущем к созданию молекулярных выпрямителей тока и более сложных транзисторных структур.

**Приборостроение:** пиро- и пьезодатчики; гигрометры; анализаторы примесей; световые модуляторы; измерители магнитного поля.

Приборостроение остро нуждается в высокочувствительных датчиках, позволяющих анализировать малые концентрации примесей различных газов, паров воды, ионных примесей в растворах и т.д. Избирательность по отношению к различным примесям можно обеспечить с помощью специально изготовленных мультислоев, нанесенных на открытую поверхность полевого транзистора, чувствительную к посторонним примесям, либо на металлическую пленку датчика, работающего на основе плазмонного резонанса. Мультислои могут включать в себя различные биологически активные молекулы, обеспечивающие избирательный транспорт молекул-примесей (например, по механизму действия ионофоров в мембранах).

## 1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ УЧЕНИЯ О ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

Начнем мы с **Бенджамина Франклина** (Benjamin Franklin). Он родился в 1706 году в многодетной семье пуританина, эмигрировавшего в Бостон из Англии, спасаясь от религиозных гонений. Франклин проучился всего два года, а дальше ему пришлось совмещать работу и самообразование. В 17 лет он убежал от своего старшего брата, у которого работал подмастерьем в типографии в Филадельфии. На работающего и жаждущего узнать как можно больше юношу, обратил внимание губернатор Пенсильвании и отправил его на обучение в Англию. Здесь он устроился в типографию и через полтора года вернулся назад, узнав много нового. В Филадельфии он занялся предпринимательством. Открыл крупную типографию, став издателем популярной газеты. Скопив капитал, он в сорок лет оставил предпринимательство и активно занялся наукой и общественной деятельностью. Правда, наукой он занимался всего около 10 – 15 лет, но сделать успел очень многое. Франклин был очень наблюдательным и имел способности к изобретательству. Наибольшую известность ему принесли работы по электричеству.

Американские Кембриджский и Йельский колледжи присвоили ему степень магистра искусств. «Так, не учившись ни в одном колледже, я стал пользоваться их почестями», – отметил в своей «Автобиографии» Франклин. В 1762 году Оксфордский университет присвоил ему степень доктора, позднее он стал почетным членом Королевского общества, а затем первым американцем – иностранным членом Петербургской академии наук. Франклин был видным членом среди отцов-основателей США. Его портрет на 100 долларовой купюре (рис. 1.1) родил миф о том, что он был президентом США. Скончался Б. Франклин в 1790 году в возрасте 84 лет.



Рис. 1.1. Бенджамин Франклин (1706–1790)

В 1757 году Франклин отправляется послом от колоний в Англию. Он плыл на одном из кораблей огромной флотилии, состоящей из торговых и военных кораблей. Однажды, стоя на палубе в ветреную погоду, Франклин обратил внимание на странный факт: все суда мерно покачивались на волнах, но два стояли ровно, и вокруг них поблескивало зеркало идеально ровной воды. На его вопрос, о том, как такое может быть, ему сказали, что коки, наверно, выплеснули за борт жирную воду.

Это явление заинтересовало Франклина. Он выяснил, что оно хорошо известно морякам всего мира. Франклин завел бамбуковую бутылочку с маслом, которую постоянно носил с собой и, очутившись у какого-нибудь водоема в ветреную погоду, ставил натурные эксперименты, пытаясь разобраться в сути явления и заодно поразить своих спутников. Помимо успокоения волн его удивляла еще скорость распространения масляного пятна по водной поверхности. В статье, опубликованной в 1774 году [1], Франклин описал проведенный им в 1765 году эксперимент на пруду Маунд Понд (Mount Pond) в общественном парке Клэпхем Коммон (Clapham Common) вблизи Лондона (рис. 1.2). *«Масло, хотя его было не больше чайной ложки, мгновенно успокоило волнение на площади в несколько ярдов. Затем, постепенно распространяясь, достигло подветренной стороны пруда. В результате, четвертая часть пруда, площадью примерно в половину акра, стала гладкой, как стекло».*



Рисунок 1825 года  
Рис. 1.2. Пруд Маунт в общественном парке Клэпхем Коммон, на котором Б. Франклин проводил свои опыты с масляной пленкой

Современная фотография

Таким образом, достоверную историю лентгюровских пленок можно вести с 1774 года. Это было первым описанием научного эксперимента по химии поверхности.

На основе своих экспериментов Франклин предложил безопасный способ швартовки судов и особенно высадки на побережье в условиях сильного волнения на море (описанный в той же статье). Испытания проводились в Портсмуте в октябре 1773 года.

По заключению самого Франклина, желаемого эффекта, то есть комфортной высадки, достичь не удалось, тем не менее, полосы спокойной воды наблюдались даже при сильном ветре. Только после этих экспериментов Франклин опубликовал полученные им результаты в вышеупомянутой статье. Исследование заняло 17 лет.

Позже, многие ученые, анализируя эксперименты Б. Франклина, проведенные им на пруду, оценили использованный им объем масла приблизительно в 2 мл, а площадь его разлива – в половину акра, т.е. приблизительно в 2000 м<sup>2</sup>. Тогда, толщина масляного слоя получалась порядка 20 нм. Так что это был первый наноразмерный объект, который стал предметом научного изучения.

Со слоями масла на воде связан еще один интересный эффект, который наблюдал Франклин – цветная, зачастую переливчатая окраска этих объектов, притом, что все задействованные вещества бесцветны.

Интересно, что Франклин не выполнил простейших вычислений по определению толщины пленки масла на воде. Ведь из этих экспериментов можно было оценить размер молекул масла. Но во времена Франклина, ни о каких молекулах еще не знали. Так что определить размер того, что еще не было известно, Франклин не мог в принципе. И лишь через сто лет после его кончины, повторив многие его эксперименты, это сделал **Джон Уильям Стретт (лорд Рэлей)**. Он получил величину около двух нанометров – такой размер имеют довольно крупные молекулы масла.

Следующим ученым, внесшим вклад в изучение *дифильных* пленок на поверхности воды, была **Агнесс Луиза Вильгельмина Поккельс (Agnes Pockels)**. Многими из методов, которыми мы теперь широко пользуемся при создании монослоев на поверхности воды, мы обязаны экспериментам, начатым в 1882 году в Германии восемнадцатилетней девушкой на кухне дома, где жила ее семья.

Агнесс Поккельс (рис. 1.3) родилась в 1862 году в Венеции, которая входила в то время в состав Австрийской империи. Ее отец был офицером австрийской армии. В 1871 году Поккельсы переехали в Нижнюю Саксонию, в Брауншвейг, где Агнесс и прожила всю свою долгую жизнь.



1900 год



1932 год

Рис. 1.3. Агнесс Поккельс (1862–1935)

Она еще в детстве проявила интерес к естественным наукам, заниматься которыми девушкам было в то время непристойно. Агнесс оставалось только с завистью смотреть на своего младшего брата Фридриха (рис. 1.4), который поступил в знаменитый Гёттингенский университет. Позже он стал профессором теоретической физики в Гейдельберге и обессмертил фамилию Поккельс открытием физического эффекта (электрооптический эффект Поккельса) по возникновению двойного лучепреломления в оптических средах при наложении постоянного или переменного электрического поля.



Рис. 1.4. Брат Агнесс Фридрих Карл Эльвин Поккельс (1865–1913), доктор философии Геттингенского университета с 1888 года; профессор теоретической физики в Гельденбергском университете с 1900 года.

Агнесс читала учебники по физике своего брата-студента и занималась домашним хозяйством, проводя большую часть времени на кухне. Она мыла посуду и размышляла о поверхностном натяжении воды, о том, что вода, которая плещется в тазике, делает это каждый раз по-разному, что очевидно связано, с одной стороны – с поверхностным натяжением воды, а с другой – с жиром, которой смывается с тарелок.

Это явление настолько ее заинтересовало, что Агнесс решила заняться изучением влияния различных веществ на поверхностное натяжение воды. И в первую очередь, конечно, мыла, с помощью которого мыли жирную посуду. Для исследований Агнесс сконструировала незамысловатое устройство (рис. 1.5), ключевым элементом которого была пуговица, которую она клала плашмя на поверхность воды, а потом измеряла силу ее отрыва от поверхности.

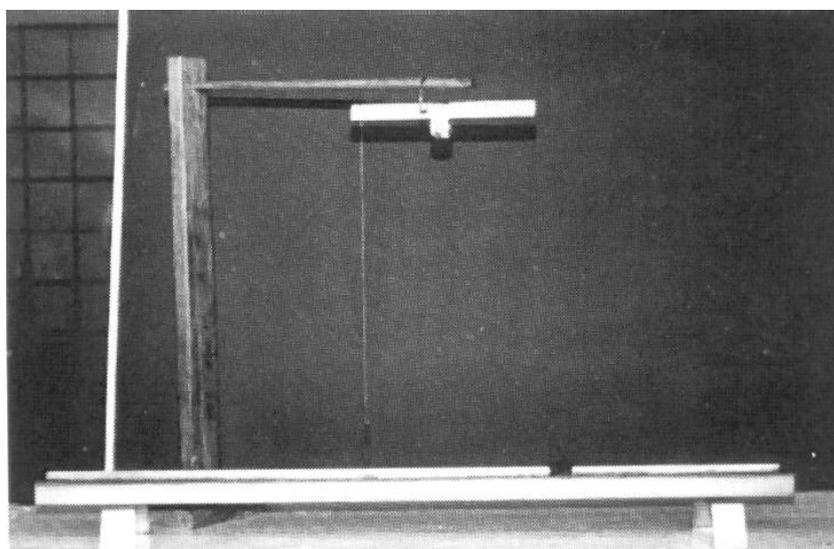


Рис. 1.5. Ванна Поккельс

Упорство, настойчивость, аккуратность и методичность – все это позволило ей получить огромный массив данных, проливающих свет на практически неизученную в то время область поверхностных явлений; изобрела многие методы, которые стали теперь стандартными. Она первой получила, то, что мы теперь называем кривыми «площадь поверхности – давление». И это притом, что она работала с веществами с не очень хорошо определенным химическим составом. Если ее данные 1892 года привести к современному термину «молекулярная площадь», то для стеариновой кислоты получим 2,2 нм. Такой же результат мы получаем сегодня на современном оборудовании.

Немецкие ученые не обратили на ее работы никакого внимания. Тогда она послала свою работу секретарю Лондонского королевского общества лорду Рэлю. Рэлей оценил важность полученных данных и настоял на их публикации в одном из престижнейших

журналов в мире «Nature». Статья Агнесс Поккельс вышла в 1891 году со скромным названием «Поверхностное натяжение» [2]. Мы воспроизводим один результатов, полученных А. Поккельс (рис. 1.6).

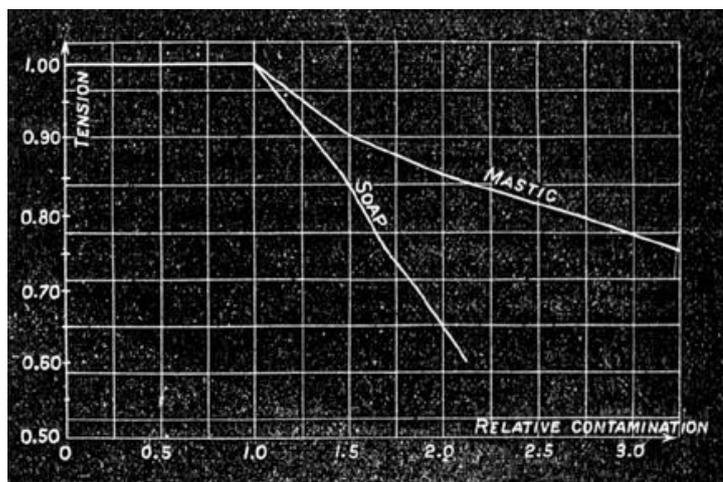


Рис. 1.6. Первая  $\pi$ -A диаграмма (из статьи Агнесс Поккельс [2])

Рэлей, объясняя экспериментальные результаты Поккельс, сделал предположение, что при нанесении на водную поверхность достаточно малого количества масла, оно самопроизвольно растекается мономолекулярным слоем, а при уменьшении площади поверхности воды до критической молекулы масла образуют, касаясь друг друга, плотно упакованную структуру, что и приводит к уменьшению величины поверхностного натяжения воды.

Релей сам воспроизвел опыты Поккельс и пришел к следующему выводу: *«Наблюдаемые явления выходят за рамки лапласовской теории, и их объяснение требует молекулярного подхода»*. Иными словами, сравнительно простых (феноменологических) соображений оказалось недостаточно, нужно было привлекать представления о молекулярном строении вещества, тогда еще далеко не очевидных и общепринятых.

Поккельс опубликовала еще три работы в этом журнале [3–5]. После этого ее стали печатать и на родине [6–10]. В 1909 году вышла ее последняя статья. А через 22 года после этого пришло запоздалое признание. Американский ученый И. Ленгмюр опубликовал серию работ по свойствам поверхностей, в которых он опирался на работы Поккельс. В 1931 году А. Поккельс получила награду Коллоидного общества (рис. 1.7), а в следующем году Технический университет Брауншвейга пожаловал ей звание почетного доктора философии.

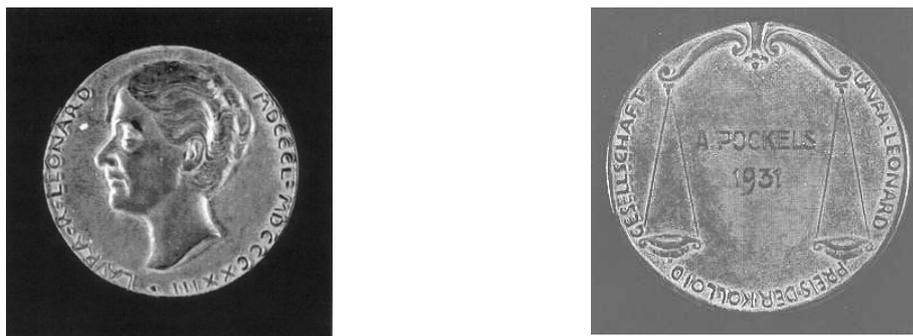


Рис. 1.7. Золотая медаль Коллоидного общества, полученная А. Поккельс.

Агнесс Поккельс так и осталась домохозяйкой, не вышла замуж и всю жизнь прожила одна. Скончалась она в 1935 году.

Заслуга Агнесс Поккельс заключается в том, что она привлекла внимание ученых, с одной стороны, к хорошо известным, а с другой – к абсолютно неизученным веществам. Она обнаружила, что мыло уменьшает поверхностное натяжение воды, что его молекулы каким-то образом «выносятся» на поверхность воды и изменяют ее свойства. Эти вещества были названы *поверхностно-активными*. Сейчас сокращение ПАВ известно всем и не нуждается в расшифровке. Она первой воспользовалась ванной с подвижным барьером для создания пленок, ввела использование легколетучих растворителей, чтобы получать контролируемое количества вещества для создания пленок. То, что мы теперь называем «поверхностной изотермой» было впервые введено ею в 1893 году.

Франклин, работая с пленками масла на воде, получал слои толщиной в несколько нанометров, двигаясь к ним, как сейчас принято говорить, сверху вниз, растягивая каплю жидкости сантиметрового диаметра в тонкую пленку площадью в тысячу квадратных метров. Поккельс пришла к похожим слоям, двигаясь снизу вверх, от изолированных молекул, свободно плавающих в водном растворе, к пленке, состоящей из плотно прилегающих и определенным образом ориентированных молекул. Конечно, все это еще предстояло доказать, но направление движения Поккельс задавала.

Агнесс Поккельс была первой в этой области коллоидной химии, основные же исследования развернулись четверть века спустя после ее первой публикации **Ирвингом Ленгмюром** (Irving Langmuir) – американским физиком и химиком (рис. 1.8), сотрудником «Дженерал электрик К°» (General Electric Co). Среди его разнообразных научных интересов достойное место занимало изучению химических сил в твердых телах, жидкостях и пленках на их поверхностях. В 1932 году ему была присуждена Нобелевская премия «За открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».



Рис. 1.8. Ирвинг Ленгмюр (1881–1957)

В стремлении более углубленного понимания и проверки своих идей относительно явлений, протекающих на твердых поверхностях, он решил заняться поверхностями жидкостей. В своей знаменитой работе 1917 года «О фундаментальных свойствах твердых тел и жидкостей» [11] он описал весы для определения поверхностного натяжения, известные теперь как «весы Ленгмюра» (рис. 1.9), и показал, как с их помощью, измеряя «поверхностные изотермы», можно пролить свет на размеры и форму молекул и их ориентацию на поверхности.

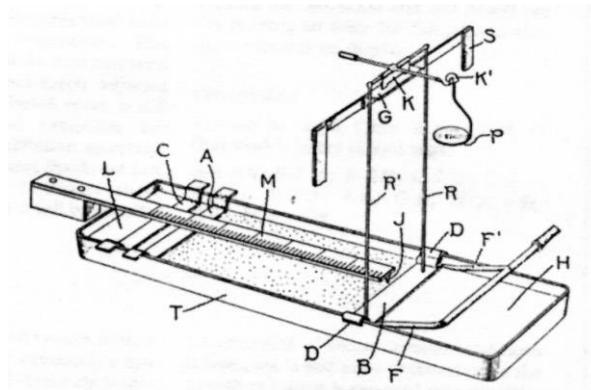


Рис. 1.9. Весы Ленгмюра – модифицированная ванна Поккельс.

Разработанная им теория и экспериментальные методы, открыли новые возможности для научного прогресса. Ленгмюр дал объяснение результатов экспериментов по снижению поверхностного натяжения водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ. Разработал конструкцию установки для прямого измерения внутреннего давления в монослое. Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде

*амфифильные* вещества, представляющие собой полярные молекулы органических веществ, содержащих *гидрофильную* часть – «головку» и *гидрофобную* часть – «хвост», способны, растекаясь по водной поверхности мономолекулярным слоем, снижать ее поверхностное натяжение. Изучая зависимость поверхностного давления в монослое (отношения силы межмолекулярного отталкивания противодействующей сжатию пленки к единичной длине монослоя) от площади монослоя, Ленгмюр обнаружил существование различных фазовых состояний монослоя.

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

В 1919 году, он сообщил о перенесении мономолекулярной пленки жирной кислоты с водных поверхностей на твердые подложки. В заключении статьи он благодарил мисс Кэтрин Блоджетт за помощь в проведении экспериментальной работы.

**Кэтрин Берр Блоджетт** (Katharine Burr Blodgett) – еще одна женщина-ученый, внесшая вклад в создание ленгмюровских пленок на твердых подложках. Кэтрин Блоджетт (рис. 1.10), родилась в Скенектади, штат Нью-Йорк, 10 января 1898 года. Ее отец был начальником патентного отдела компании «Дженерал электрик», но еще до рождения дочери был застрелен грабителем, забравшимся в их дом. Кэтрин поступила в частную женскую школу в Нью-Йорке, а затем в женский Колледж свободных искусств в Брин-Маре, штат Пенсильвания.

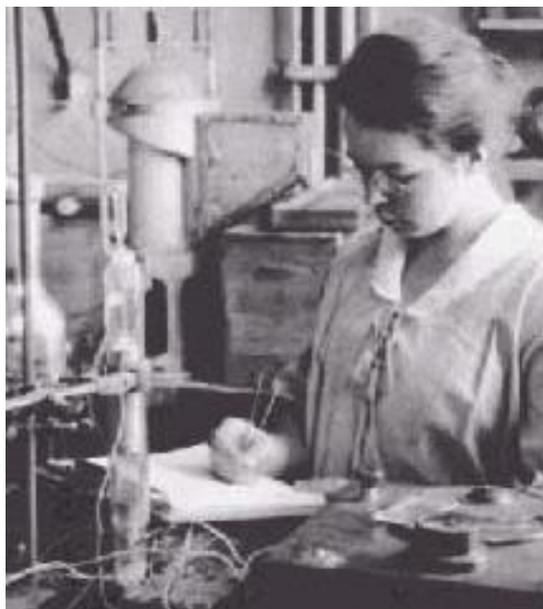


Рис. 1.10. Кэтрин Блоджетт (1898–1979)

Незадолго до окончания колледжа произошло знаменательное событие. В рождественские каникулы группу школьниц направили на экскурсию в Скенектади, в исследовательскую лабораторию компании «Дженерал электрик». Там еще работали

люди, помнившие отца Кэтрин, которые и представили ее новой «звезде» компании, блестящему ученому Ирвингу Ленгмюру. Она решила, что будет работать в компании под руководством этого ученого.

В 1917 году Блоджетт поступила в Чикагский университет. Ее дипломная работа была посвящена изучению адсорбции различных веществ активированным углем. Эта работа находилась в русле научных интересов Ленгмюра. Сложность была в том, что в исследовательский центр «Дженерал электрик» не принимали женщин. Но Кэтрин стала сотрудницей исследовательского центра «Дженерал электрик». Ее взяли по рекомендации Ленгмюра и в память об ее отце.

В 1924 году компания направила Блоджетт на стажировку в Англию, в Кавендишскую лабораторию, которой руководил Эрнст Резерфорд. Она стала первой женщиной в истории Кембриджского университета, получившей докторскую степень по физике.

По возвращении из Англии, Блоджетт занялась изучением слоев поверхностно-активных веществ. К этому времени Ленгмюр модернизировал ванну Поккельс (рис. 1.9), и с помощью этого устройства они проводили исследования над поверхностно-активными веществами.

В 1933 году Ленгмюр решил разобраться с критикой его теории растекания пленок по поверхности, высказанной в печати рядом авторов. Чтобы разобраться в том кто прав, он, совместно с Блоджетт, вернулся к этой теме. С 1933 года они были активно заняты в экспериментальном изучении пленок на воде. Но в конце 1933 года в компании, где они работали, встала проблема уменьшения трения в осях электрических счетчиков. Ленгмюр предложил наносить на сапфировые подложки мономолекулярные пленки, а на них – масло. К этим работам он также подключил Блоджетт. Вот запись в его записной книжке:

*«Ноября 1, 1933. Проблема смазки. Обсуждение подшипников из драгоценных камней для счетчиков. Я предложил получать единообразные полированные куски сапфира со стальными осями и производить измерения трения скольжения (с и без вращения оси) с различными грузами до 150 граммов, с сухими чистыми поверхностями и с известными мономолекулярными пленками + масло типа Nujol. Я буду подключать Мисс Блоджетт, чтобы начать это».*

В 1934 году Блоджетт объявила о том, что последовательно перемещая монослой, можно было формировать составные многослойные пленки – структуры, называемые теперь повсеместно как «пленки Ленгмюра–Блоджетт» (ЛБ пленки). Произошло счастливое совпадение возобновленного интереса Ленгмюра к монослоям на воде,

стимулированное публичной критикой его работ, и практической проблемы (трение в подшипниках осей у счетчиков), которая имела важность для «Дженерал электрик К°».

Многие полученные ими результаты были чрезвычайно интересны с научной точки зрения и вполне заслуживали присуждения Нобелевской премии, но их практическая значимость была нулевой. Ведь все эти слои получали на поверхности воды, субстанции, как известно, текучей и изменчивой. Все переменялось, когда Блоджетт придумала, как переносить эти слои на твердую подложку. В том, что придумала это именно она, следует из того, что в патентах на это изобретение фигурирует только одна фамилия – Блоджетт.

Метод чрезвычайно прост. После того как создана пленка на поверхности воды, бралась тонкая пластинка, подводилась под пленку перпендикулярно ей и поднималась вертикально вверх. Вода стекала, а пленка плотно облегла поверхность пластинки. В сконструированном Блоджетт устройстве барьер постепенно двигался, поддерживая постоянным натяжение в поверхностном слое. Искусство экспериментатора, желающего получить качественное покрытие, заключается в точном согласовании скорости подъема пластинки и скорости движения барьера.

Новую пленку можно наносить на пластинку, на которую уже была нанесена пленка. Так появляется два слоя на пластинке. Далее процедуру можно продолжить с третьей пленкой и так далее. Слои могут быть разными по составу и ориентированы они могут быть также по-разному. Все это не что иное, как молекулярный конструктор, в который можно играть до бесконечности.

До конца 30-х годов Ленгмюр и Блоджетт, совместно с другими сотрудниками, продолжали исследовать формирование мультипленок, добавляя к списку уже изученных веществ *стеролы* (sterols), *хлорофиллы* (chlorophylls) и *протеины* (proteins). Они описали простые, но изящные оптические методы, с помощью которых можно было изучать пленки. Работы в этом направлении велись и в других частях мира, включая Англию, Францию, Германию и Россию. Изучением электрических свойств поверхности раздела и реологических свойств поверхностных слоев занимались, в частности, советские ученые А.Н.Фрумкин (1925) и А.А.Трапезников (1941–1945).

Тогда же Блоджетт обнаружила, что цвет получаемых ею «слоеных пирогов» зависит как от химической природы молекул ПАВ, так и от числа слоев. Она составила детальную цветную шкалу, позволявшую легко определять толщину нанесенного покрытия без каких-либо измерений. Также Блоджетт обнаружила, что при определенных условиях покрытие вообще практически не отражает падающий на него свет, пропуская более 99 % света. Оно не только само становится невидимым, но и делает идеально

прозрачным стеклом, на которое оно нанесено. «Просветленная оптика» – такое название получило то, с чем прекрасно знакомы профессиональные фотографы.

О создании «невидимого» стекла компания «Дженерал электрик» объявила в 1938 году, не вдаваясь в технические детали. Подробности стали известны из патента, полученного Блоджетт в 1940 году. Наилучшие результаты были достигнуты ею при нанесении 44 мономолекулярных слоев стеарата бария на поверхность стекла.

За сорок лет своей научной деятельности Блоджетт опубликовала тридцать научных статей и получила восемь патентов. В положенное время она вышла на пенсию и прожила еще почти двадцать лет в своем доме в Скенектади, городке, где она родилась и проработала всю жизнь. По воспоминаниям современников, Кэтрин была весьма активной дамой. Она играла в любительском театре, участвовала в разных гражданских и благотворительных мероприятиях, днем возилась в саду, по вечерам играла в бридж с друзьями, а по ночам наблюдала звезды в телескоп. Она покинула этот мир в 1979 году.

Еще один способ переноса пленок на твердую подложку с поверхности жидкости предложил ученик Ленгмюра **Винсент Джозеф Шефер** (Vincent Joseph Schaefer) – рис. 1.11. Суть его заключалась в следующем. Монослой на воде поддерживается в состоянии «жесткого» двумерного твердого тела (близкого к коллапсу). Подложка горизонтально касается монослоя, отрывается, а капли воды высушиваются или сдуваются струей инертного газа. Этот метод, получивший название «горизонтальный лифт» был впервые применен Ленгмюром и Шефером для изготовления белковых пленок. Пленки на твердых подложках, полученные таким образом получили название пленок Ленгмюра-Шефера.

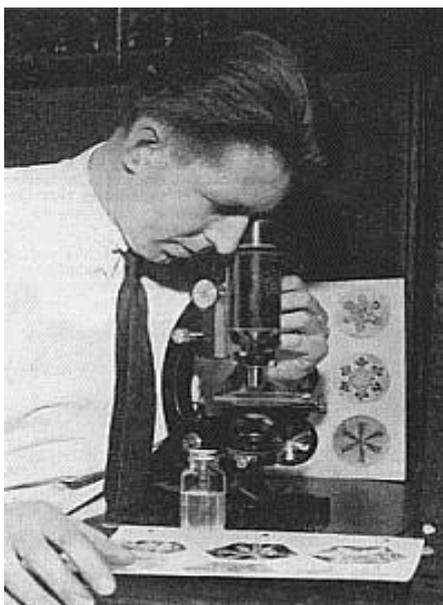


Рис. 1.11. Винсент Шефер (1906–1993) – помощник Лэнгмюра, усовершенствовавший метод сохранения снежинок в пластической форме

После бурного всплеска интереса к ЛБ пленкам последовало время не очень активного их изучения из-за отсутствия необходимой техники их изготовления и изучения их свойств, а также практической потребности в них.

Интерес к принципам молекулярного зодчества, т.е. создания на основе ЛБ пленок молекулярных ансамблей заранее заданной архитектуры, снова возрос в 70-х годах. Это было обусловлено прогрессом техники нанесения и техники исследования этих пленок. Ленгмюровские пленки оказались тем перекрёстком, к которому подошли одновременно химия, биология, физика и электроника. Ежегодно проводятся научные конференции, посвященные ЛБ пленкам.

Сегодня с помощью молекулярного конструктора Блоджетт на поверхности различных подложек получают тончайшие слои (вплоть до толщины в один атом) электропроводящих, полупроводниковых и магнитных веществ. Подвижные слои ПАВ армируют холестерином и другими соединениями, придавая им твердость; на их поверхность или внутрь вводят молекулы белков – все это в целом чрезвычайно напоминает мембраны клеток живых организмов.

Слои Ленгмюра-Блоджетт сами могут служить подложкой для образования и роста неорганических кристаллов. Похожим образом в живых организмах формируются кости, зубы, панцири, и мы моделируем и воспроизводим эти природные процессы. С помощью метода Ленгмюра-Блоджетт можно получить новые бионеорганические материалы (их иногда называют *биокерамикой*) для протезирования или иных технических целей.

Сейчас ЛБ пленки используют для производства рентгеновских дифракционных решеток, газовых сенсоров, рабочих элементов так называемых *перванпорационных* мембран, позволяющих разделять небольшие по размеру молекулы различных веществ, наноразмерных диэлектрических покрытий и прослоек в электронных устройствах и многого другого.

## 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

### 2.1. Амфифильные молекулы

Уже давно были известны ряд процессов происходящих на поверхности твердых тел и жидкостей. В частности, было исследовано поверхностное натяжение жидкостей. Его объяснили взаимодействием молекул. Американский ученый **Д.У. Гиббс** (Josiah Willard Gibbs; 1839–1903) разработал на этой основе теорию **адсорбции** – поглощения вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости. Теория Ленгмюра, объяснившая адсорбцию как проявление ненасыщенных валентных связей, была оценена Нобелевской премией. Свои исследования он проводил, в том числе и с органическими молекулами, находящимися на поверхности жидкости.

Издавна известно, что «подобное растворяется в подобном». Вода – сильно полярный растворитель (ее статическая диэлектрическая проницаемость равна 81, в то время как для большинства других веществ она не превышает значения 10) и в ней легко растворяются органические кислоты, их соли и другие вещества, легко диссоциирующие на ионы. Например, некоторые хорошо известные органические красители, такие как бриллиантовая зелень (медицинская «зелёнка») или кристалл-виолетт (обычные фиолетовые чернила), представляют собой соли. При диссоциации ионы легко вступают в кулоновское взаимодействие с протонами  $H^+$  и гидроксильными группами воды  $OH^-$ , чем и обусловлена высокая растворимость этих солей в воде. Такие соединения **гидрофильны**.

С другой стороны, существует обширный класс органических соединений, легко растворяющихся в неполярных растворителях, таких, скажем, как гексан  $C_6H_{14}$  или другие углеводороды. Кулоновские взаимодействия здесь не играют серьезной роли, а дисперсионные силы (силы электростатического притяжения мгновенно индуцированных (наведённых) диполей электрически нейтральных атомов или молекул) не особенно чувствительны к деталям молекулярного строения, так что растворимое вещество легко заменяет собой молекулы растворителя. При этом они не растворяются в воде, т.е. являются **гидрофобными** соединениями.

Как видим, растворители, с которыми взаимодействуют вещества, могут быть разными. Поэтому в общем случае говорят о растворителе и отношении к нему различных веществ как о **лиофильности** и **лиофобности**, а гидрофильность и гидрофобность это – частные случаи лиофильности и лиофобности.

Существуют сложные молекулы, разные части которых обладают в этом отношении разными свойствами. Такие молекулы в целом называются **амфифильными** (иногда амфифильные молекулы называются **дифильными**). Классическими примерами

амфифильных соединений являются жирные кислоты и их соли (мыла). Это блестящие жиры на поверхности тарелки с супом и мыльная пена. И те и другие есть ансамбли дифильных молекул. Другие дифильные молекулы, *фосфолипиды* – строительный материал мембраны клеток живых организмов.

На рис. 2.1 показана структура амфифильной молекулы стеариновой кислоты  $C_{17}H_{35}COOH$  и модель монослоя из таких молекул на поверхности воды.

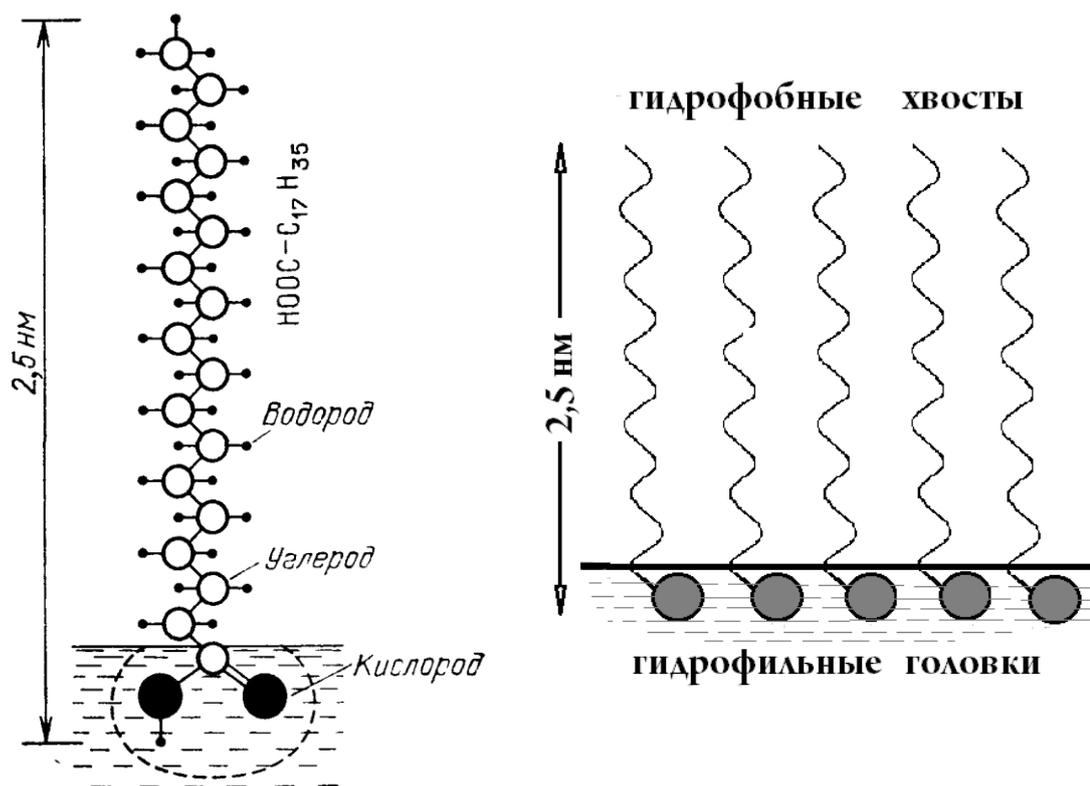


Рис. 2.1. Модели молекулы стеариновой кислоты и монослоя из них на поверхности воды

У нее имеется гидрофильная полярная головка, образованная группой  $COOH$ , которая может отдать свой протон воде, а сама зарядиться отрицательно. Головка, таким образом, будет удерживаться в воде силой кулоновского притяжения. В то же время гидрофобный углеводородный хвост  $C_{17}H_{35}$  выталкивается из воды. Компромиссным является расположение молекулы на границе раздела жидкой и газовой фазы. Именно поэтому вещества такого типа называются еще *поверхностно-активными* (ПАВ).

Таким образом, молекулы так называемых *насыщенных жирных кислот* можно представить как:  $R - COOH$ , где под  $R$  подразумевается  $CH$  цепочка. В таблице 2.1 приведены примеры некоторых типичных представителей семейства жирных карбоновых кислот:  $C_nH_{2n+1}COOH$  или  $CH_3(CH_2)_nCOOH$ .

Таблица 2.1. Некоторые насыщенные жирные кислоты.

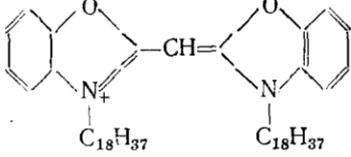
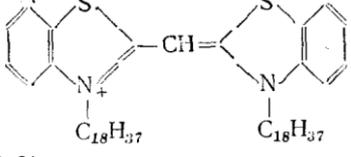
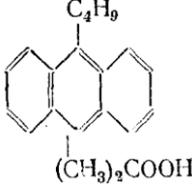
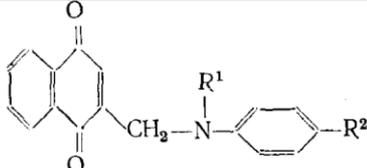
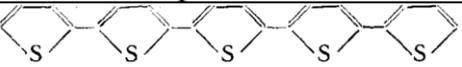
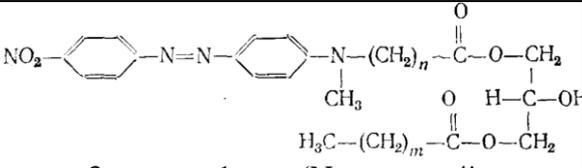
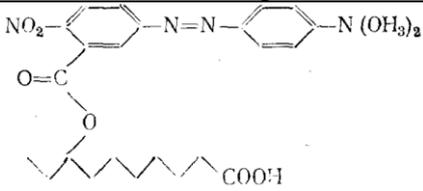
Название кислоты, размер молекулы	Брутто формула	Рациональная полуразвернутая формула	Нахождение	Температура плавления
Пальмитиновая, 22 А°	$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	входит в состав жидких растительных масел	62,8 С
Стеариновая, 25 А°	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	входит в состав жидких растительных масел	69,4 С
Церотиновая, 31 А°	$C_{25}H_{51}COOH$	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	входит в состав пчелиного воска, воска листьев пальмы, сахарно-тростникового воска	87,4 С

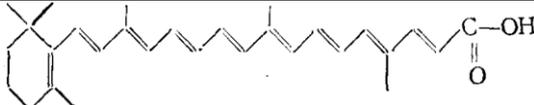
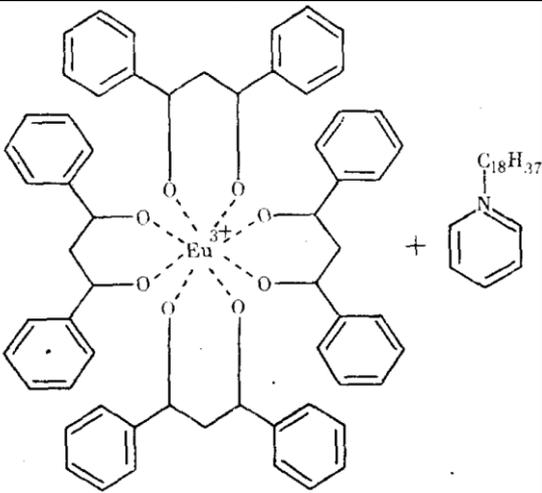
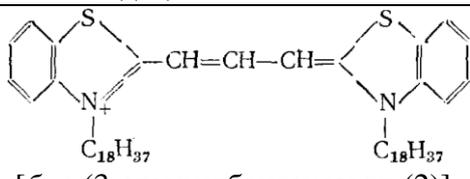
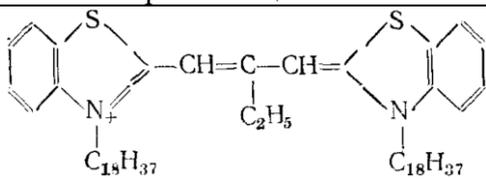
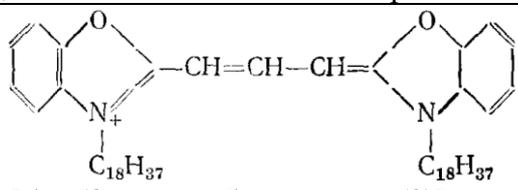
Не следует думать, что амфифильные вещества – это какая-то экзотика. Методами химического синтеза можно создавать амфифильные соединения с самой различной молекулярной структурой. Можно взять практически любой класс органических молекул со всеми присущими ему полезными свойствами и модифицировать соответствующие молекулы, «пришив» к ним гидрофобный хвост, а иногда и полярную головку. Существенно, что многие из них могут быть полимеризованы, что делает пленки, составленные из таких молекул, особо прочными.

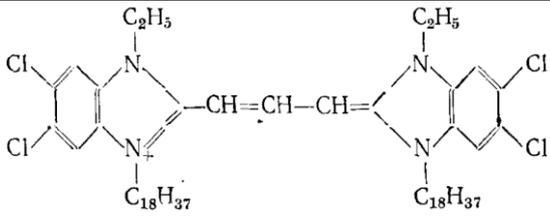
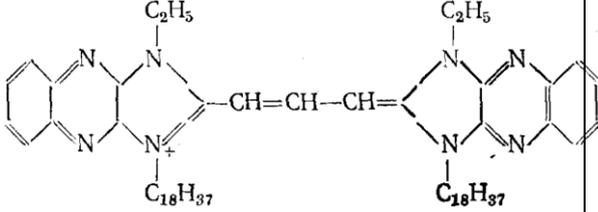
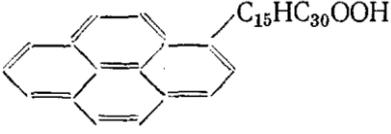
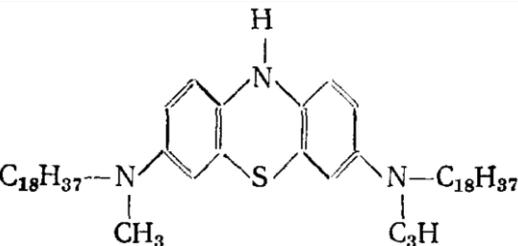
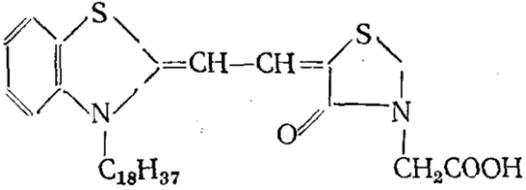
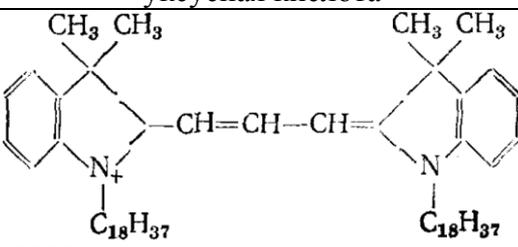
Стабильные монослои на поверхности воды, помимо жирных кислот, образуют и жирные эфиры, жирные спирты, фосфолипиды, способные к полимеризации диацетилены, ряд биологически активных веществ, таких, как холестерин, хлорофилл, различные протеины, а также ряд красителей, ароматических соединений и автокомплексов самой разной структуры, но практически всегда обладающих длинной углеводородной цепью. Примеры ряда таких соединений приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Некоторые соединения, используемые в молекулярном зодчестве [12].

	Формула, наименование	Применение
1	$CH_3(CH_2)_nCOOH$ жирные кислоты	классические объекты для получения ленгмюровских пленок
2	$CH_3(CH_2)_{16}COO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} Ba^{2+}$ стеарат бария	то же
3	$C_{17}H_{35}COOCH_3$ метилстеарат	стабильные ленгмюровские пленки

4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-\text{CH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2(\text{PO}_3)-\text{O} \end{array}$ <p>дипальмитоилфосфатидилхолин (искусственный лецитин)</p>	модельное соединение для искусственных бислоиных мембран
5	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ <p>производные диацетилена</p>	соединения, полимеризующиеся при УФ-облучении
6	 <p>3,3'-диоктадецилоксацианин</p>	энергетический донор; дихроизм на сколе кристаллического гипса
7	 <p>3,3'-диоктадецилтиацианин</p>	энергетический акцептор; электронный донор
8	 <p>9-бутил-10-антрипропионовая кислота</p>	электролюминофор
9	 <p><math>\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OC}_{18}\text{H}_{37}; \text{R}^1 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}, \text{R}^2 = \text{H}</math> автокомплексы на основе 1,4-нафтохинона</p>	донорно-акцепторные свойства; внутримолекулярный перенос заряда
10	 <p>КВИНКВИТЕНИЛ</p>	дихроизм
11	 <p>3-о-ацил-1-о-ω (N-метил - 4'-нитрофенилазофениламино) ацилглицерин</p>	конформационные переходы
12	 <p>12-(4'-диметиламино - 4-нитро-3-бензоил) стеариновая кислота</p>	«молекулярный проводник»

13	 <p>транс-β-апо-8'-каротиновая кислота</p>	то же
14	 <p>смесь N-октадецилпиридина с дибензоилоктановым комплексом европия</p>	люминесценция
15	$C_{18}H_{37}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ <p>R = SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, COOH, CN и др. п-замещенные производные октадецилоксиазобензола</p>	наличие «спонтанной» поляризации
16	 <p>[бис-(3-стеарилбензоксазол-(2))-триметинцианин</p>	энергетический акцептор
17	 <p>3,3'-диоктадецил-9-этилтиакарбоцианин</p>	дихроизм на сколе кристаллического гипса
18	 <p>[бис-(3-стеарилбензоксазол-(2))-триметинцианин</p>	энергетический акцептор
19	$C_{18}H_{37}O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$ <p>м-октадецилоксифенол</p>	пирозэффект
20	$C_{18}H_{37}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)-C_{18}H_{37}$ <p>соль дистеарилпиридия (виологен)</p>	электронный акцептор

21	 <p>N,N'-октадецил-3,3'-диэтил-5,5',6,6'-тетрахлорбензимидакарбо-цианин</p>	электронный донор
22	 <p>N,N'-октадецил-3,3'-диэтилбенз-пиразиномидокарбоцианин</p>	электронный акцептор
23	 <p><math>\omega</math>-1-пиренилпальмитиновая кислота</p>	электронный акцептор
24	 <p>лейкостеарилен синий</p>	электронный донор
25	 <p>5-[1'-(3''-октадецилбензотиазо-линилиден-2'')-этилиден-2'-роданин]-3-уксусная кислота</p>	сенсibilизатор фотопроводимости
26	 <p>N,N'-диоктадецилиндокарбоцианин</p>	электронный донор

Многие соединения, сами не образующие монослоев, адсорбируются или легко встраиваются в структуру ленгмюровских монослоев других соединений.

Свойство амфифильных молекул быть сравнительно плохо растворимыми в воде одной своей частью, а другой частью максимально взаимодействовать с водой придает им уникальные способности образовывать многообразные сравнительно устойчивые

структуры при агрегации этих молекул. Степенью ионизации амфифильных молекул при этом можно управлять, изменяя  $\text{pH}^1$  воды.

Вода в обычных условиях диссоциирует на протоны  $\text{H}^+$  и гидроксилы  $\text{OH}^-$  (правда, очень плохо, поэтому она обладает большим электросопротивлением). Головка молекулы жирной кислоты (группа  $\text{COOH}$ ) легко отдает свой протон, заряжаясь отрицательно, и за счет кулоновского взаимодействия удерживается в воде, легко «вписываясь» в локальную структуру воды (имеется в виду ближний структурный порядок). В то же время углеводородный гидрофобный хвост (комплекс R) не вписывается в нее, так как водородные связи в жидкой воде в этом случае должны перестроиться, чтобы не попасть в область, занятую углеводородным хвостом. Такая перестройка структуры уменьшает энтропию системы и поэтому невыгодна. Выгодному положению амфифильных молекул соответствует минимум свободной энергии.

Таким образом, гидрофобный эффект не предполагает наличия каких-то специальных сил отталкивания между молекулами воды и углеводов, а появляется скорее из-за взаимного притяжения молекул воды, приводящего «к выдавливанию» углеводородной цепочки наружу. В результате, на поверхности воды возникает монослой из молекул амфифильного вещества, углеводородные хвосты которых «выжаты» в газовую фазу, а полярные головки находятся в жидкой фазе (см. рис. 2.1) Некоторая доля молекул таких веществ, всё же, попадает в объем жидкости, так как растворимость амфифильных соединений хотя и мала, но существует. Ее величина составляет  $10^{-6}$ – $10^{-10}$  моль/л, в зависимости от длины углеводородного хвоста: удлинение хвоста на два атома углерода снижает растворимость примерно на порядок величины.

## 2.2. Термодинамика поверхностных явлений

### 2.2.1. Термодинамические потенциалы

Можно ввести функции состояния термодинамической системы, зависящие от соответствующих независимых термодинамических параметров. С помощью таких функций и производных от них по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы. Эти функции называются *термодинамическими потенциалами* или *термодинамическими функциями*. Дж. Гиббс называл их *фундаментальными функциями*, а П. Дюгем (Pierre Maurice Marie Duhem, 1861–1916) *характеристическими функциями*.

---

<sup>1</sup>  $\text{pH}$  – водородный показатель – величина, характеризующая концентрацию, активность ионов водорода в растворах. Численно он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) водородных ионов  $\text{H}^+$ . Нейтральная концентрация  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{pH} > 7$  – щелочные, а  $\text{pH} < 7$  – кислые растворы. Всего  $\text{pH}$  меняется в пределах от 1 до 14.

Убыль этих функций в равновесных процессах, протекающих при постоянстве соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе. При постоянстве термодинамических параметров знак изменения характеристической функции для рассматриваемого процесса является критерием термодинамической осуществимости данного процесса.

Например, если работа совершается только за счет изменения объёма системы, то объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики запишется в виде:  $\delta Q = TdS = dU + pdV$ , откуда  $dU = TdS - pdV$ . Выбрав в качестве независимых переменных термодинамические параметры  $S$  и  $V$  и используя выражение для первого дифференциала  $dU(S, V) = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV$ , можно получить выражения для температуры и давления:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

Беря вторые производные от  $U$ , получим выражения для соответствующих теплоёмкостей. Следовательно, для независимых переменных  $S$  и  $V$  **внутренняя энергия**  $U(S, V)$  является термодинамическим потенциалом и определяется как разность между количеством теплоты, сообщенным системе, и работой, совершенной системой над внешними телами.

Пусть независимыми переменными являются температура системы  $T$  и её объем  $V$ . Термодинамическим потенциалом в этом случае служит **свободная энергия Гельмгольца**  $F(T, V) = U - TS$ . Дифференциал свободной энергии равен:

$$dF = d(U - TS) = \delta Q - \delta A - d(TS) = -SdT - pdV,$$

где  $\delta A = pdV$ .

Видно, что это выражение является полным дифференциалом относительно независимых переменных  $T$  и  $V$ , т.е.  $dF(T, V) = (\partial F / \partial T)_V dT + (\partial F / \partial V)_T dV = -SdT - pdV$ , откуда находим выражения для **энтропии** и давления:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Поскольку в **изотермическом процессе** количество теплоты, полученное системой, равно  $\delta Q = TdS = pdV$ , то убыль свободной энергии в квазистатическом изотермическом процессе равна работе, совершенной системой над внешними телами.

Для независимых переменных  $T$  и  $p$  термодинамическим потенциалом является **энергия Гиббса**  $G(T, p) = U - TS + pV$ . Соответственно имеем:

$$dG(T, p) = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp = -SdT + Vdp,$$

откуда следует, что

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц. В системе при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса достигает минимального значения.

**Энтальпия**  $H(S, p) = U + pV$  – также один из термодинамических потенциалов. Поскольку в *изобарном процессе* работа равна  $\delta A = pdV$ , приращение энтальпии в квазистатическом изобарном процессе равно количеству теплоты, полученному системой:

$$dH = dU + pdV = \delta Q.$$

На практике наиболее удобными являются потенциалы Гиббса и Гельмгольца, поскольку переменные объем и температура ( $V, T$ ) и давление и температура ( $p, T$ ) могут быть экспериментально измерены.

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора – **энтропийный**  $T\Delta S$  и **энтальпийный**  $\Delta H$ . Суммарный эффект от действия этих факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяется изменением энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Из этого выражения следует, что некоторое количество полученной теплоты  $Q = \Delta H = \Delta G + T\Delta S$  расходуется на увеличение энтропии системы  $\Delta S$ . Эта часть энергии при протекании процесса рассеивается в окружающую среду в виде тепла, её часто называют **связанной энергией**. Другая часть теплоты  $\Delta G$  используется для совершения полезной работы, поэтому энергию Гиббса часто называют также **свободной энергией**.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном ( $\Delta G < 0$ ), то процесс принципиально может протекать, если наоборот ( $\Delta G > 0$ ) – то не может. Если же  $\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия. Следует обратить внимание на то, что речь идёт исключительно о *принципиальной возможности* протекания реакции. В реальных же условиях химическая реакция может не начаться и при соблюдении неравенства  $\Delta G < 0$  (по кинетическим причинам).

### 2.2.2. Системы с переменным числом частиц

Часто в реальных термодинамических системах приходится иметь дело с переменным числом частиц. Внутренняя энергия такой системы может меняться за счет

изменения числа частиц какого-либо сорта  $i$  на величину  $dN_i$ . Тогда основное уравнение термодинамики для таких систем запишется в виде:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i .$$

Величина  $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}}$  называется **химическим потенциалом**  $i$ -го сорта частиц

и имеет смысл энергии, приходящейся на одну частицу.

Для систем с переменным числом частиц в выражения для дифференциалов свободной энергии и энергии Гиббса также будет входить дополнительный член  $\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$ .

Следовательно, химический потенциал  $\mu_i$  можно получить дифференцированием любого из этих термодинамических потенциалов по числу частиц:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{k \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}}$$

Все термодинамические потенциалы являются **экстенсивными** величинами, т. е. обладают свойством аддитивности (по массе или объёму). Величины, не зависящие от размеров системы (например, температура, давление), называются **интенсивными**. Экстенсивные величины математически выражаются однородными функциями, и для них справедлива теорема Эйлера об однородных функциях:

$$\Psi = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Psi}{\partial N_i} N_i ,$$

где  $\Psi$  – экстенсивная величина.

Применяя эту теорему к термодинамическому потенциалу Гиббса, получим:

$$G(p, T, N_{1, \dots, n}) = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i .$$

В частности, химический потенциал  $\mu$  системы, состоящей только из одного сорта частиц, есть отношение энергии Гиббса к общему числу  $N$  частиц в системе, т.е.  $\mu = G/N$ .

Химический потенциал  $\mu$  какого-то из компонентов смеси определяется как энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы добавить в систему бесконечно малое молярное количество этого компонента. Тогда выражения для дифференциалов термодинамических потенциалов могут быть записаны так:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN, \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN. \end{aligned}$$

Поскольку термодинамические потенциалы должны быть аддитивными функциями числа частиц в системе, канонические уравнения состояния, с учётом того, что  $S$  и  $V$  – аддитивные величины, а  $T$  и  $p$  – нет, принимают вид:

$$U(S, V, N) = N \cdot f(S/N, V/N),$$

$$F(T, V, N) = N \cdot f(T, V/N),$$

$$G(T, p, N) = N \cdot f(T, p),$$

$$H(S, p, N) = N \cdot f(S/N, p).$$

Для *большого канонического ансамбля* – статистического ансамбля состояний системы с переменным числом частиц и равновесным химическим потенциалом – может быть определён **большой термодинамический потенциал**, связывающий свободную энергию Гельмгольца с химическим потенциалом:

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N, \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

Для системы с фиксированными объёмом, температурой и химическим потенциалом (но переменным числом частиц) точка термодинамического равновесия является точкой минимума большого термодинамического потенциала.

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы. Однако второе начало термодинамики запрещает превратить всю внутреннюю энергию в работу. Можно показать, что в системе с фиксированными температурой и объёмом, положение устойчивого равновесия соответствует точке минимума свободной энергии Гельмгольца. Другими словами, в этой точке никакие изменения макроскопических параметров системы невозможны. Свободная энергия Гельмгольца получила своё название из-за того, что она является мерой работы, которую термодинамическая система может совершить над внешними телами.

В некоторых приложениях приходится различать **полную** и **полезную** работу.

**Полная работа** – это та, которую может совершить система в изотермическом процессе, как над средой, в которой она находится, так и над внешними телами; она равна убыли  $-\Delta F$  свободной энергии Гельмгольца. В этом смысле,  $F$  представляет собой *свободную энергию*, допускающую преобразование в *полную* работу. Оставшаяся часть внутренней энергии, равная  $TS$ , может быть названа *связанной энергией*. Связанная энергия является термодинамическим потенциалом системы с постоянными  $S$ ,  $p$  и  $\mu$ .

**Полезная работа** представляет собой ту работу, которую система совершает над внешними телами, исключая среду, в которую она погружена. Максимальная *полезная* работа системы равна убыли  $-\Delta G$  энергии Гиббса.

В состоянии равновесия зависимость термодинамических потенциалов от соответствующих переменных определяется каноническим уравнением состояния этой

системы. Однако в состояниях, отличных от равновесного, эти соотношения теряют силу. Тем не менее, для неравновесных состояний термодинамические потенциалы также существуют. При фиксированных значениях своих переменных потенциал может принимать различные значения, одно из которых соответствует состоянию термодинамического равновесия. Можно показать, что в состоянии *устойчивого* термодинамического равновесия соответствующее значение потенциала минимально.

В таблице 2.3 приведены потенциалы, минимуму которых соответствует состояние устойчивого равновесия системы с заданными фиксированными параметрами.

*Таблица 2.3.* Термодинамические потенциалы, отвечающие состоянию устойчивого равновесия системы с заданными фиксированными параметрами

Фиксированные параметры системы	Термодинамический потенциал
$S, V, N$	внутренняя энергия, $U$
$S, p, N$	энтальпия, $H = U + A$
$T, V, N$	свободная энергия Гельмгольца, $F = U - TS$
$T, p, N$	энергия Гиббса, $G = H - TS$
$T, V, \mu$	большой термодинамический потенциал, $\Omega$
$S, p, \mu$	связанная энергия, $TS$

*Примечание.*  $S$  – энтропия,  $V$  – объём,  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $N$  – число частиц,  $\mu$  – химический потенциал.

### 2.2.3. Поверхностное натяжение

Любое вещество, состоящее из компонентов жидкого раствора или газа, при определенных условиях может проявлять поверхностную активность, адсорбируясь под действием межмолекулярных сил на поверхности, и тем самым, понижая ее свободную энергию. При этом вещество, на котором происходит процесс адсорбции, называют *адсорбентом*, а поглощаемое – *адсорбатом*. Для иллюстрации процесса адсорбции можно провести следующий опыт. Если поместить в водный раствор уксусной кислоты кусочек активированного угля, то кислотность раствора уменьшится вследствие адсорбции молекул кислоты на поверхности угля.

Свободная энергия является одной из термодинамических характеристик поверхности. Обычно поверхностно активными (ПАВ) называют те вещества, адсорбция которых из растворов уже при малых концентрациях приводит к снижению поверхностного натяжения, которое является термодинамической характеристикой поверхности и определяется, как работа образования единицы площади поверхности.

Именно благодаря, поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и наименьшему значению ее свободной энергии.

Понятие *поверхностного натяжения* впервые ввел **Янош Сегнер** (Johann Andreas Segner, 1704–1777) в 1752 году. В первой половине XIX века на основе представления о поверхностном натяжении была разработана математическая теория капиллярных явлений (П. Лаплас, С. Пуассон, К. Гаусс, А.Ю. Давидов). Во второй половине XIX века Дж. Гиббс разработал термодинамическую теорию поверхностных явлений, в которой решающую роль играет поверхностное натяжение. В XX веке разрабатываются методы, позволяющие изменять поверхностное натяжение с помощью ПАВ и электрокапиллярных эффектов (И. Ленгмюр, П.А. Ребиндер, А.Н. Фрумкин).

Поверхность жидкости, соприкасающейся с другой средой, например с ее собственным паром, с другой жидкостью или твердым телом (в частности, со стенками сосуда, в котором она содержится), находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Возникают эти особые условия потому, что молекулы пограничного слоя жидкости, в отличие от молекул в ее глубине, окружены молекулами той же жидкости не со всех сторон. Те молекулы жидкости, которые находятся в объеме, фазы испытывают действие сил притяжения со стороны окружающих молекул. Эти силы уравнивают друг друга и равнодействующая их равна нулю. Часть «соседей» поверхностных молекул – это частицы другой среды, с которой жидкость граничит. Эта среда, может отличаться от жидкости как своей природой, так и плотностью частиц. Имея разных соседей, молекулы поверхностного слоя жидкости взаимодействуют с ними различным образом. Поэтому силы, действующие на каждую молекулу в поверхностном слое, оказываются неуравновешенными: существует некоторая равнодействующая сила, направленная либо в сторону объема жидкости, либо в сторону объема граничащей с ней среды. Вследствие этого, перемещение молекулы из поверхностного слоя в глубь жидкости или в глубь среды, с которой она граничит, сопровождается совершением работы. Величина и знак этой работы зависят от соотношения сил взаимодействия между молекулами поверхностного слоя со «своими» же молекулами и с молекулами другой среды.

В случае, если жидкость граничит с собственным насыщенным паром, т. е. в случае, когда мы имеем дело с одним веществом, результирующая сила, испытываемая молекулами поверхностного слоя, направлена внутрь жидкости. Это объясняется тем, что плотность молекул внутри жидкости намного больше, чем в насыщенном паре над ней (вдали от критической температуры), и поэтому сила притяжения, испытываемая

молекулой поверхностного слоя со стороны молекул жидкости, больше, чем со стороны молекул пара.

Для увеличения поверхности жидкости требуется совершить определенную работу по преодолению внутреннего давления жидкости. Увеличение поверхности сопровождается увеличением поверхностной энергии системы – энергии Гиббса. Бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса  $dG$  при бесконечно малом изменении поверхности  $ds$ , и постоянстве давления  $p$ , температуры  $T$  и числа молей частиц  $N$ , дается выражением:

$$dG = \sigma ds ,$$

где  $\sigma$  – *коэффициент поверхностного натяжения* (КПН), определяемый отсюда как

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, N} .$$

Существует два определения КПН – *энергетическое* и *силовое*.

*Энергетическое определение:* КПН – есть удельная свободная поверхностная энергия Гиббса. Численно КПН равен работе, затраченной на образование единицы площади поверхности тела (Дж/м<sup>2</sup>).

*Силовое определение:* КПН – это сила (на единицу длины), направленная по касательной к поверхности тела, и стремящаяся сократить её до минимальной величины при заданном объеме тела (Н/м). Размерность  $\sigma$ , определяемая через поверхностную энергию и через силу, одна и та же: Дж/м<sup>2</sup> = Н/м.

Согласно второму закону термодинамики, энергия Гиббса самопроизвольно стремится к минимальному значению. Применительно к рассматриваемому случаю, это означает, что жидкость в равновесии должна иметь минимально возможную поверхность. Это, в свою очередь, означает, что должны существовать силы, препятствующие увеличению поверхности жидкости, т. е. стремящиеся сократить эту поверхность. Очевидно, что эти силы должны быть направлены вдоль самой поверхности, по касательной к ней. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются *силами поверхностного натяжения*.

КПН зависит от температуры. С увеличением температуры значение КПН границы раздела жидкость–газ уменьшается. Для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей (вода, расплавы солей, жидкие металлы) вдали от критической температуры хорошо выполняется линейная зависимость:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) ,$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  – КПН при температурах  $T$  и  $T_0$ , соответственно;  $\alpha \approx 0,1$  мН/(м·К) – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Основной способ влияния на величину КПН заключается в использовании ПАВ – веществ, присутствие которых на границе раздела фаз приводит к уменьшению КПН. 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, –NH<sub>2</sub>, –CHO и другие. неполярная часть молекулы ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь (радикал).

Рассмотрим поведение КПН на границе раздела вода–воздух в присутствии ПАВ. 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, находящиеся на границе раздела вода–воздух, слабее взаимодействуют с молекулами воды, чем молекулы воды друг с другом. Таким образом, суммарная стягивающая сила на единицу длины уменьшается, приводя к уменьшению значения КПН по сравнению с КПН чистой жидкости.

Поверхностная энергия жидкости зависит не только от свойств самой жидкости, но и от свойств той среды, с которой она граничит. При введении понятия поверхностного натяжения, мы подразумевали, что оно относится только к жидкости, соприкасающейся с собственным паром. Иное дело, когда жидкость граничит с другой жидкостью, с твердым телом или с газом под большим (в несколько сотен атмосфер) давлением. В этом случае плотности контактирующих веществ сопоставимы между собой, и пренебрегать взаимодействием частиц жидкости с частицами соприкасающейся среды уже нельзя.

Вследствие этого взаимодействия значения КПН жидкости, граничащей со своим паром, и КПН той же жидкости, граничащей с другим, более плотным веществом, будут значительно различаться между собой. Поэтому, определяя КПН, необходимо учитывать свойства веществ по обе стороны от поверхности. Так, КПН на границе двух жидкостей всегда меньше, чем в случае свободной поверхности жидкости. Это вполне естественно, так как силы взаимодействия молекул поверхностного слоя с молекулами граничащей среды и со «своими» молекулами направлены в противоположные стороны.

Поверхностное натяжение является определяющим фактором многих технологических процессов: флотации, пропитки пористых материалов, нанесения покрытий, моющего действия, порошковой металлургии, пайки и других.

#### 2.2.4. Методы измерения коэффициента поверхностного натяжения

При измерении КПН необходимо следить за тем, чтобы жидкость была химически чистой, поскольку примесь растворенных в жидкости веществ может заметно изменить величину КПН. Изменение КПН жидкости при наличии в ней растворенных примесей можно обнаружить при помощи следующего опыта. Насыпем на поверхность воды какой-нибудь плавающий на ее поверхности порошок (например, тальк). Тем самым мы сделаем заметными всякие перемещения на поверхности воды. Теперь капнем на поверхность воды из пипетки немного мыльного раствора или эфира. Тотчас мы увидим, как порошок стремительно разбегается во все стороны, что и доказывает уменьшение КПН раствора мыла или эфира по сравнению с КПН чистой воды.

То обстоятельство, что на поверхности воды образуется пленка раствора мыла или эфира, а, следовательно, молекулы воды уходят вглубь, означает, что силы, стягивающие молекулы воды внутрь, больше, чем силы, стягивающие молекулы мыла или эфира. Отсюда следует, что работа по вытягиванию молекул воды на поверхность больше, т. е. КПН чистой воды больше, чем КПН раствора мыла или эфира.

КПН измерен для многих чистых веществ и смесей (растворов, расплавов) в широком интервале температур и составов. Но поскольку КПН весьма чувствителен к наличию примесей, измерения, проводимые разными методами, не всегда дают совпадающие результаты.

Перечислим основные методы измерения КПН.

1) По высоте подъема смачивающей жидкости в капилляре. Высота подъема  $h = 2\sigma \cos\theta / (\Delta\rho gr)$ , где  $\theta$  – угол смачивания,  $\Delta\rho = \rho_c - \rho_g$  – разность плотностей жидкости и вытесняемого газа,  $r$  – радиус капилляра. Точность определения КПН этим методом растёт с уменьшением отношения  $r/a$  ( $a$  – капиллярная постоянная жидкости).

2) По измерению максимального давления в газовом пузырьке (метод Ребиндера). При выдавливании пузырька в жидкость через калиброванный капилляр радиусом  $r$  в момент отрыва давление газа в пузырьке равно  $p_m = 2\sigma / r$ .

3) Метод взвешивания капель (*сталагмометрия*):  $G/n = 2\pi\sigma r$  (уравнение Тейта), где  $G$  – общий вес  $n$  капель, оторвавшихся под действием силы тяжести от среза капиллярной трубки радиусом  $r$ . Для повышения точности правую часть умножают на поправочный коэффициент, зависящий от  $r$  и объема капли.

4) По силе отрыва проволочного кольца (метод Дю Нуи). Для отрыва кольца радиусом  $R$  и массой  $m$  от поверхности жидкости требуется сила  $F = mg + 4\pi\sigma R$ .

5) Метод сидящей капли. Профиль капли на несмачиваемой подложке определяется из условия постоянства суммы гидростатического и капиллярного давлений. Решение дифференциального уравнения профиля капли находят численным интегрированием (метод Башфорта-Адамса). КПН определяют по геометрии параметров профиля капли с помощью соответствующих таблиц.

б) Метод вращающейся капли. Капля жидкости плотностью  $\rho_1$  помещается в трубку с более тяжелой (плотность  $\rho_2$ ) жидкостью. При вращении трубки с угловой скоростью  $\omega$  капля вытягивается вдоль оси, принимая приближенно форму цилиндра радиуса  $r$ . Расчетное уравнение:  $\sigma = \omega^2(\rho_2 - \rho_1)r^3/4$ . Данный метод используют для измерения малых величин КПН на границе двух жидкостей.

Отдельно рассмотрим некоторые методы определения КПН, которые применяются в технологиях пленок Ленгмюра-Блоджетт.

### *Метод проволоочной рамки*

Простой прибор для проведения измерений КПН этим методом показан на рис. 2.2.

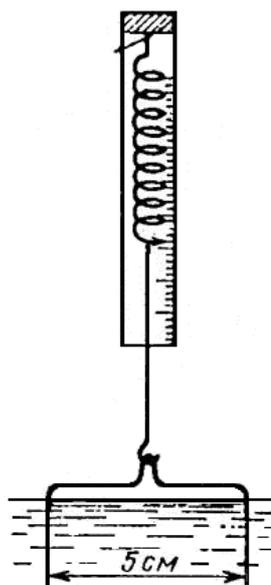


Рис. 2.2. Схема прибора для проведения измерений КПН методом проволоочной рамки

Опустим в воду медную проволочку, изогнутую, как показано на рисунке, зацепим проволочку чувствительным пружинным динамометром и будем очень медленно без толчков поднимать ее вверх. Показание динамометра будет постепенно увеличиваться и достигнет максимального значения, когда из воды покажется водяная пленка, повисшая на проволочке. Отсчитав показание динамометра, и приняв во внимание вес проволочки, найдем силу, которая растягивает пленку, а по ней – величину КПН. Например, при длине проволочки 5 см эта сила составляет около 0,007 Н; отсюда  $\sigma = 7 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}) = 0,07$  Н/м.

Для уменьшения влияния примесей необходимо непосредственно перед опытом обработать рамку спиртом. Большое влияние на результаты измерений КПН оказывает то, насколько равномерно поднимается динамометр. Поэтому обычно динамометр оставляют неподвижным, но постепенно понижают уровень жидкости в кювете. Выполняют серию опытов с проволочными рамками разной длины.

### *Метод капиллярных волн*

Капиллярные волны – это другое название известного всем явления ряби на поверхности жидкости. Образуются эти волны под влиянием небольших возмущений и их возникновение связано с силами поверхностного натяжения. Механизм образования капиллярных волн в общих чертах следующий. Под действием тех или иных внешних воздействий поверхность жидкости в данном месте вдавливается, становясь вогнутой (рис. 2.3, а), давление на слои жидкости под вогнутой поверхностью становится меньше (на величину  $\sigma/r$ ), чем давление в соседних слоях, где поверхность осталась плоской.

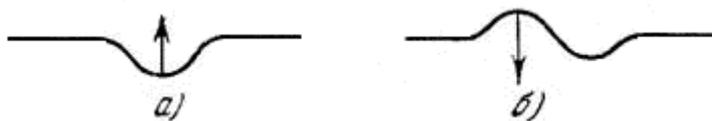


Рис. 2.3. Схема образования капиллярных волн

Возникшая таким образом разность давлений заставляет жидкость из соседних слоев приливать под вогнутую поверхность, и жидкость снова поднимается к начальному уровню, но проходит его по инерции за счет накопленной кинетической энергии. Поверхность в этом месте становится выпуклой, и сила давления, обусловленного кривизной поверхности, будет теперь направлена вниз (рис. 2.3, б).

Ясно, что такого рода колебания жидкости в одном месте заставят и соседние точки совершать такие же колебания, т.е. явление будет иметь волновой характер. Обычно капиллярные волны отличаются малой амплитудой и малой длиной волны.

Из-за малости амплитуды капиллярных волн, можно пренебречь влиянием силы тяжести, которая может вызывать такое же действие (например, силе тяжести обязаны своим происхождением крутые морские волны). Волны только в тех случаях и называются капиллярными, когда в их образовании участвуют только силы поверхностного натяжения.

Расчет показывает, что параметры капиллярных волн связаны с КПН следующим уравнением:

$$f^2 \lambda^2 \rho = 2\pi\sigma,$$

где  $f$  – частота колебаний,  $\lambda$  – длина капиллярной волны,  $\rho$  – плотность жидкости.

Эта формула может быть использована для определения КПН жидкости, плотность которой известна. Для этого необходимо измерить частоту колебаний и длину волны. Обычно измеряют скорость  $v$  распространения капиллярных волн, с которой частота колебаний и длина волны связана простым соотношением:  $v = \lambda f$ .

### **Весы Вильгельми**

Для измерения КПН 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 натяжения в монослое на границе раздела субфаза–газ.

Рассмотрим силы, действующие на пластинку Вильгельми (рис. 2.4).

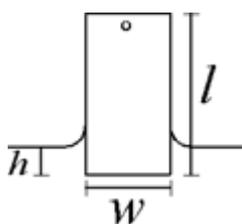


Рис. 2.4. Пластинка Вильгельми ( $w$  и  $l$  – соответственно ширина и длина пластинки;  $h$  – глубина погружения в воду)

Результирующая сила, действующая на пластинку Вильгельми, состоит из трех частей – веса пластинки, силы Архимеда и силы поверхностного натяжения:

$$F = \rho g w l d - \rho' g w l d + 2\sigma(w + d) \cos \theta,$$

где  $\rho$  и  $\rho'$  – плотность пластинки и субфазы, соответственно;  $d$  – толщина пластинки,  $\theta$  – контактный угол смачивания,  $g$  – ускорение свободного падения. Материал пластинки Вильгельми выбирается таким образом, чтобы  $\theta = 0$ .

Сила поверхностного давления – есть разность между силой, действующей на пластинку погруженную в чистую воду и силой, действующей на пластинку погруженную в воду, поверхность которой покрыта монослоем:

$$\Delta F = 2(\sigma' - \sigma)(w + d),$$

где  $\sigma'$  – КПН чистой воды.

Разность  $(\sigma' - \sigma)$  называется *поверхностным давлением* и обозначается как  $\pi$ . Тогда, с учетом того, что для пластинки Вильгельми обычно  $d \ll w$ , поверхностное давление

$$\pi = \Delta F / (2w) = \Delta m g / (2w),$$

где  $\Delta m$  – измеряемая весами Вильгельми величина.

В таблице 2.4 приведены значения КПН для некоторых жидкостей, полученные разными методами.

Таблица 2.4. Коэффициент поверхностного натяжения для некоторых жидкостей

Жидкость	Температура, °С	Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
Вода	20	0,0725
Раствор мыла в воде	20	0,040
Спирт	20	0,022
Эфир	25	0,017
Ртуть	20	0,470
Золото	1130	1,102
Жидкий водород	-253	0,0021
Жидкий гелий	-269	0,00012

КПН входит во многие уравнения и законы физики, физической и коллоидной химии, электрохимии. Перечислим основные из них.

1) Капиллярное давление  $p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2)$  и давление насыщенного пара  $p_r = p_0 \exp[2\sigma V_m / (rRT)]$  над искривленной поверхностью жидкости (законы Лапласа и Кельвина). Здесь:  $r_1$  и  $r_2$  – главные радиусы кривизны поверхности;  $p_0$  – давление над плоской поверхностью жидкости;  $r$  – средний радиус кривизны поверхности;  $R$  – газовая постоянная;  $V_m$  – молярный объем жидкости.

2) Краевой угол смачивания  $\theta$  в контакте жидкости с поверхностью твердого тела:  $\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{sl}) / \sigma_l$ , где  $\sigma_s$  и  $\sigma_{sl}$  – удельные свободные поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и жидкостью,  $\sigma_l$  – КПН жидкости (закон Юнга).

3) Адсорбция ПАВ:  $\Gamma = -d\sigma/d\mu$ , где  $\mu$  – химический потенциал адсорбируемого вещества (уравнение Гиббса). Для разбавленных растворов:  $\Gamma = (-d\sigma/dc)(c/RT)$ , где  $c$  – молярная концентрация ПАВ.

4) Состояние адсорбционного слоя ПАВ на поверхности жидкости (аналог двухмерного уравнения Ван-дер-Ваальса):  $(\pi_s + a/A^2)(A - b) = kT$ , где  $\pi_s = \sigma_0 - \sigma$  – двухмерное давление,  $\sigma_0$  и  $\sigma$  – соответственно КПН чистой жидкости и той же жидкости при наличии адсорбционного слоя;  $a$  – постоянная;  $A$  – площадь поверхностного слоя, приходящаяся на одну адсорбируемую молекулу;  $b$  – площадь, занимаемая одной молекулой жидкости;  $k$  – постоянная Больцмана (уравнение Фрумкина-Фольмера).

5) Электрокапиллярный эффект:  $-d\sigma/d\phi = \lambda_s$ , где  $\lambda_s$  – плотность поверхностного заряда,  $\phi$  – потенциал электрода (уравнение Липмана).

6) Работа образования критического зародыша новой фазы  $W_c$  при гомогенной конденсации пара при давлении  $p$ :  $W_c = 16\pi\sigma^3 V_m^2 / (3p) \cdot RT \ln(p/p_0)$ , где  $p_0$  – давление пара над плоской поверхностью жидкости (уравнение Гиббса).

7) Уравнение, связывающее длину капиллярных волн  $\lambda$  на поверхности жидкости с КПН:  $\sigma = \lambda^3 \rho / (2\pi\tau^2) - g\lambda^2 \rho / (4\pi^2)$ , где  $\rho$  – плотность жидкости,  $\tau$  – период колебаний,  $g$  – ускорение свободного падения.

8) Модуль упругости жидких пленок со слоем ПАВ:  $E_s = 2(d\sigma/dl ns)$ , где  $s$  – площадь пленки (уравнение Гиббса).

## 2.3. Ленгмюровские пленки на поверхности воды и твердых подложках

### 2.3.1. Ленгмюровские пленки на поверхности жидкости

Пленки на поверхности жидкости создаются в так называемой ванне Ленгмюра-Поккельс (рис. 2.5).

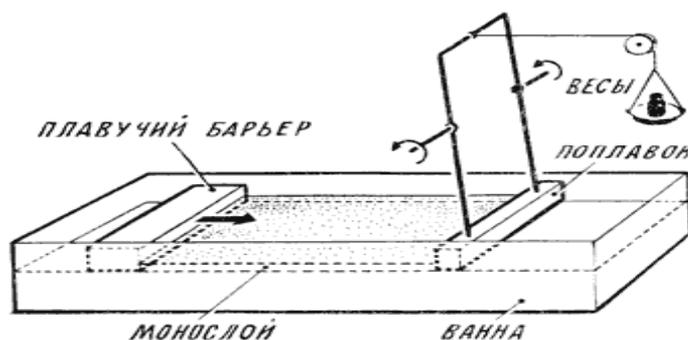


Рис. 2.5. Ванна Ленгмюра-Поккельс с весами Ленгмюра для измерения поверхностного давления монослоя.

Ее основной частью является неглубокая прямоугольная ванна, заполненная водой, на поверхности которой и формируется монослой. Обычно монослой на поверхности жидкости (*субфазы*) характеризуют зависимостью поверхностного давления слоя от площади, приходящейся на одну молекулу в монослое. Площадь слоя изменяется перемещением плавучего барьера. Для измерения поверхностного давления монослоя Ленгмюр использовал поплавок, разделяющий поверхность чистой воды и поверхность воды, покрытой монослоем, и соединенный с коромыслом весов. Напомним (см. п. 2.2.4), что поверхностное давление  $\pi$  – это сила, нормированная на единицу длины барьера, и равная разности КПН чистой воды  $\sigma_0$  и КПН воды, покрытой адсорбционным слоем,  $\sigma$ , т.е.  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ .

Сама ванна обычно изготавливается из политетрафторэтилена (фторопласта), что обеспечивает химическую инертность и предотвращает возможность утечки субфазы. Материалом для изготовления барьеров может быть также 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.

ПАВ могут быть как жидкими, так и твердыми. Для формирования на поверхности воды монослоев ПАВ используются растворы этих веществ в легколетучих растворителях нерастворимых в воде. Раствор по каплям наносят на поверхность воды. По мере его растекания молекулы ПАВ равномерно распределяются по поверхности воды, и после испарения растворителя образуют мономолекулярный слой.

Под действием внешней силы подвижный барьер перемещается вправо и сжимает монослой. Давление на поплавок уравнивается грузом. (Сегодня это делают с помощью весов Вильгельми, которыми можно непосредственно измерять  $\sigma_0$  и  $\sigma$ ).

Зная полное число амфифильных молекул и площадь которую они занимают, можно строить  $\pi$ - $A$  диаграммы, где  $A$  – площадь, приходящаяся на одну молекулу. Такая диаграмма дает информацию о молекулярных взаимодействиях, конформационных перестройках, ориентации молекул и т.д. (рис. 2.6).

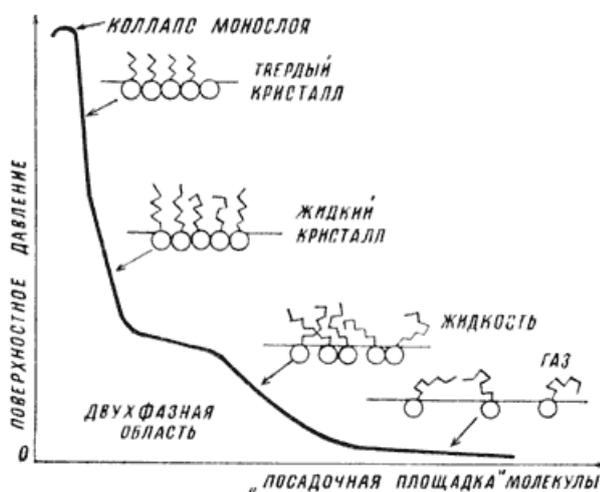


Рис. 2.6. Типичная  $\pi$ - $A$  изотерма для амфифильных молекул

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

Пока пленка не сплошная, барьер движется легко. Площадь занятой пленкой поверхности убывает, а сила нарастает обратно пропорционально площади поверхности. Этот этап сжатия пленки полностью аналогичен изотермическому сжатию трехмерного

газа в цилиндре с поршнем. С уменьшением площади монослоя молекулы начнут касаться друг друга, образуя плотный монослой. При увеличении усилия слой постепенно будет проходить через последовательность двухмерных состояний, а именно – жидкую, жидкокристаллическую и твердую фазы. Для жидкой фазы характерно практически беспорядочное расположение углеводородных хвостов молекул; в жидкокристаллической фазе эти хвосты (пока еще гибкие) начинают ориентироваться в среднем перпендикулярно – как говорят, вдоль нормали к пленке, а в твердой фазе хвосты становятся жесткими, и все звенья углеводородной цепи упаковываются в кристаллическую структуру. Монослой становится похожим на тонкую пластинку толщиной в одну молекулу.

При дальнейшем увеличении усилия наступает коллапс пленки. Например, если он наступает при давлении 50 мН/м, то это соответствует трехмерному давлению 10 МПа.

Мономолекулярные пленки амфифильных молекул на поверхности жидкости получили название *ленгмюровских пленок*. Поведение ленгмюровского монослоя на поверхности воды имеет много общего с тем, что происходит в трехмерных средах. Поведение какой-нибудь макроскопической, то есть содержащей много частиц физической системы, описывается так называемой *фазовой диаграммой*, на которой изображается последовательность всех состояний, через которые проходит такая система – в данном случае ленгмюровская пленка. Однако у пленок по сравнению, скажем, с трехмерным газом есть и своя специфика – для двухмерных сред имеется возможность перейти в третье измерение. При повышении поверхностного давления часть молекул может «утонуть» или образовать складку на поверхности пленки. Кроме того, может измениться пространственная конфигурация молекулы.

На рис. 2.7 представлены изотермы для арахидиновой кислоты (кривая 1) и красителя №7 из таблицы 2.2 (кривая 2).

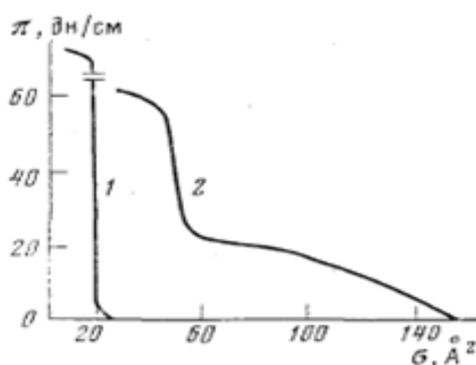


Рис. 2.7.  $\pi$ - $A$  изотермы для арахидиновой кислоты – (1) и красителя №7 из таблицы 2.2 – (2)

На изотерме, соответствующей жирной кислоте (кривая 1), видны два фазовых перехода. Фазовый переход «газ–жидкость» происходит при значении  $A = 23,5 \text{ Å}^2$ . Другой

фазовый переход – «жидкость–твердое тело» – имеет место при  $A = 19 \text{ \AA}^2$ , которая соответствует площади поперечного сечения вертикально ориентированной углеводородной цепочки. Площадь, занимаемая одной молекулой в монослое в фазовом состоянии «твердая фаза», практически не зависит от числа атомов углерода в насыщенных цепях. Установлено, что эта площадь для одной длинной насыщенной углеводородной цепи составляет около  $20 \text{ \AA}^2$ , что хорошо согласуется со значением поперечного сечения молекулы в массивных кристаллах, найденным рентгеновскими методами. Наличие группы замещения или двойной связи в жирной цепи может изменить условия упаковки в монослое, что повлечет за собой соответствующее изменение  $\pi$ - $A$  диаграммы этого монослоя. Например, наличие двойной цис-связи в цепи олеиновой кислоты препятствует плотной упаковке молекул, которая возможна в случае стеариновой кислоты, являющейся предельным соединением.

Из рис. 2.7 хорошо видно, что молекулы арахидиновой кислоты (кривая 1) с самого начала занимают площадь, примерно равную поперечному сечению углеводородной цепочки ( $\sim 20 \text{ \AA}^2$ ), т. е. фактически «стоят» на поверхности воды вертикально. При этом переход из «газообразной» фазы в «жидко-кристаллическую» происходит фактически сразу, минуя «жидкую» фазу.

Для красителя №7 ситуация иная (рис. 2.7, кривая 2): прежде чем углеводородные хвосты встанут перпендикулярно поверхности (чему соответствует значение  $A = 50 \text{ \AA}^2$ ), наблюдается постепенный рост поверхностного давления. Фактически на изотерме для красителя видны два фазовых перехода, один при значении  $A = 150 \text{ \AA}^2$ , приблизительно равной площади молекулы с углеводородными цепочками, лежащими на поверхности воды, а другой при величине  $A = 50 \text{ \AA}^2$ , которая соответствует площади поперечного сечения двух вертикально ориентированных цепочек. Кроме того, при  $A = 30 \text{ \AA}^2$  на этой кривой виден коллапс монослоя.

Более сложный пример полиморфизма показан на рис. 2.8, на котором можно видеть *конформационную* перестройку молекулы азокрасителя при увеличении поверхностного давления. Конфигурация геометрии молекулы схематически показана на том же рисунке в соответствующей ей области изотермы.

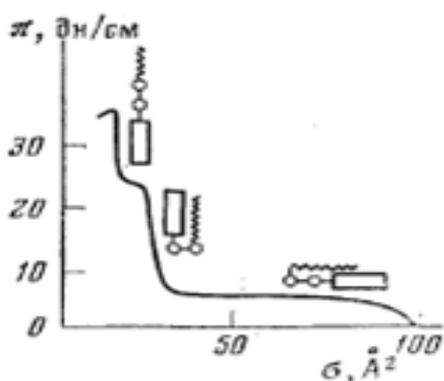


Рис. 2.8. Полиморфизм монослоя поверхностно-активного азокрасителя: прямоугольник – азофрагмент, кружки – эфирные группы, извилистые линии – углеводородные цепочки.

Пример  $\pi$ - $A$  диаграммы для молекулы с двумя гидрофильными головками соединенными гидрофобной перемычкой показан на рис. 2.9.

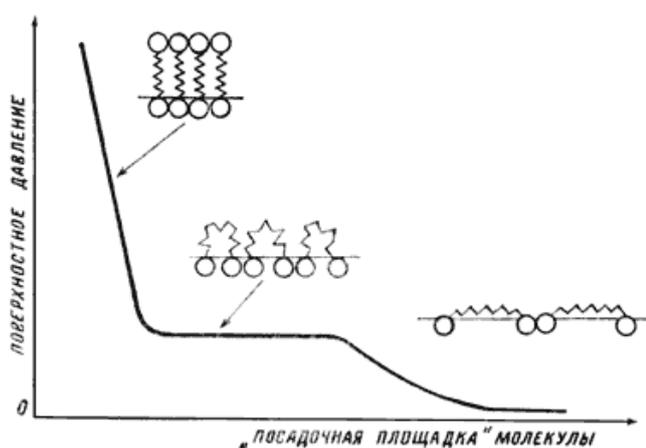


Рис. 2.9.  $\pi$ - $A$  изотерма для молекулы с двумя гидрофильными головками соединенными гидрофобной перемычкой

В свободном состоянии обе головки находятся в воде, и молекула оказывается изогнутой дугой. По мере увеличения давления одна головка отрывается от поверхности, и молекула становится вертикально.

Посадочная площадка молекул с двумя полярными головками сильно зависит от того, какую конфигурацию приобретает молекула при изменении поверхностного давления. Область плато на изотерме рис. 2.9 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, для того, чтобы хоть немного уменьшить посадочную площадку молекул, требуется очень большое давление.

Схематически последовательность фазовых переходов (полиморфизм) монослоя амфифильного соединения можно представить, как изображено на рис. 2.10.

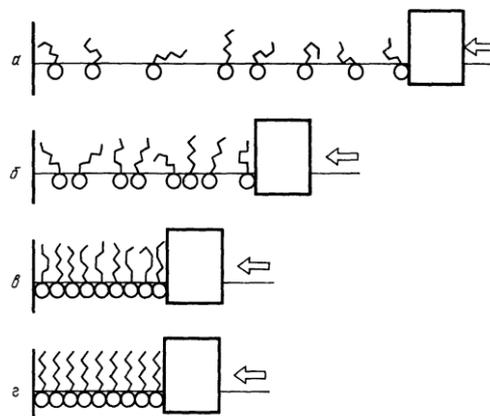


Рис. 2.10. Фазовые состояния монослоя жирной кислоты при различных поверхностных давлениях:

*a* – двумерный газ, *б* – жидкость, *в* – жидкий кристалл, *г* – кристалл

При небольшой концентрации амфифильного соединения на поверхности воды мономолекулярный слой не является сплошным (рис. 2.10, *a*). Молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, их хвосты над поверхностью воды ориентированы произвольно, и такую фазу по аналогии с обычной газообразной фазой можно считать двумерным газом. Если с помощью плавучего барьера уменьшить площадь поверхности, занимаемую амфифильными молекулами, то сначала они сблизятся, оставаясь хаотически ориентированными (рис. 2.10, *б*). Такую фазу можно назвать двумерной жидкостью. При увеличении давления со стороны плавучего барьера амфифильные молекулы приобретают ориентационную упорядоченность, сохраняя возможность перемещений в плоскости слоя. При этом дальнего позиционного порядка пока еще не существует, и новая фаза является двумерным жидким кристаллом (рис. 2.10, *в*), эквивалентным одному полярному слою смектического жидкого кристалла. Дальнейшее увеличение поверхностного давления приведет к переходу в кристаллическое состояние (рис. 2.10, *г*), а далее к «сминанию» монослоя или коллапсу. В некоторых случаях после коллапса возможно образование двух-, трех- или четырехслойных структур.

Рассмотрим теперь влияние взаимодействия между молекулами двумерной среды на диаграмму  $\pi = f(A, T)$  – поверхностного давления как функции площади поверхности занимаемой молекулами и температуры (рис. 2.11), аналогичную диаграмме  $p = F(V, T)$  для трехмерных сред.

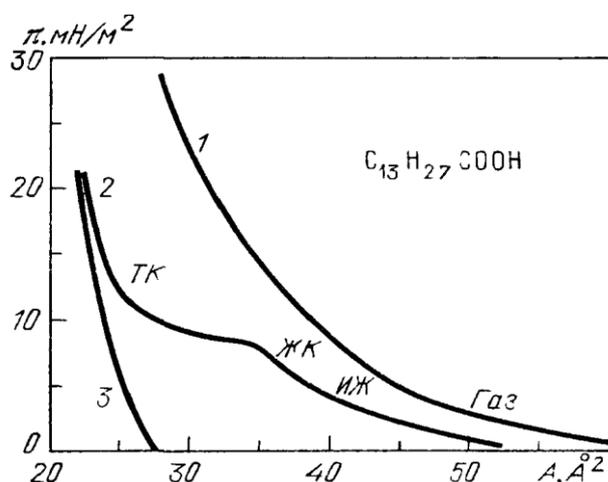


Рис. 2.11.  $\pi$ - $A$  изотермы для миристиновой кислоты:

1 – 34,4°C, 2 – 14,1°C, 3 – 2,5°C.

В общем случае мы можем представить себе следующую цепочку фазовых переходов в жирных кислотах. При высоких температурах или очень малых поверхностных давлениях амфифильные молекулы не взаимодействуют друг с другом (рис. 2.10, *a*). Пленка представляет собой двухмерный идеальный газ, подчиняющийся уравнению  $\pi A = kT$  (рис. 2.11, кривая 1), являющемуся аналогом уравнения Менделеева-Клапейрона.

С увеличением давления за счет перемещения плавучего барьера это уравнение, разумеется, нарушается. Так же, как и в трехмерном случае, с известной осторожностью здесь можно применить двухмерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса  $(\pi + a/A^2)(A - b) = kT$ , где коэффициент  $a$  учитывает поправку к давлению из-за взаимодействия амфифильных молекул друг с другом, а коэффициент  $b$  соответствует минимальной площади, занятой молекулой в сплошном монослое. Коэффициент  $a$  учитывает как дисперсионное притяжение между углеводородными хвостами, так и кулоновское отталкивание между заряженными головками. Во всяком случае, ход изотермы сильно зависит от степени ионизации амфифильных молекул, которой можно управлять подкислением воды (изменением pH). Экспериментальные  $\pi$ - $A$  изотермы в области больших  $A$  (газовая фаза) идут заметно ниже предсказываемых уравнением идеального газа и уравнением Ван-дер-Ваальса. Теорию удастся согласовать с экспериментом, если учесть ассоциацию амфифильных молекул друг с другом (образование димеров, тримеров и т. д.). Это приводит к уменьшению числа частиц, образующих двухмерный газ, и соответственно – к снижению теоретических значений  $\pi$ . К такому же эффекту приводит и образование макроскопических островков твердой фазы при малых  $\pi$ .

При более низкой температуре (кривая 2 на рис. 2.11) увеличение поверхностного давления приводит к переходу газообразной фазы в двухмерную изотропно-жидкую фазу (ранее ее называли «растянутой» жидкостью). В этой фазе молекулы уже сильно взаимодействуют друг с другом, но их ориентационная упорядоченность практически отсутствует (рис. 2.10, б). Углеводородные хвосты принимают самые разнообразные конфигурации, но их свобода уменьшается с уменьшением площади монослоя. Сжимаемость монослоя, определяемая параметром  $\delta = -(1/A)(\partial A/\partial \pi)_T$ , здесь значительно меньше, чем в газовой фазе.

Передвигая барьер ещё дальше, мы переведем монослой в жидкокристаллическую фазу (рис. 10, в). Теперь углеводородные хвосты ориентированы в среднем вдоль нормали к поверхности, оставаясь при этом ещё достаточно гибкими. Расчеты показывают, что параметр ориентационного порядка отдельных звеньев углеводородной цепи  $S_i = (3\cos^2\theta_i - 1)/2$ , где  $\theta_i$  – угол ориентации  $i$ -й  $-C-C-$  связи относительно нормали к монослою, сохраняется постоянным, равным  $S = 0,25$ , для первых 5–10 звеньев от полярной головки. При дальнейшем продвижении вдоль цепочки величина  $S$  падает до нуля, что свидетельствует о хаотичности движения кончиков углеводородных хвостов.

Дополнительное сжатие монослоя переводит его в двухмерную кристаллическую фазу (в терминах жидких кристаллов это переход смектик А – смектик В) (рис. 2.10, г). Углеводородные хвосты полностью теряют гибкость, их конфигурации становятся строго фиксированными, причем положения атомов в молекулах-соседях коррелированы. Для миристиновой кислоты (кривая 2 на рис. 2.11) это фазовый переход I рода, и проявляется он в виде небольшого плато изотермы. В области плато твердая и жидкокристаллическая двухмерные фазы сосуществуют. Дальнейшее уменьшение площади монослоя сопровождается резким увеличением давления из-за низкой сжимаемости твердой фазы. Твердокристаллических двухмерных фаз, в принципе, может быть несколько (кривые 2 и 3 на рис. 2.11).

При последующем увеличении давления происходит наложению молекул друг на друга (коллапс – ситуация не имеющая аналога в трехмерном случае.) Процесс коллапса обычно реализуется в виде складки на поверхности пленки. Но в ряде случаев наблюдается явление другого рода: монослой теряет целостность и начинает напозать сам на себя, образуя регулярную многослойную структуру. Такое поведение особенно типично для молекул, склонных к образованию трехмерных жидкокристаллических фаз.

Фазовая диаграмма формируемого монослоя даже для простейшего ПАВ – жирной кислоты – достаточно сложна (рис. 2.12).

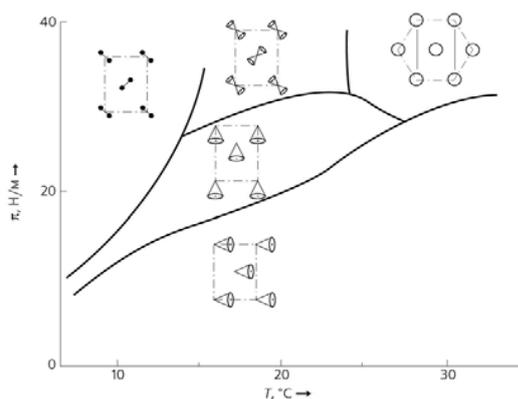


Рис.2.12. Фазовая диаграмма состояния монослоя арахидиновой кислоты.

Изменяются симметрия и параметры элементарных ячеек, взаимные наклоны цепочек в упорядоченных доменах. Изучая фазовое состояние монослоя данного вещества, можно понять, в каком диапазоне параметров эксперимента удастся получить монослой с заранее заданной структурой.

Исследуем влияние субфазы и окружающей атмосферы на ленгмюровские пленки. Чтобы заставить воду служить активным рабочим элементом, надо изменять ее рН (кислотность), растворяя в ней различные вещества, т.е. используя водную субфазу для проведения реакций взаимодействия монослоя с новыми ионами и молекулами.

Величина рН раствора играет очень важную роль, т.к. от нее зависит активизация гидрофильных головок молекул, погруженных в субфазу. Продемонстрируем влияние состава субфазы на простейшем примере. Растворим в воде под монослоем жирной кислоты соль  $Pb(NO_3)_2$ . В результате диссоциации в субфазе появятся ионы свинца, которые могут присоединиться к карбоксильным группам молекул ПАВ (рис. 2.13), и при переносе на подложку мы получим уже не пленку жирной кислоты, а пленку ее соли.

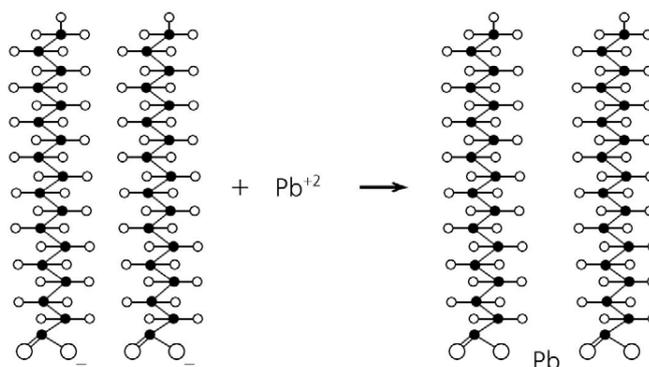


Рис. 2.13. Схематичное представление формирования монослоя металла под слоем жирной кислоты.

Так, используя субфазу, можно химически модифицировать монослой. Причем операция с субфазой, содержащей ионы металлов, в итоге дает возможность получить в

зависимости от валентности ионов слои металлов по толщине в один и более атомов, внедренные в органическую матрицу. Процент ПАВ, участвующего во взаимодействии с ионами металла, зависит от pH раствора. Поэтому исходное качество воды может сильно влиять на весь ход создания пленки с наперед заданными свойствами.

Таким же методом можно модифицировать монослои, присоединяя к ним из субфазы не только ионы металлов, но и белковые молекулы, нуклеиновые кислоты и т.д.

Существенно влияние и окружающей атмосферы на ленгмюровские пленки. Рассмотрим такой пример. На поверхности воды имеется монослой стеариновой кислоты, а в субфазе – ионы металла. Ограничим воздушный объем над ванной колпаком и создадим в нем определенную концентрацию паров  $H_2S$  (рис. 2.14). Часть молекул газа растворится в воде, и таким образом субфаза обогатится анионами серы. Между катионами металла и анионами серы будет протекать химическая реакция, в результате которой могут образоваться нанокристаллы сульфида.

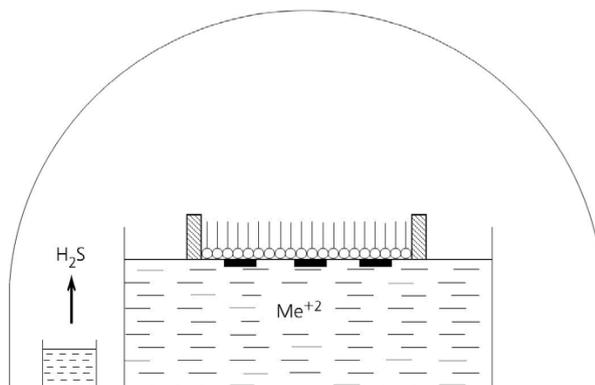


Рис.2.14. Схема установки для роста нанокристаллов неорганических сульфидов под ленгмюровской пленкой

Упорядоченный ленгмюровский монослой с присоединенными ионами металла – хорошая основа подложки для зародышеобразования неорганических нанокристаллов. Если подобрать условия эксперимента так, что активные группы молекул монослоя вблизи поверхности раздела создадут решетку, близкую по параметрам к решетке соответствующего сульфида, и обеспечить малую скорость поступления ионов  $S^{-2}$  в зону реакции, то нанокристаллы сульфида будут расти эпитаксиально. Ориентированный рост неорганических нанокристаллов на органической матрице и их морфология важны, если предполагать дальнейшее использование такого рода структур в наноэлектронике.

Заметим, что ориентация нанокристаллов сульфида зависит как от структуры монослоя, так и от структуры самого сульфида. На рис. 2.15, а можно видеть электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов  $PbS$ , выращенных под монослоем стеариновой кислоты в форме треугольников (кубические кристаллы со структурой  $NaCl$ ,

растущие плоскостью (111) параллельно монослою). На рис. 2.15, б – электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов CdS, выращенных в тех же условиях (их решетка также кубическая, но относится к другому структурному типу с близкими параметрами элементарной ячейки); в этом случае наблюдается дендритный рост.

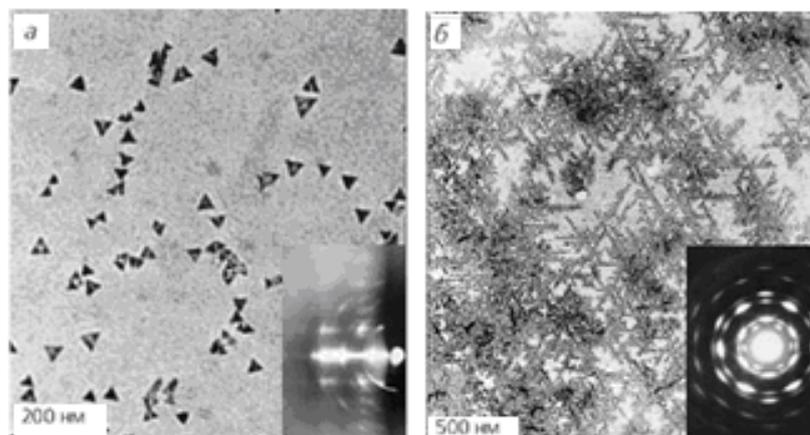


Рис. 2.15. Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов PbS (а) и CdS (б), выращенных под монослоем стеариновой кислоты в ленгмюровской ванне в течение 3 ч при поверхностном давлении 28 мН/м и температуре 15°C.

Процесс применения структурированной органической матрицы для синтеза и выращивания неорганических кристаллов получил название – *биомиметика*, что означает подражание живой природе. Материалы – органо-неорганические нанокомпозиты, полученные таким способом, в зарубежной литературе именуют также *биокерамикой*.

В природе биоминерализация представляет собой процесс образования и роста неорганических кристаллов на органических тканях, в результате которого в живых организмах формируются кости, зубы, защитные панцири и т.д. Зарождение кристаллов происходит на биополимерной матрице, которая самоорганизуется в систему ориентированных ячеек, волокон или плоскостей и осуществляет биологический контроль над ростом кристаллов.

Исследования процессов биоминерализации важны для разработки принципиально новых технологий получения высокодисперсных и тонкопленочных материалов. Для успешного проведения биоминералогического синтеза необходимо ясное понимание природы молекулярного взаимодействия на границе органической и неорганической фаз, а также факторов, влияющих на зародышеобразование кристаллитов и последующий рост неорганической пленки. Существенно, что возможность модификации структуры монослоя на поверхности воды открывает более широкие возможности при подборе условий для эпитаксиального роста, чем в случае твердых подложек.

Ленгмюровские пленки и наноккомпозиты на их основе уже нашли применение в качестве длинноволновых рентгеновских дифракционных решеток, резистов, газовых сенсоров, рабочих элементов *первапорационных* мембран (в последнем случае очень важно, что покрытия имеют контролируемую структуру и управляемую толщину), наноразмерных диэлектрических полимерных покрытий и различных прослоек.

Технология ЛБ пленок внешне проста и дешева (не нужен сверхвысокий вакуум, высокие температуры и т.п.), однако первоначально она требует значительных затрат для создания особо чистых помещений, так как любая пылинка, осевшая даже на одном из монослоев в гетероструктуре – это не залечиваемый дефект. Например, присутствующей в воздухе углекислоты достаточно, чтобы на ленгмюровском монослое в ходе рассмотренного выше биомиметического процесса при определенных условиях могли вырасти незапланированные кристаллы гидрокарбоната свинца. Структура монослоя полимерного материала, как выяснилось, существенно зависит и от типа растворителя.

В настоящее время уже достигнуто понимание принципов, согласно которым можно планировать и осуществлять конструирование и производство наноструктур с помощью ЛБ технологии. Однако требуются новые методы исследования характеристик уже изготовленных наноустройств.

Для исследования ЛБ пленок, традиционно применяются рентгеновская и нейтронная рефлектометрия и дифракция электронов. Однако дифракционные данные всегда усреднены по области, на которой сфокусирован пучок излучения. Поэтому они дополняются в настоящее время атомно-силовой и электронной микроскопией. Стали создаваться станции, в которых совмещаются ЛБ ванна и рентгеновский дифрактометр, благодаря чему структуру монослоев можно исследовать непосредственно в процессе формирования на водной поверхности. В настоящее время развиваются также методики, дающие спектрально-селективную структурную информацию, такие, например, как метод стоячих рентгеновских волн, адаптированный к кристаллическим слоистым системам. Этот метод основан на сочетании рентгеновского эксперимента в условиях дифракции или полного внешнего отражения рентгеновских лучей с регистрацией вторичного характеристического излучения (например, флуоресценции), возбужденного при фотоэлектрическом поглощении падающего рентгеновского пучка. Он удачно объединяет возможности высокоразрешающих структурных методик со спектральной чувствительностью получаемых данных. Наконец, самые последние достижения в структурных исследованиях связаны с запуском синхротронных источников излучения.

### 2.3.2. Перенос на твердую подложку

Монослои амфифильных молекул на субфазе трудно использовать для создания различных устройств на их основе. Поэтому возникла задача о переносе сформированного монослоя на поверхности воды в подходящем фазовом состоянии на твердую подложку. Эмпирическим образом было обнаружено, что лучше всего переносятся слои, образующие двухмерную жидкокристаллическую фазу.

Ориентация молекул монослоя на подложке зависит от того, опускают ли подложку в воду сквозь ЛБ пленку или, наоборот, поднимают ее из воды в воздух. Если подложку погружают в воду, то хвосты дифильных молекул оказываются направленными к подложке (Блоджетт назвала такую конструкцию монослоем X-типа), а если вытаскивают из воды, то, наоборот, – от подложки (монослой Z-типа). Повторяя перенос одного монослоя за другим в различных условиях, можно получать наборы монослоев трех разных типов (X, Y, Z), которые отличаются друг от друга своей симметрией (рис. 2.16).

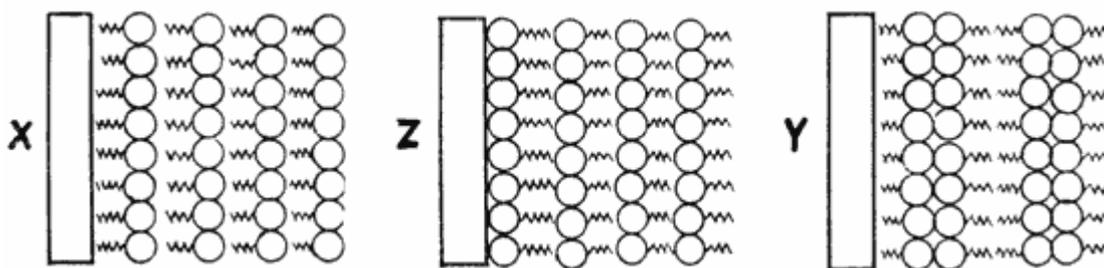


Рис. 2.16. Многослойные структуры X-, Z- и Y-типов.

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). структура Y-типа соответствует неполярной двухслойной упаковке, напоминающей устройство биологической мембраны.

В мультислоях X- и Z-типов отсутствует центр отражения – инверсии, и они обладают полярной осью, направленной к подложке или от подложки, в зависимости от ориентации разнесенных в пространстве положительных и отрицательных зарядов, т.е. в зависимости от направления электрического дипольного момента молекулы. Для нанесения первого монослоя X-типа или Z-типа подложка должна быть гидрофобной или гидрофильной, соответственно. Мультислой же Y-типа составлены из двойных слоев или, как говорят, *бислоев*, и оказываются центрально-симметричными, т.е. неполярными.

Технически процесс создания монослоя на твердой подложке осуществляется следующим образом. Вначале на поверхности субфазы создается ленгмюровская пленка в жидкокристаллическом состоянии. Этой фазе соответствует определенное поверхностное давление на  $\pi$ -A диаграмме. С помощью весов Вильгельми или другим методом монослой

сжимают до нужного значения поверхностного давления, которое поддерживают постоянным, управляя подвижным барьером. Далее, при помощи автоматической микрометрической подачи подложку опускают (или поднимают) сквозь монослой. Скорость движения можно задавать от нескольких см/мин до нескольких см/с. При движении подложки в мениске жидкости происходит осаждение монослоя на твердую поверхность, поэтому площадь, занятая монослоем на воде, уменьшается на величину площади молекул, осевших на твердой подложке.

Процесс осаждения монослоя на подложку зависит от многих факторов, важнейшие из которых – температура, рН раствора, поверхностное давление и скорость движения подложки. Для количественной оценки результата переноса монослоя на подложку вводится коэффициент переноса  $k = (S' - S'')/S_n$ , где  $S'$  и  $S''$  – соответственно площадь монослоя в начале процесса переноса и после его окончания;  $S_n$  – площадь подложки.

Для получения однородной по толщине ЛБ пленки, поверхность подложки должна иметь шероховатость  $R_z \leq 50$  нм.

Схема соответствующей установки приведена на рис. 2.17.

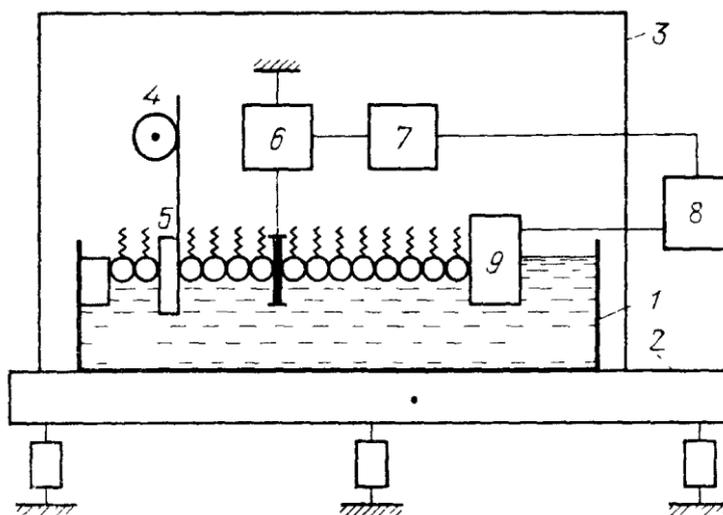


Рис. 2.17. Схема установки для нанесения пленок Ленгмюра–Блоджетт на твердую подложку: 1 – ванна; 2 – станина на амортизаторах; 3 – прозрачный защитный кожух; 4 – механизм подъема и опускания подложек 5; 6 – электронные весы Вильгельми; 7 – схема управления мотором; 8 – мотор, управляющий подвижным барьером 9.

Метод ЛБ пленок постоянно совершенствуется. Уже разработаны двойные и даже многосекторные ванны, позволяющие осуществлять автоматический перенос подложек из одного раствора в другой и обратно. Это резко повышает производительность установки и, кроме того, позволяет избежать загрязнений образцов. Сегодня ленгмюровские ванны

полностью автоматизированы и управляются компьютерами. Ряд фирм осуществляют промышленное производство ленгмюровских ванн.

Структуры типа  $X$  и  $Z$  могут быть получены только на специальной установке, имеющей двухсекционную ванну. Если гидрофильная подложка опускается через поверхность воды, покрытую монослоем, а поднимается через чистую поверхность воды, то формируется  $X$ -структура (рис. 2.18, *a*). В случае поднятия гидрофильной подложки через поверхность, покрытую монослоем, и погружения через чистую поверхность воды, образуется  $Z$ -структура (рис. 2.18, *б*).  $Y$ -структура образуется в результате поднятия и погружения через поверхность, покрытую монослоем (рис. 2.18, *в*).

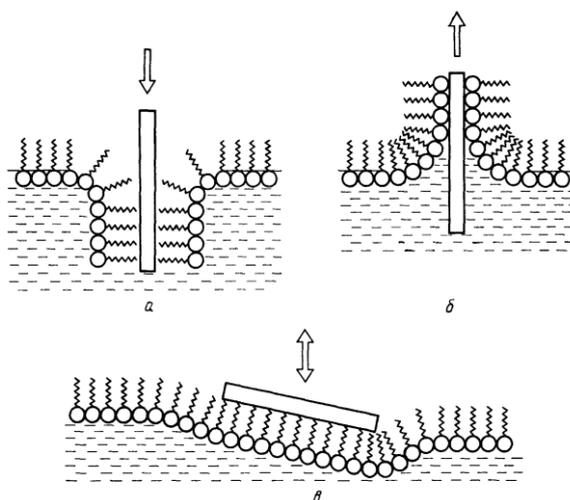


Рис. 2.18. Получение монослоев  $X$ -типа (*a*) и  $Z$ -типа (*б*) по Ленгмюру–Блоджетт и монослоев  $Y$ -типа (*в*) по Ленгмюру–Шефферу.

При получении  $Y$ -структуры автоматически выполняется условие гидрофильности или гидрофобности подложки для каждого последующего переносимого монослоя, поэтому технологически мультислой  $Y$ -типа получать легче всего. При нанесении же мультислоев  $X$ - или  $Z$ -типа зачастую происходит опрокидывание молекул в области мениска, так что вместо желаемой структуры, например  $X$ -типа, получается  $Y$ -структура. Этот механизм можно исследовать с помощью наблюдения за краевым углом жидкости, смачивающей (или не смачивающей) твердую подложку. Вообще техника получения ленгмюровских пленок пока еще требует от экспериментатора большого мастерства, поскольку на качество пленок влияет слишком много факторов, из которых важнейшими являются: а) очистка воды и общая чистота установки; б) значение рН буферного (т. е. водного) раствора; в) температура; г) подготовка подложки; д) скорость нанесения и вариации поверхностного давления; е) отсутствие механических вибраций в системе.

В настоящее время можно считать установленным [13], что опрокидывание молекул происходит в мениске жидкости именно в момент осаждения монослоя на твердую

подложку. Более того, методом рентгеноструктурного анализа показано, что и структура предыдущего монослоя, уже находящегося на подложке, может перестроиться при нанесении следующего монослоя. В ряде случаев наблюдается эпитаксиальное нанесение последующего монослоя на предыдущий с сохранением дефектов структуры первого монослоя во всем, иногда довольно толстом (порядка 100 монослоев) мультислое.

Все это свидетельствует о том, что монослой переносится на подложку не просто за счет сил адгезии. На самом деле идет сложный кристаллизационный процесс с наращиванием монослоя на ступеньке роста. Процесс перехода молекул с поверхности воды на твердую подложку энергетически выгоден, но требует преодоления потенциального барьера и соответственно затрат времени. Именно поэтому ЛБ процесс не удается проводить с очень высокими скоростями.

Рентгеновские и электронографические исследования показывают, что ленгмюровские пленки часто имеют твердокристаллическую структуру. Это означает, что в процессе нанесения пленки вещество, как правило, кристаллизуется, хотя оно может оказаться и в стеклообразном состоянии. Однако ориентационный порядок, существовавший в жидкокристаллической фазе, в том числе и полярный, сохраняется в твердокристаллической (за исключением упомянутого случая опрокидывания молекул). Таким образом, в конечном счете, получаются твердые мультислои заранее заданного состава, толщины и ориентации. В этом состоит уникальность и ценность ЛБ техники.

Два слова о терминологии. Обычно мономолекулярные пленки амфифильных молекул на границе раздела жидкой (как правило, это вода) и газообразной (воздух) фаз называются ленгмюровскими пленками. Мономолекулярные пленки, переносимые с поверхности жидкости на твердую подложку, называются ЛБ пленками. Строго говоря, в этом названии заключен способ переноса. В данном случае это – способ предложенный К. Блоджетт. Есть метод, предложенный **В. Шефером** (Vincent Joseph Schaefer, 1906–1993). Однако для простоты, каким бы способом не переносились пленки на твердые подложки, (если это не принципиально) все они называются ЛБ пленками.

Существуют жесткие и мягкие пленки, которые требуют разные способы их переноса на твердую подложку. Выше мы описали способ переноса ЛБ пленок на твердые подложки, предложенный К. Блоджетт. Способ, предложенный В. Шефером (также учеником Ленгмюра) состоит в следующем. Подложка ориентируется практически горизонтально и приводится в легкое соприкосновение с монослоем, который удерживается в твердой фазе (рис. 2.18, в). Монослой прилипает к подложке за счет сил адгезии. Повтором этой операции можно получить мультислои Y-типа. Если перекристаллизации монослоев не происходит, то можно получать также как X-, так и Z-

мультиструктуры, используя многократные касания подложкой ненарушенного поверхностного монослоя.

Стабильные мономолекулярные слои на твердых подложках можно получать также методом адсорбции ПАВ из жидкой фазы. Так, например, твердые пленки жирных кислот или перфторированных жирных кислот легко адсорбируются на стекло, покрытое алюминием или никелем, и погруженное в раствор этих кислот в гексадекане. Этот способ технически проще ЛБ метода, однако предъявляет более жесткие требования к структуре соответствующих молекул. Кроме методов Блуджетт и Шефера есть еще несколько способов переноса монослоев с поверхности воды на твердую подложку, в частности, с использованием потока, вызванного градиентом поверхностного натяжения.

Составом монослоя на твердой подложке можно управлять с помощью процесса «скелетизации» пленки. Для этого в исходный монослой, например, солей жирных кислот на водной поверхности вводят другие амфифильные молекулы, которые после переноса на твердую подложку будут «вымыты» из монослоя специальным растворителем. Останется «скелет» монослоя, состоящий из солей жирных кислот. Скелетизированные монослои обладают «памятью» о своей первоначальной структуре; эта структура может быть восстановлена с помощью повторной адсорбции того же самого или другого, близкого по молекулярной геометрии, красителя. Далее на этот «скелет» можно нарастить другие амфифильные молекулы. Свойства монослоя станут другими, но «память» о предыдущей структуре останется. Этим методом можно управлять, например, показателем преломления пленки.

Моно- и мультислои, приготовленные по ЛБ технологии, можно переносить с одной твердой подложки на другую контактным способом, схематически показанным на рис. 2.19.

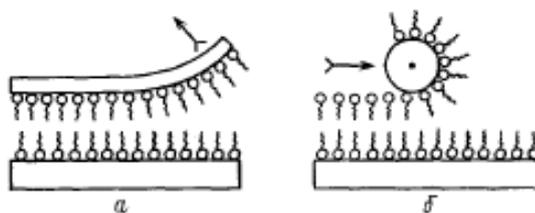


Рис. 2.19. Иллюстрация принципа отрыва (а) и контактного нанесения (б) монослоя.

В качестве второй подложки удобно использовать, например, гибкую пленку поливинилового спирта, которая накладывается на мультислои, а затем отщепляется вместе с прилипшим к ней верхним монослоем. В дальнейшем отделенный монослой таким же контактным методом можно перенести на другую поверхность. Интересно, что

информация, записанная на одной подложке (в виде, например, некоторого распределения димеров и мономеров) может быть «переписана» на другую пластину.

В связи с обсуждением структуры моно- и мультислоев, переносимых с поверхности воды на твердую подложку, возникает ряд вопросов принципиального характера.

1) Являются ли монослои квазидвумерными системами или имеется корреляция в расположении молекул в соседних монослоях? Этот вопрос тесно связан с проблемой двумерных (гексатических) и трехмерных жидкокристаллических смектиков, и ответ на него могут дать исследования корреляционных функций плотности в плоскости монослоя.

2) В какой степени структура ЛБ пленок наследует структуру предшественника – монослоя на водной поверхности? От ответа на этот вопрос зависит понимание процесса осаждения (роста) пленки на твердой подложке.

3) Равновесна ли вообще структура ЛБ пленок? Если пленки метастабильны, то возникает вопрос о динамике их структурной перестройки, о механизме потери структурной устойчивости.

Разумеется, если бы методами рентгеновской или электронной дифрактометрии можно было определять координаты всех атомов, образующих элементарную ячейку ЛБ пленки и монослоя на водной поверхности, ответы на все эти вопросы были бы получены. Однако на этом пути встречаются практически непреодолимые трудности как экспериментального (тонкие пленки, сильный фон подложки), так и принципиального (частично упорядоченная система) характера. Поэтому к рассмотрению структуры моно- и мультислоев подходят упрощенным образом, аппроксимируя молекулы стержнями, цепочками и т. д., и вводя различные параметры порядка, описывающие упорядочение молекул по разным трансляционным и ориентационным степеням свободы (иногда с учетом конформационных изменений молекулы) [13].

Различные виды трансляционного порядка, скажем, поперек мультислоя или в его плоскости, изучаются рентгеноструктурным методом или по дифракции электронов. Ориентационный порядок изучают, как правило, оптическими методами, включающими измерения дихроизма (в электронных и колебательных спектрах, а также в спектрах комбинационного рассеяния) и линейного эффекта Штарка. В последнее время для исследования структуры ЛБ пленок применяется нейтронный анализ и метод рентгеновских стоячих волн при возбуждении образцов синхротронным излучением.

При создании многослойных структур особую актуальность приобретает контроль распределения локальной плотности вдоль нормали к мультислою. По функции распределения (рис. 2.20) можно судить о характере ориентации молекул в монослоях,

определять толщину отдельного монослоя, а также корреляционную длину, свидетельствующую о степени дальнего порядка вдоль нормали к мультислою.

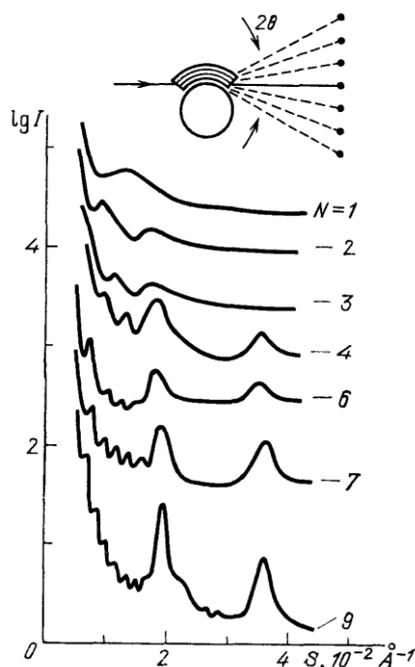


Рис. 2.20. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от угла рассеяния для пленок бегената таллия, состоящих из различного числа бислоев  $N=1, 2, 3, \dots, 9$ . На вставке сверху – схема съемки пленки на цилиндрической подложке.

По интенсивности пиков рассеяния восстанавливают функцию распределения. Хорошо видно, как смазываются пики рассеяния с уменьшением числа монослоев в пленке. Кроме того, между основными пиками видна тонкая структура рассеяния, обусловленная конечным числом монослоев, участвующих в дифракции. К сожалению, эксперименты в данной геометрии не дают сведений о наличии или отсутствии корреляций в положениях отдельных молекул, принадлежащих разным монослоям. Для выяснения этого вопроса требуется изучать контуры дифракционных отражений при облучении пленки вдоль ее нормали. При наличии подложки приходится использовать дифракцию отраженного рентгеновского луча, падающего под очень малым углом к поверхности пленки. В таком эксперименте на стеарате свинца были зарегистрированы очень расплывчатые дифракционные пятна, что, позволяет считать ЛБ пленку стопкой квазидвумерных некоррелированных слоев.

Более удобным для исследования структуры в плоскости пленки является метод дифракции электронов. На просвет можно получить хорошие дифракционные картины, по которым можно судить о виде двумерной кристаллической структуры. О межслойных корреляциях можно судить, проанализировав профиль распределения интенсивности электронного рассеяния по дифракционному пятну. Такой анализ, выполненный для стеарата бария, показал, что в плоскости ЛБ пленки, как и в гексатической фазе жидких кристаллов, нет истинного дальнего трансляционного порядка, а есть лишь порядок в

ориентации связей, точнее, направлений от одной молекулы к другой. Дальний трансляционный порядок в плоскости мультислоя нарушен из-за некоторого произвола в направлениях ориентации и наклона углеводородных хвостов молекул.

Оптическими методами можно определить вид функции распределения отдельных фрагментов молекул по ориентациям относительно нормали к пленке. Для этого необходимо знать параметры порядка  $P_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), определяющие разложение по полиномам Лежандра. Функцию  $P_2$  определяют по измерениям дихроизма,  $P_4$  можно найти из спектров комбинационного рассеяния, а нечетные параметры полярного порядка  $P_1$  и  $P_3$  можно, в принципе, определить, лишь применяя какой-то вид полярного воздействия на пленку, например регистрируя сдвиги полос оптического поглощения пленки в электрическом поле (эффект Штарка). Для изученных систем (амфифильные азокрасители) параметры ориентационного порядка  $P_n$  невелики. Они соизмеримы с соответствующими (четными) параметрами нематических жидких кристаллов.

Структура многокомпонентного монослоя зависит от ряда факторов: взаимного соотношения количества веществ в монослое, соотношения длин главных осей молекул и их строения. Так, при одинаковых длинах главных осей молекул и близком строении длинноцепочечных фрагментов при определенном соотношении концентраций можно получить практически равномерно перемешанный слой. При том же соотношении концентраций, но при существенно разных длинах цепочек, молекулы каждого сорта будут собираться в самостоятельные домены. На рис. 2.21 показаны фрагменты профилей интенсивности рассеяния электронов на ЛБ пленках из 10 молекулярных бислоев, сильно различающихся по строению и концентрации, и модели соответствующих структур в монослое.

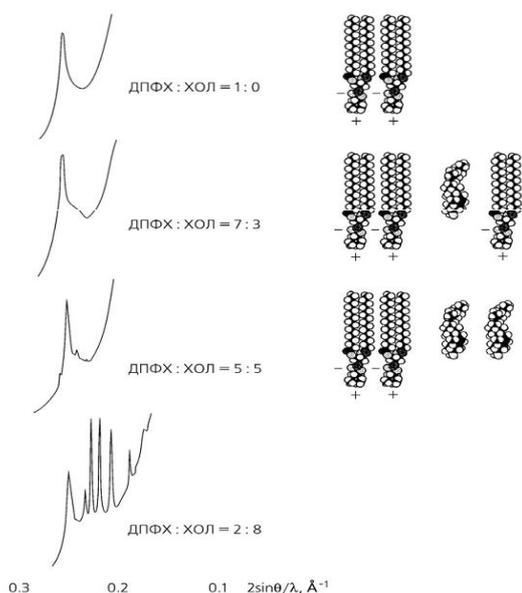


Рис. 2.21. Профили электронной дифракции от двухкомпонентных ЛБ пленок из монослоев с различным соотношением диметилфосфатидилхолина (ДПФХ) и холестерина (ХОЛ) и модели структурных элементов соответствующих монослоев ( $\lambda$  – длина волны электронов,  $\theta$  – угол рассеяния).

Наблюдается постепенный переход от структуры с компактным размещением молекул одного сорта и редкими вкраплениями молекул другого сорта по границам доменов первых, затем – к смешанным монослоям, где возможно возникновение при определенных соотношениях компонентов упорядоченной двухфазной структуры, а далее – к кристаллической доменной структуре второго компонента монослоя.

Метод исследования структуры тонких пленок «на просвет» (рис. 2.22, а), и тонких слоев на поверхности «на отражение» (рис. 2.22, б), использующий дифракцию электронов (метод электронно-графического структурного анализа), оказался наиболее информативным для получения трехмерной информации о структуре тонких ЛБ пленок.

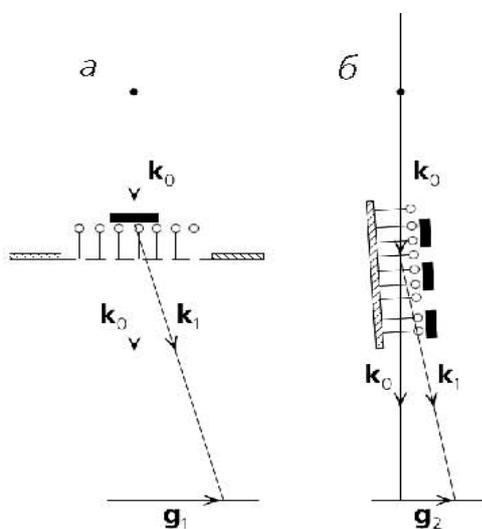


Рис. 2.22. Схема формирования дифракционных картин при облучении образца электронным пучком «на просвет» (а) и «на отражение» (б):  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_1$  – векторы падающей и рассеянной волны, соответственно;  $\mathbf{g}_1$ ,  $\mathbf{g}_2$  – векторы рассеяния.

Обратим внимание на то, что особенности используемых в ЛБ технологии молекул, единообразно ориентирующихся на водной поверхности «хвостами» вверх, и сам способ формирования монослоя (равномерным поджатием), приводят к образованию текстуры – ориентированного поликристалла, у которого одна из осей перпендикулярна подложке. Если такую структуру перенести на подложку и получить от нее дифракционную картину, то при падении пучка электронов на пленку под прямым углом, мы увидим кольцевую картину, которая соответствует двумерной решетке в плоскости слоя. Но более ценными для полного представления о структуре монослоя оказываются дифракционные картины, получаемые при наклоне образца относительно электронного пучка, когда у текстуры выявляется упорядоченность и в третьем направлении (рис. 2.23).

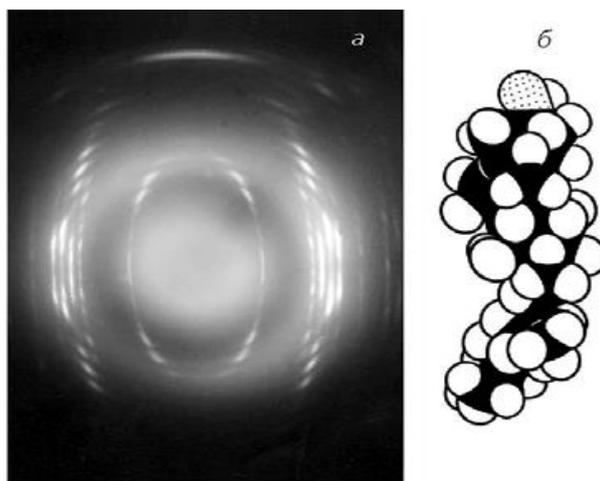


Рис. 2.23. Электронограмма от ЛБ\_пленки холестерина, полученная при наклоне образца по отношению к электронному пучку на угол  $60^\circ$  (а) и структура холестерина (б).  
 Параметры элементарной ячейки:  $a = 14,17 \text{ \AA}$ ,  $b = 34,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,48 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 94,64^\circ$ ,  $\beta = 90,67^\circ$ ,  $\gamma = 96,32^\circ$ .

По таким картинам можно установить симметрию кристалла, найти параметры его элементарной ячейки и расположение в ней каждого атома. При наличии же в укладке молекул монослоя отклонений от кристаллической упаковки, на электронограммах от текстур четкие «дужки» будут размываться. По характеру и местоположению этих «размытий» можно оценить степень и тип нарушений в укладке молекул.

Качество ЛБ пленок зависит от используемого оборудования, технологической чистоты, наличия механических вибраций (их нужно сводить к минимуму), постоянства скорости (синхронность) перемещения барьера и подложки, чистоты используемых исходных материалов, физико-химических свойств ПАВ и других технологических и физико-химических факторов.

Фактор качества ЛБ пленок можно выразить некоторой функцией конструктивно-технологических и физико-химических факторов:

$$K = f(K_{об}, K_{тех}, K_{ф}, K_{мс}, K_{п}),$$

где  $K_{об}$  – оборудование (исполнительные устройства, измерительные устройства, «активные» средства контроля);  $K_{тех}$  – технологическая чистота;  $K_{ф}$  – физико-химическая природа ПАВ;  $K_{мс}$  – фазовое состояние монослоя на поверхности субфазы;  $K_{п}$  – природа и тип подложки. Первые два фактора относятся к конструктивно-технологическим, остальные – к физико-химическим.

Исполнительные устройства  $K_{об}$  включают в себя устройства перемещения подложки и перемещения подвижного барьера. Требования, предъявляемые к ним при формировании мультиструктур следующие:

- отсутствие механических вибраций;

- постоянство скорости перемещения образца;
- постоянство скорости перемещения барьера.

Измерительные устройства  $K_{об}$  контролируют параметры технологического процесса. Для получения ЛБ пленок высокого структурного совершенства необходим контроль следующих параметров:

- поверхностное натяжение в монослое;
- уровень субфазы;
- коэффициент переноса, характеризующий наличие дефектов в ПЛБ;
- температура, давление и влажность окружающей среды;
- рН-субфазы.

Поддержание высокого уровня технологической чистоты  $K_{тех}$  обеспечивается:

- контролем чистоты исходных материалов (*деионизованной* воды с  $\rho = 20$  МОм·см в качестве основы субфазы, растворов ПАВ и электролитов из реагентов ч.д.а.);
- проведением подготовительных операций, таких, как травление и отмывка подложек по методике и на технологическом оборудовании, используемом в микроэлектронном производстве;
- предварительной очисткой поверхности субфазы;
- созданием в рабочей зоне установки квазизамкнутого объема (защитный колпак);
- проведением всех работ в специализированном помещении с искусственным климатом – «чистой комнате».

В группу физико-химических факторов входят следующие:

- $K_{\phi}$ , учитывающий физико-химическую природу ПАВ;
- $K_{мс}$ , учитывающий фазовое состояние монослоя на поверхности субфазы;
- $K_n$ , определяющий взаимосвязь между природой подложки, микрошероховатостью ее поверхности и качеством формируемой мультиструктуры.

Фактор  $K_{\phi}$  характеризует такие индивидуальные свойства ПАВ, как:

- структура (геометрия) молекулы, определяющая соотношение гидрофильных и гидрофобных взаимодействий между молекулами самого ПАВ и молекулами ПАВ и субфазы;
- растворимость ПАВ в воде;
- химические свойства ПАВ (например, способность к образованию межмолекулярных ковалентных связей при внешнем энергетическом воздействии, приводящем к полимеризации ПАВ, изменяющей его механические и физические свойства);
- способность к образованию связей с металлами.

### 3. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА– БЛОДЖЕТТ

#### 3.1. Свойства ленгмюровских слоев

**Механические свойства.** Механические свойства ЛБ пленок тесно связаны с наличием и видом трансляционного порядка в плоскости монослоя; знание их может дать ценную информацию о структурных превращениях в монослое. Кроме того, механические свойства определяют возможность переноса монослоя на твердую подложку.

Как было сказано выше (см. п. 2.3), о структурных перестройках монослоя можно судить по особенностям  $\pi$ - $A$ -изотерм ( $T = \text{const}$ ). В ряде случаев более удобным оказывается рассмотрение  $\pi$ - $T$ -изохор ( $A = \text{const}$ ) или измерение сжимаемости монослоя  $\delta = A^{-1}(\partial A / \partial \pi)_T$ . Однако эти методы недостаточно чувствительны к структуре монослоя, т.к. довольно трудно отличить сжимаемость двухмерной жидкости от сжимаемости двухмерного жидкого или твердого кристалла.

В работах А.А. Трапезникова [14,15] было показано, что измерения поверхностной вязкости монослоя позволяет выявить ряд дополнительных структурных особенностей. Поверхностная вязкость  $\eta_s$  вводится по аналогии с объемной вязкостью как коэффициент пропорциональности между тангенциальной силой, действующей на единицу длины, вдоль оси  $x$ , и градиентом скорости течения монослоя, направленным вдоль оси  $y$  ( $x, y$  – плоскость монослоя):  $dF/dx = \eta_s (\partial v_x / \partial y)$ , где  $\eta_s$  имеет размерность [Па·с] или [Н·с/м<sup>2</sup>].

При измерении поверхностной вязкости используются два типа вискозиметров – канальный и торсионный. В первом варианте под действием поверхностного давления монослой вытекает на свободную поверхность воды через узкий канал и измеряется скорость его вытекания; во втором варианте на монослой сверху накладывается легкий диск, подвешенный на кварцевой нити, и изучается затухание колебаний этого торсиона. Измерения поверхностной вязкости монослоев жирных кислот обоими методами [16] показывают, что с удлинением числа звеньев алкильной цепи от  $n = 17$  до  $n = 23$  величина  $\eta_s$  увеличивается примерно на два порядка, при этом модуль упругости на сжатие  $\delta$  также увеличивается примерно вдвое. Сам по себе этот факт еще не говорит о каких-то перестройках структуры монослоя с увеличением длины алкильной цепочки, но отражает усиление взаимодействия между соседними цепями.

Пожалуй, самым чувствительным к структуре монослоя параметром является поверхностный модуль сдвига, связывающий тензор упругих напряжений с тензором сдвиговой деформации. В общем случае это тензор четвертого ранга, зависящий от времени. Для двухмерного изотропного монослоя, подвергнутого сдвиговой деформации

в своей собственной плоскости, вязкоупругие свойства можно описать единственным комплексным модулем сдвига  $G_s^* = G_s + i\omega\eta_s$ . Появление ненулевой действительной компоненты  $G_s$  сдвигового модуля может служить критерием перехода в двухмерное твердокристаллическое состояние. Исследования, проведенные этим методом [17], показали, что в случае жирных спиртов общей формулы  $C_nH_{2n+1}OH$  в области давлений порядка 20 мН/м наблюдается излом  $\pi$ -A изотермы (рис. 3.1).

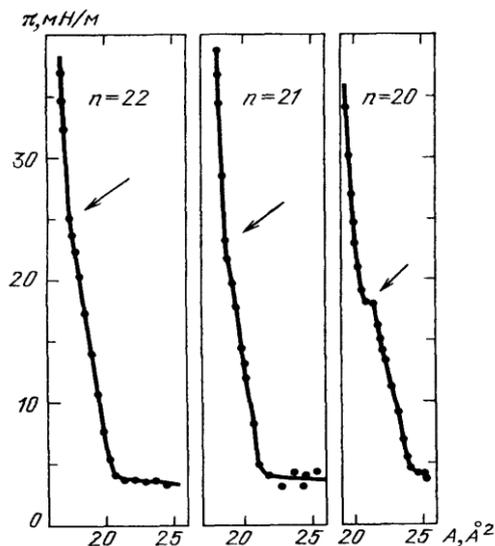


Рис. 3.1.  $\pi$ -A-изотермы жирных кислот для  $n = 20, 21$  и  $22$ .

Места излома изотерм указаны стрелками.

Традиционно этот излом связывали с переходом из жидкой фазы в твердую при увеличении давления. Эта интерпретация подтверждается лишь для гомолога с  $n = 18$ . Напротив, в гомологе с  $n = 20$  излом изотермы соответствует плавлению твердой фазы с увеличением давления. Для гомолога с  $n = 21$  наблюдается так называемый «возвратный» полиморфизм: с ростом поверхностного давления  $\pi$  твердая фаза плавится, а затем вновь затвердевает. Соответствующая зависимость модуля сдвига от  $\pi$  показана на рис. 3.2.

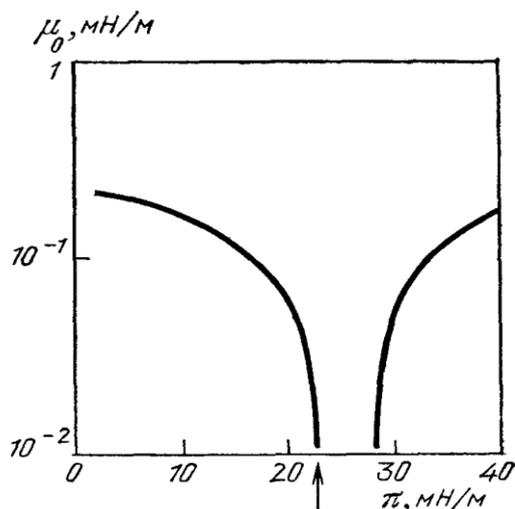


Рис. 3.2. Зависимость статического модуля сдвига монослоя жирной кислоты  $C_{21}H_{43}OH$  от поверхностного давления. Стрелкой указано положение излома изотермы на шкале давлений (см. рис. 3.1)

И, наконец, в самом длинноцепочечном из исследованных гомологов ( $n = 22$ ) излом изотермы соответствует переходу между двумя твердокристаллическими модификациями.

Таким образом, полиморфные превращения монослоя на воде оказываются намного богаче, чем это полагали ранее. Поэтому фазовые переходы в монослоях необходимо исследовать с большей степенью детализации. В этом может помочь ряд оптических методов измерения динамических модулей упругости и коэффициентов вязкости при различных видах деформаций.

**Оптические свойства.** По оптическим свойствам монослоев можно судить о параметрах ориентационного порядка тех или иных молекулярных фрагментов. Этот порядок часто сохраняется при переносе монослоя на твердую подложку, что важно для молекулярного зодчества.

Изучать оптические свойства монослоев на водной поверхности довольно трудно из-за весьма малой оптической плотности монослоев. Даже в случае сильно поглощающих свет амфифильных красителей оптическая плотность монослоя составляет  $10^{-2}$  при благоприятной ориентации поглощающего осциллятора относительно вектора поляризации света. Тем не менее, в последние годы развита техника исследования поглощения и отражения света от поверхностных монослоев [18,19], эллипсометрии [20], наблюдения люминесценции [21,22], генерации второй оптической гармоники [23].

Методом абсорбционной или отражательной спектроскопии в основном наблюдают за ориентацией молекулярных *хромофоров* (фрагментов, поглощающих свет) относительно водной поверхности. Эти наблюдения хорошо сочетаются с измерениями удельной площади, занимаемой молекулой на поверхности [19]. При изменении поверхностного давления конформация сложной амфифильной молекулы может изменяться, приводя к фазовой перестройке монослоя, которую можно наблюдать по изменению спектра поглощения монослоя [18]. С помощью люминесцентных измерений удобно следить за агрегатным состоянием монослоя, процессами молекулярной ассоциации, расслоением фаз и т. д., поскольку спектр и квантовый выход люминесценции весьма чувствительны к характеру межмолекулярных взаимодействий. Люминесцентные методы можно сочетать с электронографическими исследованиями монослоев, перенесенных на твердые подложки [20]. Наблюдение генерации второй оптической гармоники позволяет, в принципе, судить об отсутствии центра инверсии в монослое и устанавливать корреляции между соответствующей нелинейной восприимчивостью и величиной параметра полярного порядка.

**Электрические свойства.** По электрическим свойствам монослоя (поверхностного потенциала) можно судить о направлениях молекулярных диполей, распределении зарядов по сечению монослоя и т. д.

Проследить за ориентацией молекулярных электрических диполей в монослое можно по скачку электрического потенциала на нем. Обычно скачок потенциала  $\Delta U$  регистрируется методом вибрирующего электрода по Кельвину. В самой примитивной модели монослоя, состоящего из набора невзаимодействующих дипольных моментов ( $\mu = ql$ ,  $l$  – толщина монослоя), одинаково направленных вдоль нормали к поверхности, скачок поверхностного потенциала записывается как:

$$\Delta U = \mu n_s / (\epsilon \epsilon_0), \quad (3.1)$$

где  $n_s$  – число диполей на единицу площади.

Серьезной проблемой, однако, оказывается правильный выбор значения диэлектрической проницаемости монослоя, так как фактически дипольные фрагменты разнесены вдоль молекулярного скелета. Кроме того, на границе с водой имеется двойной электрический слой, дающий свой вклад в скачок поверхностного потенциала. И, наконец, следует учитывать взаимодействие диполей как внутри монослоя, так и с водной поверхностью. Все это делает связь между параметрами  $\mu$  и  $\Delta U$  крайне неоднозначной. Тем не менее, тщательные экспериментальные исследования зависимости  $\Delta U$  от pH раствора, а также от длины алкильной цепи амфифильной молекулы позволяют судить об ориентации дипольных моментов (в частности, донорно-акцепторных комплексов и автокомплексов), а в некоторых случаях даже строить профиль электрического потенциала на монослое [24].

Измерения электропроводности монослоев амфифильных донорно-акцепторных комплексов на границе раздела жидкость–газ обычно проводят на поверхности глицерина, так как он обладает невысокой электропроводностью (на водной поверхности такие измерения практически невозможны). Наблюдаемая проводимость вдоль плоскости монослоя, имеет величину порядка  $0,1 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ .

### **3.2. Оптика пленок Ленгмюра-Блоджетт**

У ленгмюровских пленок есть три особенности, определяющие их уникальные оптические свойства.

Во-первых, пленки составлены из монослоев строго определенной толщины (с точностью до нескольких ангстрем). Это дает возможность с шагом, равным толщине пленки, создавать сверхструктуры с нужным профилем коэффициентов преломления и поглощения света, диэлектрические прослойки калиброванной толщины и т. д.

Во-вторых, пленки имеют явно выраженную оптическую анизотропию  $\Delta n = n_e - n_o \approx 0,01 - 0,3$ , зависящую от молекулярной структуры ( $n_o$  и  $n_e$  – показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн). Последнее очень важно при изучении нелинейных взаимодействий с электрическим полем (электрооптика, нелинейная оптика).

В-третьих, вариация молекулярного состава как в пределах одного монослоя, так и в соседних монослоях открывает возможность исследования разнообразных эффектов межмолекулярных взаимодействий, миграции энергии и квазичастиц и т. д.

**Волноводные свойства.** Волноводный режим осуществляется при прохождении световой волны вдоль пленки с большим показателем преломления, чем у прилегающих к ней сред, так что реализуется эффект полного внутреннего отражения от границ волновода. Ленгмюровская пленка может быть использована, во-первых, как световодная среда [25-27], во-вторых, в качестве среды, прилегающей к волноводу, сделанному из стекла или полимерного материала [28], и, в-третьих, в качестве среды, покрывающей дифракционную решетку, через которую осуществляется интегрально-оптический ввод излучения [29].

Исследование распространения световых волн по пленочному волноводу, сделанному по ЛБ-технологии, позволяет с высокой точностью определять оптические константы пленки. Так, в [26] определена зависимость эффективных показателей преломления различных мод от толщины пленки стеарата кадмия на подложке из плавленого кварца. Излучение He–Ne лазера вводилось в пленку с помощью стеклянной призмы, и исследовался модовый состав излучения при изменении числа монослоев в пленке (рис. 3.3).

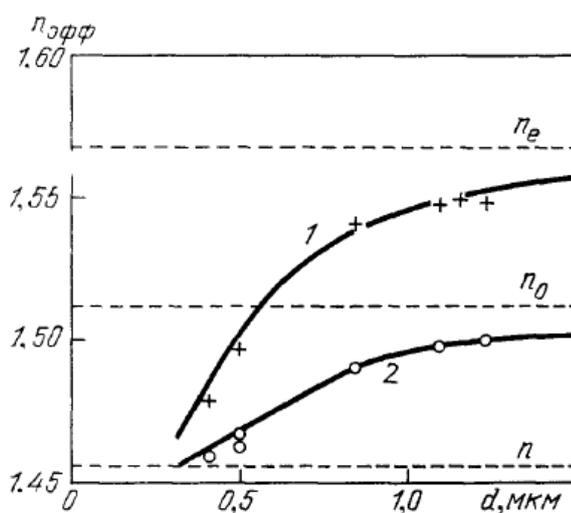


Рис. 3.3. Зависимость эффективных показателей преломления волноводных мод ТМ<sub>0</sub> (1) и ТЕ<sub>0</sub> (2) от толщины ЛБ пленки.  $n_e$ ,  $n_o$  – главные значения показателей преломления пленки стеарата кадмия;  $n$  – показатель преломления кварцевой подложки.

Из рис. 3.3 видно, что с увеличением толщины пленки эффективные значения показателей преломления для  $TM_0$  и  $TE_0$  мод стремятся соответственно к показателям преломления  $n_e$  и  $n_o$ . При этом предполагается, что пленка оптически одноосна.

К сожалению, пленочные волноводы, сделанные по ЛБ-технологии, обладают сравнительно сильным затуханием, что связано с поликристаллическостью структуры пленок. В лучших образцах затухание не превышает 1 дБ/см.

Изменять коэффициент преломления монослоев, переносимых с водной поверхности на твердую подложку, можно за счет изменения концентрации ионов тяжелых металлов (Ba, Pb, Tl) в водном растворе. Эти ионы связываются амфифильным соединением, и коэффициент преломления монослоя увеличивается. Другой способ состоит в использовании эффекта скелетизации пленок.

Кроме того, в промежутках между монослоями прозрачного материала можно вводить поглощающие свет пленки. Тогда осуществляется селекция тех волновых мод, для которых поглощающая пленка попала в узел стоячей волны. На этом принципе предлагается строить спектральные фильтры. Для нелинейной оптики особый интерес представляют волноводы с заданным профилем нелинейной восприимчивости.

**Дихроизм и другие спектральные особенности.** Простые амфифильные молекулы типа стеариновой кислоты имеют только насыщенные  $-C-C-$  связи, и их электронная система поглощает излучение лишь в области коротких (ультрафиолетовых) волн. Разумеется, характеристические колебания атомов и целых молекулярных фрагментов дают соответствующие полосы и в инфракрасной области спектра. Существует, однако, обширный класс молекул с ненасыщенными двойными и тройными связями. Особенно важен случай, когда ненасыщенные и насыщенные связи чередуются, образуя протяженную цепочку сопряженных связей. Вдоль этой цепочки избыточные  $\pi$ -электроны делокализованы; они находятся в просторной потенциальной яме, и поэтому расстояние между их энергетическими уровнями мало. Такие молекулы поглощают свет сравнительно длинноволнового диапазона (красители, некоторые полимеры типа полидиацетилена и т. п.), причем поглощающий осциллятор направлен в среднем вдоль цепи сопряжения. Ясно, что если молекула поглощает свет анизотропно, то и ЛБ пленка с заданной ориентацией молекул будет поглощать свет анизотропно. В наиболее типичном случае имеется аксиальная (цилиндрическая) симметрия структуры относительно нормали к пленке. Тогда нормаль является единственным выделенным направлением, и чтобы обнаружить анизотропию, необходимо освещать пленку под некоторым углом к нормали.

Такой случай показан на рис. 3.4, где также изображена геометрия опыта и типичная молекула красителя с системой сопряженных связей [30].

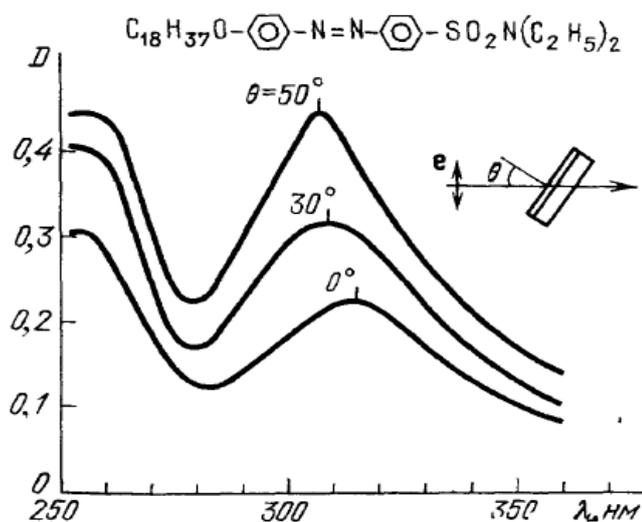


Рис. 3.4. Спектры поглощения мультислоя азокрасителя с ориентацией осциллятора перпендикулярно подложке в зависимости от угла падения света  $\theta$ .

Амфифильные молекулы-стержни ориентированы перпендикулярно плоскости пленки, и оптическая плотность увеличивается пропорционально произведению  $(\vec{e} \vec{\mu}_{i,j})$ , где  $\vec{e}$  – вектор поляризации света, а  $\vec{\mu}_{i,j}$  – вектор дипольного момента соответствующего оптического перехода.

Если бы мы имели дело с цилиндрически симметричной системой молекул-дисков, лежащих в плоскости пленки, и при этом поглощающий свет осциллятор лежал в плоскости дисков, то картина зависимости оптической плотности от направления вектора поляризации света была бы противоположна той, которая показана на рис. 3.4. Этот вариант реализуется на практике с дискообразными молекулами фталоцианинов и порфиринов. К последним, в частности, относится хлорофилл и другие биологически важные соединения.

Бывают случаи когда направление оптической анизотропии находится в плоскости ЛБ пленки. Такая анизотропия может быть создана, например, самим процессом вытягивания подложки сквозь поверхностный монослой. Так, молекулы стеариновой кислоты иногда приобретают согласованный наклон в направлении вытягивания, что видно по дихроизму ИК-поглощения даже при пропускании света вдоль нормали к пленке. Другой причиной отклонения структуры пленки от цилиндрической симметрии может служить влияние подложки. Например, пленка амфифильного красителя, нанесенного на скол кристалла гипса, обладает очень сильным дихроизмом при ее освещении вдоль нормали [31]. В данном случае реализуется упорядочение молекул по

всем трем координатам: упорядочение плоскостей, характерное вообще для всех ЛБ пленок, и порядок в плоскости пленки, навязанный ее эпитаксиальным ростом на анизотропной подложке.

При изучении структуры ЛБ пленок чрезвычайно остро стоит вопрос о чувствительности различных экспериментальных методов. Один монослой очень трудно изучать методами рентгеноструктурного анализа или электронной микроскопии. В последние годы, однако, предложен целый набор спектральных методов, обладающих достаточно высокой чувствительностью, чтобы изучать свойства одного, часто даже не сплошного, монослоя. Во всех этих методах в той или иной форме использован эффект усиления электрического поля световой волны вблизи поверхности металла за счет возбуждения локальных плазменных колебаний или поверхностных поляритонов [32].

В видимой области спектра, как правило, изучается гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света [33]. В этом случае исследуемая пленка наносится на дифракционную решетку из металла (скажем, решетка из серебра с шагом порядка сотен нм), и интенсивность ГКР измеряется для различных углов падения на пленку возбуждающего лазерного луча. При различных углах падения селективно усиливается рассеяние от тех или иных молекулярных колебаний, взаимодействующих с плазменными колебаниями в металлической пленке. Сравнивая интенсивность разных пиков, можно судить о степени ориентационного порядка углеводородных цепей [34].

Интенсивность комбинационного рассеяния (КР) резко усиливается, если частота возбуждающего излучения находится вблизи частоты электронного перехода (резонансное КР), причем усиливаются только те линии КР, которые отвечают колебаниям, сильно взаимодействующим с  $\pi$ -электронной системой. Этим методом изучены спектральные особенности первого монослоя, контактирующего с металлом [35], различия колебательных частот в основном и электронно-возбужденном состояниях [36], а также изменения в спектрах красителя, введенного в липидный монослой в очень малой концентрации [37]. В последнем случае особо высокая чувствительность достигается за счет комбинации резонансного эффекта с эффектом усиления КР металлической поверхностью.

Особенности строения ближайшего к подложке монослоя можно изучать и по ИК-спектрам. Для этого применяют фурье-спектроскопию нарушенного полного отражения. С использованием техники скользящего отражения ИК-излучения можно изучать структурные перестройки при нагреве и полимеризации ЛБ пленок. Также можно изучать структуры колебательных полос одного или нескольких мономолекулярных ЛБ слоев в ИК-области спектра с использованием поверхностных электромагнитных волн [38].

**Молекулярная ассоциация.** Рассчитывать энергетические спектры и предсказывать электронные свойства с требуемой точностью для органических молекул достаточно сложная задача. Еще более трудно рассчитать свойства молекул, взаимодействующих друг с другом в растворе или в твердой фазе. Информацию о межмолекулярных взаимодействиях можно получать с помощью спектроскопических исследований. Ленгмюровские пленки открывают уникальную возможность изучения межмолекулярных взаимодействий при строго заданной взаимной ориентации молекул и известном расстоянии между ними.

Рассмотрим несколько типичных примеров ассоциации, характерных для молекул красителей. Пусть, например, молекула состоит из хромофорной группы, обеспечивающей поглощение видимого света, и двух углеводородных хвостов, придающих ей амфифильность (рис.3.5, *a*).

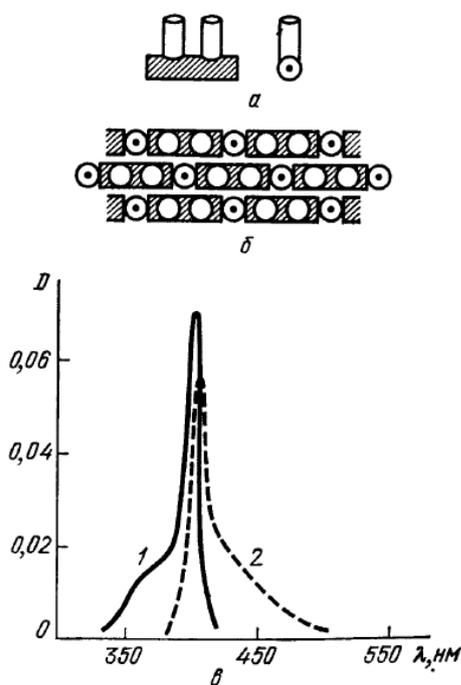


Рис. 3.5. Образование *J*-агрегатов: *a* – схемы молекул цианинового красителя (слева) и жирной кислоты; *б* – упаковка молекул красителя и кислоты в *J*-агрегат; *в* – спектры поглощения (1) и флуоресценции (2).

Это, например, может быть цианиновый краситель, имеющий достаточно широкие спектры поглощения и флуоресценции из-за сильного взаимодействия электронной и колебательной подсистем индивидуальной молекулы. Если же на поверхности воды приготовить монослой этого красителя в смеси (1:1) с одним из жирных спиртов (например, октадеканолом), то оптимальной окажется упаковка хромофоров по типу кирпичной кладки (при виде на монослой сверху). Углеводородные хвосты при этом торчат вверх (в сторону наблюдателя) (рис. 3.5, *б*), а хвосты октадеканола просто

заполняют лишние пустоты. При такой упаковке (называемой *J*-агрегацией) возникает сильное взаимодействие между хромофорами красителя, их электронные осцилляторы объединяются как бы в единый протяженный осциллятор, и в спектрах поглощения и флуоресценции появляется очень интенсивная узкая полоса (рис. 3.5, в). *J*-агрегаты могут быть образованы также смесью разных красителей.

Ясно, что возникновение узкой полосы связано с изменением характера электрон-фононной связи в *J*-агрегате по сравнению с индивидуальной молекулой красителя. Об этом можно судить, детально анализируя частотную зависимость края полосы поглощения. Результаты такого анализа [39] дают для константы электрон-фононной связи число, характерное для двумерных систем с характерным экситонным процессом.

В некоторых случаях молекулярная ассоциация возникает только в электронно-возбужденном состоянии молекул красителя. Образование молекулярных пар в возбужденном состоянии (эксимеров) сопровождается сильным уширением полосы флуоресценции. Флуоресценция эксимеров имеет свою собственную кинетику затухания, по которой можно судить о геометрии ассоциата [40].

**Миграция энергии возбуждения.** Вопрос о механизмах передачи энергии от одной молекулы (энергетического донора) к другой (энергетическому акцептору) имеет давнюю историю. Наиболее простым механизмом является излучательный перенос, когда молекула-акцептор просто поглощает свет, излученный люминесцирующей молекулой-донором. В лэнгмюровских пленках малой толщины этот механизм практически не работает из-за слабого поглощения света одним или несколькими монослоями красителя. Вторым возможным механизмом является передача энергии по Ферстеру–Галанину [41,42]; этот механизм работает в том случае, когда молекула-акцептор находится на небольшом расстоянии от молекулы-донора. Известно, что в ближней зоне, т. е. на расстояниях  $R \ll \lambda$ , электрическое поле излучающего диполя убывает пропорционально  $R^{-3}$ . В этой зоне электрическая волна еще не сформировалась, хотя энергия переменного электрического поля может передаваться соседнему осциллятору. Такую передачу энергии принято считать *безызлучательной*, хотя вероятность этого процесса пропорциональна величине перекрытия полосы люминесценции донора и полосы поглощения акцептора. Третий, также безызлучательный, механизм передачи энергии с помощью экситонных возбуждений возможен лишь в случае плотной упаковки молекул-доноров и акцепторов.

На рис. 3.6 показана схема эксперимента Куна [43] по выяснению механизма передачи энергии между монослоями.

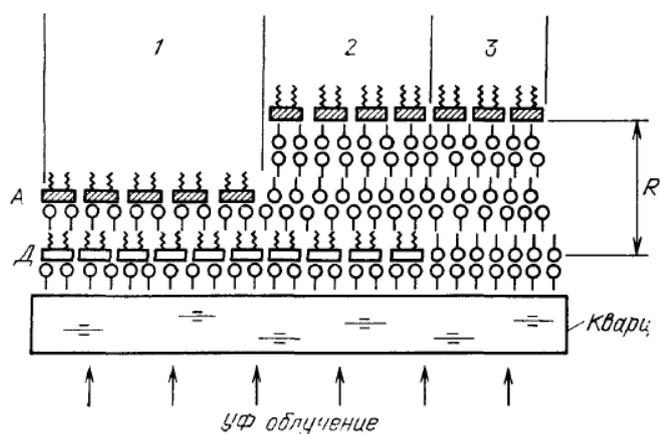


Рис. 3.6. Схема эксперимента Куна по доказательству безызлучательной передачи энергии от возбужденного донора (светлые прямоугольники) к акцептору (заштрихованные прямоугольники).

Монослой молекул-доноров  $D$  нанесен на прозрачную кварцевую подложку (изолирующий монослой жирной кислоты играет вспомогательную роль). Монослой акцепторных молекул  $A$  отделен от слоя-донора несколькими монослоями арахината кадмия. Число таких монослоев можно произвольно варьировать. Освещение донора сквозь подложку УФ-излучением приводит к следующему. В правой части 3, где нет донора, поле наблюдения темное, так как акцепторы не поглощают УФ-излучение. В области 2, где молекулы акцептора находятся на большом расстоянии от монослоя  $D$ , наблюдается синяя флуоресценция донора, поглощающего УФ-излучение. При этом молекулы  $A$  мало поглощают, слабое само по себе, излучение флуоресценции  $D$ , что практически не меняет спектрального состава последнего. В области 1 акцепторные молекулы интенсивно флуоресцируют в желтой области спектра. Ясно, что они получают энергию от молекул  $D$  безызлучательным образом. Изменяя число монослоев, разделяющих монослой  $D$  и  $A$ , и измеряя интенсивность флуоресценции акцептора  $A$ , можно проверить теорию, развитую для механизма Ферстера–Галанина. Соответствующая кривая показана на рис. 3.7 (кривая 1) [43]. Видно, что резонансный безызлучательный перенос энергии эффективен на расстояниях 50–100 Å и менее.

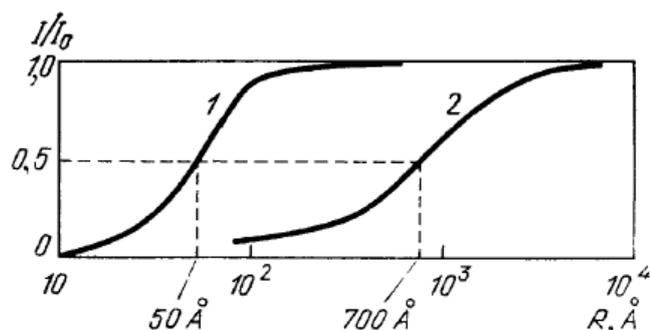


Рис. 3.7. Зависимость интенсивности флуоресценции молекул-акцепторов от расстояния между монослоем акцепторов и слоем донора (1) и между молекулами акцептора, внедренных в монослой доноров (2)

Совершенно иная ситуация имеет место, когда акцепторная молекула, близкая по структуре к донорной, введена в сплошной монослой, образованный донорными молекулами. Плотнo упакованные хромофоры (в данном случае – молекул-доноров) образуют упорядоченные *J*-агрегаты, коллективно поглощающие и излучающие свет в узких спектральных интервалах. Молекулы-акцепторы, введенные в тот же монослой, эффективно отнимают энергию у *J*-агрегатов, переводя ее в излучение своей собственной люминесценции.

На рис. 3.8 показан спектр флуоресценции смешанного монослоя, в котором на каждые 250 молекул сенсibilизатора имеется всего одна молекула акцептора.

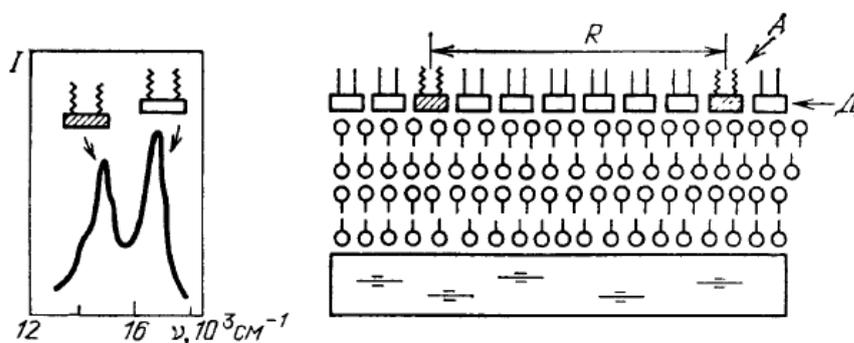


Рис. 3.8. Спектр флуоресценции энергетических акцепторов и доноров, находящихся в одном монослое. Светлые прямоугольники – доноры, заштрихованные – акцепторы [44].

Несмотря на столь резкую разницу в концентрациях доноров и акцепторов, интенсивность флуоресценции в длинноволновой полосе (полоса акцептора) почти такая же (а при азотной температуре даже выше), чем в коротковолновой полосе, принадлежащей донору. Это свидетельствует о том, что энергия света, поглощенного большим числом молекул-доноров, концентрируется на одной молекуле-акцепторе, т. е. реализуется принцип «фотонной воронки», который играет ключевую роль в механизме фотосинтеза, где одна молекула-ловушка собирает энергию примерно с 300 молекул хлорофилла, а также в механизмах сенсibilизации различных фотоматериалов.

### 3.3. Нецентросимметричные мультислои

Обсуждая структурные проблемы (см. п. 2.3), мы отметили тот факт, что принципиальной ясности по вопросу о термодинамической устойчивости структуры ЛБ пленок (в том числе и полярных) пока нет, хотя сами пленки могут быть стабильны на временном интервале, исчисляемом годами. Поэтому можно лишь с известной

осторожностью говорить о наличии в них «спонтанно» поляризованного состояния, хотя, с другой стороны, наращивание мультислоя на подложке может и не иметь принципиальных отличий от роста полярного кристалла, скажем, из раствора.

Первая успешная попытка построить полярную многослойную ЛБ пленку, обладающую электрической поляризацией и всем набором сопутствующих свойств (пиро- и пьезоэффектом, линейным электрооптическим эффектом и т. п.) была реализована в работе [45]. В первых опытах полярные свойства изучались на нецентросимметричных мультислоях X- и Z-типа, хотя их достаточно трудно приготовить. Другой вариант нецентросимметричной структуры показан на рис. 3.9.

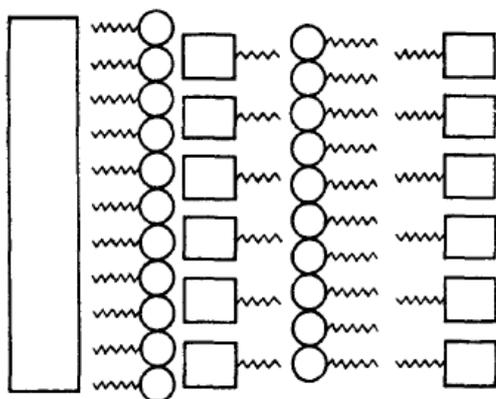


Рис. 3.9. Мультислой X–Z-типа, составленный из двух различных амфифильных молекул.

Мультислой составлен из чередующихся монослоев различных молекул, собранных в бислои; такую структуру удобно называть X–Z- или Z–X-структурой в зависимости от ориентации первого от подложки монослоя. В технологии таких систем автоматически обеспечивается гидрофильность или гидрофобность подложки, необходимая для получения каждого последующего монослоя, поэтому структуры X–Z- или Z–X-типа более стабильны, чем мультислои X- или Z-типа (они в этом смысле ближе к Y-мультислоям). Кроме того, в X–Z-структурах можно использовать донорные и акцепторные молекулы, осуществлять перенос заряда между монослоями и таким образом управлять электрическими характеристиками мультислоя [46,47].

**Макроскопическая («спонтанная») поляризация, пиро- и пьезоэффект.** Для интерпретации скачка поверхностного потенциала на монослое, лежащем на поверхности воды, формула (3.1) оказывается слишком грубой, чтобы описать реальную ситуацию. Это следствие влияния водной среды. Для монослоя же, перенесенного на твердую подложку, можно непосредственно связать поверхностную плотность заряда  $\sigma$  (или дипольный момент единицы объема  $p$ ) с величиной статического молекулярного дипольного момента  $\mu_0^p$ :  $\sigma \equiv p = (\mu_0^p \vec{n}) / V_m$ , где  $\vec{n}$  – вектор нормали к поверхности,  $V_m$  – молекулярный объем.

Если  $M$  – молекулярный вес, а  $N_A$  – число Авогадро, то макроскопическую поляризацию можно выразить через плотность монослоя  $p$ :

$$p = \rho \mu_0 \langle \cos \psi \rangle > N_A / M, \quad (3.2)$$

где  $\psi$  – угол между молекулярным диполем и нормалью к пленке.

При переходе к мультислою значения  $p$  отдельных монослоев будут алгебраически складываться, и результирующая макроскопическая поляризация

$$P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i$$

будет либо сохраняться (для  $X$ - или  $Z$ -типа), либо альтернировать (для  $Y$ -типа) с увеличением числа монослоев  $N$ . В структурах  $X$ – $Z$ -типа или, как говорят, сверхрешетках, макроскопическая поляризация также отлична от нуля [48], а пирозлектрический коэффициент  $\gamma$  не зависит от числа бислоев и на два порядка выше для сверхрешетки, чем для отдельно приготовленных мультислоев  $Y$ -типа из составляющих ее компонент [49].

Эффект альтернирования можно наблюдать, измеряя отклик *пирозлектрического эффекта* от мультислоев с различным числом монослоев  $N$  (рис. 3.10).

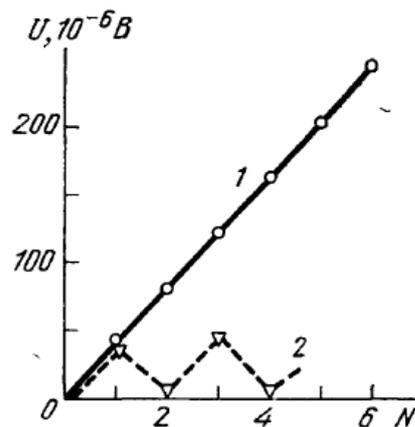


Рис. 3.10. Зависимость амплитуды пирозлектрического сигнала от числа монослоев в мультислоях  $X$ - (1) и  $Y$ -типов (2) [50].

Для  $X$ -структуры знак  $\gamma$  не меняется от слоя к слою, а для  $Y$ -структуры меняется, и соответственно пирозлектрический сигнал в последнем случае альтернирует (кривая 2 на рис. 3.10). Максимальная величина  $\gamma$  монослоя составляет  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  Кл/(м<sup>2</sup>·К).

Из (3.2) следует, что причинами пирозэффекта могут быть температурный коэффициент расширения пленки  $\partial p / \partial T$  (это так называемый вторичный эффект), разупорядочение диполей  $\partial \langle \cos \psi \rangle / \partial T$  и температурная зависимость дипольного момента  $\partial \mu_0 / \partial T$ . Последней величиной можно управлять, варьируя молекулярную структуру.

Чувствительность пьезоэлектрического метода достаточно высока, чтобы наблюдать отклик от одного мономолекулярного слоя. Фактически это означает, что электрическое напряжение снимается с индивидуальной молекулы, так как молекулярные хвосты и головки находятся на двух эквипотенциальных поверхностях. Такая ситуация как раз реализуется только с ленгмюровскими пленками.

*Пьезоэлектрический эффект* в полярных мультислоях можно возбуждать, используя импульс гиперзвука, генерируемый в подложке, поглощающей импульс лазерного излучения, либо деформируя пленку механически путем ее изгиба, либо с помощью давления вдоль нормали к пленке.

**Фотоиндуцированная поляризация.** В полярных мультислоях *X*- и *Z*-типов величину макроскопической поляризации  $P$  можно изменить не только за счет нагрева пленки (пироэффект), но и за счет прямого *фотоэлектрического эффекта*. Для этого в молекуле при освещении должен осуществляться квантовый переход с внутримолекулярным пространственным переносом электрона с донорного конца на акцепторный. При этом дипольный момент молекулы изменяется на величину  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_o$ , где  $\mu_e$  и  $\mu_o$  – статические дипольные моменты возбужденного и основного состояний. При стационарном освещении в спектральном диапазоне, где осуществляется такой квантовый переход, макроскопическая поляризация изменяется на величину  $\Delta P = n_\phi \tau \Delta\mu$ , где  $n_\phi$  и  $\tau$  – концентрация и время жизни молекулы в фотовозбужденном состоянии. Если мультислой, скажем, *X*-типа находится между электродами, образующими конденсатор (рис. 3.11), то на его обкладках генерируется напряжение [51]:

$$\Delta U = \frac{q}{C} = \frac{\Delta PS}{C} = \frac{\Delta Pl}{\epsilon\epsilon_0},$$

где  $C$  – емкость конденсатора,  $l$  и  $S$  – толщина и площадь мультислоя.

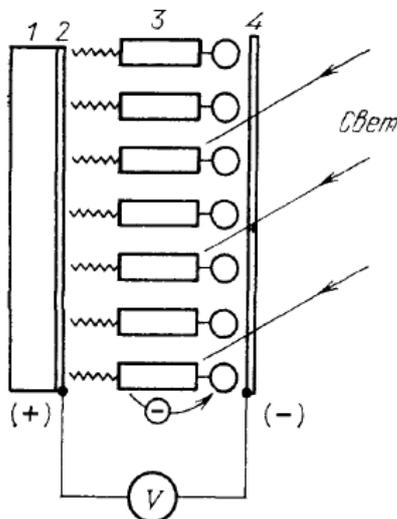


Рис. 3.11. Эффект фотоиндуцированной поляризации в монослое красителя с внутримолекулярным переносом заряда: 1 – подложка; 2 – алюминиевый электрод; 3 – монослой амфифильного красителя; 4 – полупрозрачный алюминиевый электрод.

Разумеется, в стационарном состоянии изменение поляризации компенсируется утечками из-за электропроводности среды, но эффект фотоиндуцированной поляризации наблюдается в переходном режиме, причем знаки сигналов, как и должно быть, противоположны для мультислоев X- и Z-типа [51].

Этот эксперимент интересен тем, что впервые с помощью чисто электрических измерений регистрируется внутримолекулярный фотопроект. Раньше это делалось лишь с помощью измерений кинетики люминесценции.

**Эффект Штарка.** Характер молекулярной ориентации в мультислое является ключевым моментом всей идеи молекулярного зодчества. Разумеется, электрические измерения позволяют судить об ориентации молекулярных диполей в отдельных монослоях, но они все-таки подвержены влиянию других, паразитных электрических процессов (электропроводность, фото-э.д.с., термо-э.д.с. и т. д.). Поэтому очень важно иметь какие-то оптические методы исследования полярных структур. В принципе, это должны быть методы, чувствительные к наличию или отсутствию центра инверсии среды. Таких методов два. Один из них – это генерация второй оптической гармоники, а второй – метод *штарк-эффекта* или электрохромизма. В том и другом методе используется нелинейное взаимодействие поля со средой, только в первом случае это поле электромагнитной волны, а во втором – квазистатическое электрическое поле.

Обсудим принцип исследования характера ориентации диполей в мультислое методом штарк-эффекта. Допустим, молекула жестко фиксирована относительно направления поля. В общем случае акт поглощения кванта света сопровождается изменением статического дипольного момента молекулы от величины  $\mu_o$  до  $\mu_e$ . Во внешнем поле энергии основного и возбужденного состояний изменятся (см. рис. 3.12), и частота оптического перехода сместится линейно с величиной поля  $E$ :

$$h\Delta\nu_{лин} = \Delta\mu E \cos\theta, \quad (3.3)$$

где  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_o$  – изменение дипольного момента при переходе.

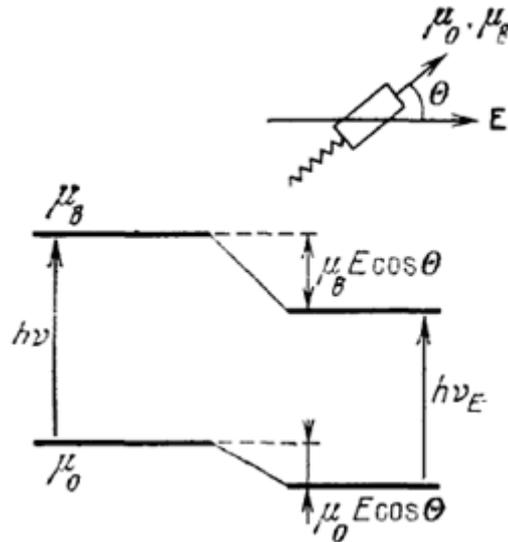


Рис. 3.12. Индуцированный внешним полем линейный сдвиг энергий основного и возбужденного состояний дипольной молекулы.

Помимо линейного по полю сдвига полосы (3.3) имеется еще и квадратичный сдвиг, пропорциональный разности поляризуемостей молекулы в основном и возбужденном состояниях  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_o$  :

$$h\Delta\nu_{\text{кв}} = \Delta\alpha E^2 / 2.$$

От квадратичного эффекта мы пока для простоты отвлечемся.

Рассмотрим теперь мультислой X- или Z-типа, в котором все диполи ориентированы в одном направлении, и следовательно, одинаково ориентированы и векторы  $\vec{\Delta\mu}$ . Тогда в соответствии с (3.3) направление спектрального сдвига полосы поглощения всех молекул определится величиной и знаком  $\cos\theta$ , где  $\theta$  – угол между векторами  $\vec{E}$  и  $\vec{\Delta\mu}$  (рис. 3.13, а).

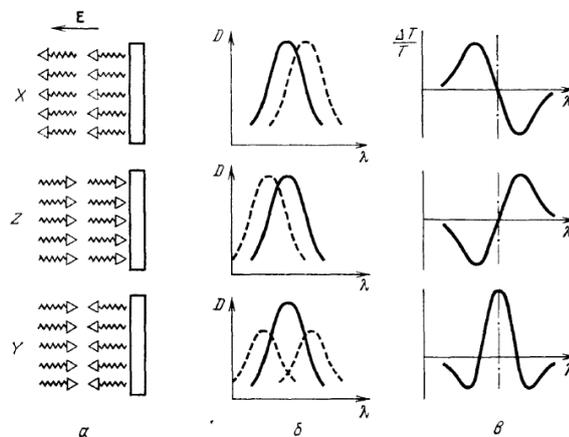


Рис. 3.13. Спектральный сдвиг полос оптического поглощения в мультислоях X-, Z- и Y-типов. Справа – разностные спектры, регистрируемые по модуляции оптического пропускания переменным электрическим полем.

При заданном направлении  $\overline{\Delta\mu}$  относительно молекулярного скелета  $\cos\theta$  будет иметь разный знак для мультислоев  $X$ - и  $Z$ -типов, и их можно различить по направлению спектрального сдвига полосы. На опыте обычно регистрируется глубина модуляции света переменным полем, так что измеряемая «полевая добавка» к спектру (рис. 3.13, б) пропорциональна производной  $dD/d\nu$ , где  $D$  – оптическая плотность в рассматриваемой полосе поглощения.

Если же исследуется мультислой  $Y$ -типа, то часть диполей будет ориентирована по полю, а другая часть – против поля. Соответственно спектральные сдвиги у разных монослоев будут разного знака, и в результате произойдет простое уширение суммарной полосы (рис. 3.13, в). Спектр «полевой добавки» теперь будет пропорционален второй производной  $d^2D/d\nu^2$ .

Таким образом, измерения штарк-эффекта позволяют судить о характере дипольной ориентации в моно- и мультислоях. Кроме того, этим методом можно делать количественные оценки разупорядочения диполей, т. е. измерять величину  $\langle \cos\theta \rangle$ , а при более строгом анализе спектра – и величину  $\langle \cos^3\theta \rangle$  [52].

Обратимся теперь к свехрешеткам  $X$ - и  $Z$ -типов (см. рис. 3.9). Разные молекулы, разумеется, имеют разные полосы поглощения, но их спектральные положения в первом приближении не зависят от ориентации молекул в «подрешетке». При наложении электрического поля это вырождение снимается, одни полосы начинают сдвигаться в длинноволновую сторону, другие – в коротковолновую, и по спектру штарк-эффекта можно осуществлять контроль за ориентацией молекул в свехрешетке.

**Нелинейно-оптические явления.** Приложение внешнего электрического поля к центрально-симметричным мультислоям снимает центр инверсии и, таким образом, разрешает генерацию второй оптической гармоники. В полярных мультислоях вторая оптическая гармоника возбуждается и в отсутствие внешнего поля [53]. Наблюдение второй гармоники осуществлялось в режиме отражения от монослоя, как и в случае генерации второй гармоники монослоем, лежащим на поверхности воды. Увеличение числа монослоев приводило к линейному росту интенсивности второй гармоники в качественном согласии с экспериментами по пироэлектрическому эффекту (рис. 3.10). Коэффициент квадратичной нелинейной восприимчивости  $\chi^{(2)} \approx 4 \cdot 10^{-8}$  ед. СГС соизмерим с соответствующей величиной для ниобата лития, одного из лучших удвоителей частоты.

Генерация второй оптической гармоники наблюдалась также на отдельном монослое мероцианинового красителя и свехрешетках  $X$ - $Z$ -типа, составленных либо из генерирующего красителя и промежуточных слоев одной из жирных кислот, либо из двух генерирующих красителей, донорного и акцепторного [54]. В последнем случае, как и

ожидалось, наблюдалось увеличение значения  $\chi^{(2)}$  почти вдвое по сравнению с простой суммой восприимчивостей отдельных компонент.

В centrosимметричных мультислоях наблюдают генерацию третьей оптической гармоники [55]. Дело в том, что органические молекулы с сильно развитой системой сопряженных связей имеют очень высокие коэффициенты нелинейной восприимчивости. В то же время большая оптическая анизотропия ленгмюровских мультислоев легко позволяет осуществлять режим фазосинхронной генерации. И, наконец, есть шанс осуществить генерацию световых гармоник в интегрально-оптическом варианте. На пленках полидиацетилена были получены значения кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)} > 10^{-10}$  ед. СГС, рекордные для органических соединений; это на два порядка выше, чем, скажем, у кристалла  $\text{CaCO}_3$ .

### **3.4. Электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства пленок**

#### **Ленгмюра–Блоджетт**

**Электрические и магнитные свойства.** Относительно длинный углеводородный хвост – необходимый атрибут амфифильной молекулы, позволяющий формировать и переносить монослои. Поскольку в этом хвосте все или почти все химические связи являются насыщенными, то нет и условий для генерации носителей тока в этой области. Таким образом, та часть монослоя, которая занята алкильными хвостами, является хорошим диэлектриком. Это подтверждается диэлектрическими измерениями на пленочных структурах-сэндвичах, в которых поле направлено вдоль нормали к пленке. Если удастся избежать коротких замыканий, оказывается, что электрическая емкость обратно пропорциональна числу монослоев в мультислое. Абсолютные значения диэлектрической проницаемости почти всех амфифильных соединений практически стандартны ( $\epsilon \approx 2,5-3,5$ ).

ЛБ пленки обладают исключительно высокой диэлектрической прочностью (цифры порядка  $10^8$  В/м для напряженности пробойных полей являются типичными). Интересно, что индивидуальные монослои выдерживают поля вплоть до  $10^9$  В/м и даже выше. Это обусловлено тем, что соответствующее напряжение на монослое не превышает 1–3 В, а следовательно, и энергия носителя заряда, приобретенная в поле, не может превысить 1–3 эВ, что недостаточно для создания дефекта структуры пленки и развития пробоя. Сама же по себе высокая напряженность поля может только вызвать, например, заметные спектральные сдвиги (эффект Штарка) или какие-то поляризационные эффекты, не опасные для целостности образца.

Когда говорят об электропроводности пленок, то надо иметь в виду, что перенос электронов поперек мультислоя и в плоскости мультислоя принципиально различны, т.к. величины потенциальных барьеров в этих двух случаях не одинаковы. При движении поперек мультислоя носитель заряда должен преодолевать «диэлектрические прокладки» из углеводородных цепей. В плоскости же мультислоя молекулярная упаковка может быть организована так, чтобы максимально облегчить электронный перенос (тесный контакт хромофорных групп красителей, чередующаяся упаковка донорных и акцепторных компонент и т. п.).

Если мы имеем дело всего лишь с одним монослоем, то ток текущий поперек пленки, как правило, обусловлен туннельным механизмом, и формально введенная величина электропроводности  $\sigma$  при бесконечно малом напряжении экспоненциально зависит от толщины  $l(n)$  углеводородной цепочки из  $n$  звеньев:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{2}{\eta} \sqrt{2m\Psi} l(n) \right],$$

где  $m$  – масса электрона, а  $\Psi$  – высота барьера.

Туннельный механизм прохождения тока через один монослой подтверждается также прямыми измерениями туннельных спектров и эффекта Джозефсона.

Если увеличивать толщину пленки не за счет увеличения толщины монослоя, а за счет числа монослоев, то экспоненциальная зависимость от  $l$  сразу же меняется на линейную: при наличии широкого энергетического спектра поверхностных состояний монослоев в мультислое носитель заряда может туннелировать сквозь каждый монослой по очереди и общее электрическое сопротивление всей структуры складывается из последовательно соединенных сопротивлений туннельных переходов.

Наличие цепочки сопряженных (чередующихся двойных и одиночных) связей, ориентированной вдоль нормали к монослою, облегчает перенос электрона через монослой (ширина барьера для туннелирования эффективно сокращается). Это так называемый эффект «молекулярной проволоки», описанный в [56].

Обсудим теперь возможность создания двумерных молекулярных слоев, проводящих в плоскости монослоя. Проводящие мультимолекулярные структуры такого типа можно сделать на основе донорно-акцепторных комплексов. Идея этих опытов состоит в следующем [57]. На поверхность воды наносится монослой комплекса с переносом заряда, который состоит из донорного амфифильного фрагмента – пиридина и акцепторного неамфифильного фрагмента – тетрацианхинондиметана (рис. 3.14, *a*).

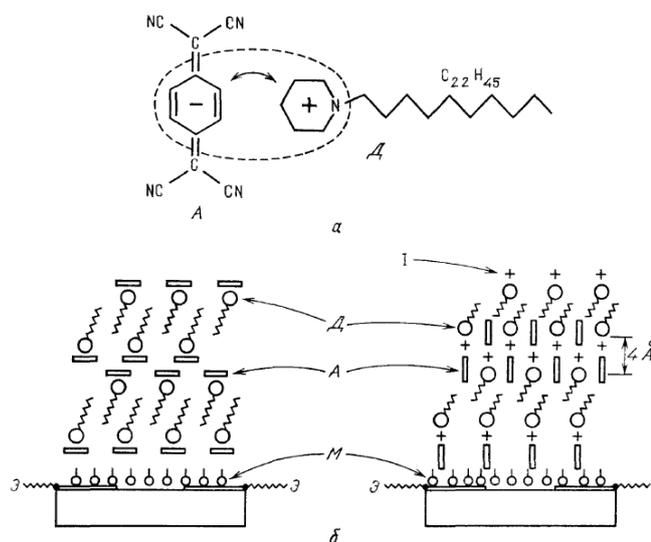


Рис. 3.14. Молекулярное строение полуамфифильного донорно-акцепторного комплекса (а) и структура проводящих мультислоев на его основе (б) до и после легирования йодом:

*Д* – донор; *А* – акцептор; *І* – йод; *Э* – электроды на подложке; *М* – монослой жирной кислоты.

Стабильность монослоя на воде обеспечивается амфифильностью донора, акцептор же притягивается к донору за счет кулоновских сил. Такие системы можно называть полуамфифильными. С поверхности воды монослои комплексов переносятся на твердую подложку. В каждом монослое электроны с доноров переходят на акцепторы, и таким образом на молекулах акцепторов локализуется лишний электрон, способный образовать зону проводимости.

Однако в силу пайерлсовской неустойчивости в зоне возникает энергетическая щель, и для получения металлической проводимости систему необходимо легировать (допировать) дополнительной примесью. Это можно сделать с помощью паров йода. Йод встраивается в структуру мультислоя (рис. 3.14, б), и в результате получают проводящие молекулярные слои толщиной всего в 4 Å. Проводимость этих слоев находится на уровне 10 Ом/м, однако вопреки ожиданиям, она носит полупроводниковый характер, хотя энергия активации невелика (порядка 0,15 эВ). Эти опыты интересны тем, что в них впервые рассматриваются электрические свойства квазидвумерных слоев молекулярной толщины.

С помощью ЛБ технологии в принципе можно создать двумерную упорядоченную решетку магнитных атомов. Для этого атомы Fe, Ni, Mn должны быть встроены в определенные фрагменты амфифильных молекул и затем перенесены на твердые подложки в виде моно- или мультислоя. В этой связи возникает интересный вопрос о возможности ферромагнитного упорядочения в двумерной системе. Известно, что

одномерный магнетизм невозможен, а для двумерного случая разные модели приводят к разным результатам. Первые эксперименты с ленгмюровскими пленками из стеарата марганца обнаружили наличие ферромагнитного порядка при низких температурах (вблизи 1 К) [58]. Более поздние эксперименты, выполненные с использованием чувствительного СКВИД-магнитометра [59], показали, что при низких температурах один монослой обладает слабым ферромагнетизмом, который сменяется антиферромагнитным упорядочением при повышении температуры.

**Фотоэлектрические процессы.** Обсудим кратко явление туннельного фотопереноса электрона, фотопроводимости и возникновения фотоэлектродвижущей силы (фото-э.д.с.). При этом надо подчеркнуть, что для ЛБ пленок особенно интересно рассматривать фотопроцессы, развивающиеся в пределах индивидуального монослоя на молекулярном уровне. В исследованиях, скажем, органических полупроводников на основе кристаллов или напыленных в вакууме пленок такая специфика утрачивается, и рассмотрение процессов генерации и транспорта носителей заряда ведется на макроскопическом уровне. Например, можно попытаться нанести несколько монослоев из молекул донорного типа, а затем несколько слоев из молекул акцепторного типа и рассматривать такую систему как p-n-переход между двумя органическими полупроводниками [60], однако в этом случае теряется возможность следить и за «темновым», и за фотоэлектрическими процессами в молекулярном масштабе.

В литературе имеются сообщения об исследованиях систем, где местоположение фоточувствительного монослоя строго фиксировано в пространстве. Например, в [61] измерялась фотопроводимость мультислоя, состоящего из стопки фотоэлектрически неактивных монослоев жирной кислоты и встроенного в нее единственного фотоактивного монослоя красителя. Свет выбивает носители заряда, скажем электроны, из красителя, и затем они мигрируют к аноду. Величина фототока зависит от расстояния между монослоем красителя и анодом так, как того требует теория фотопроводимости.

Особый интерес представляет изучение туннелирования электрона из фотовозбужденного состояния одной молекулы на один из энергетических уровней другой молекулы. Такой процесс называется векториальным переносом электрона; он чрезвычайно важен в биологических явлениях (фотосинтез, механизм зрения и т. д.).

На рис. 3.15 показана структура из трех монослоев, состоящих из амфифильных молекул с разным потенциалом ионизации и разным химическим сродством к электрону.

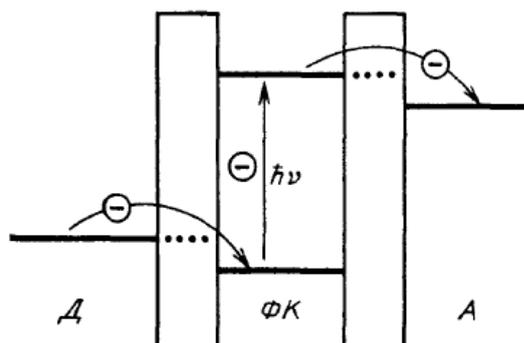


Рис. 3.15. Схема «фотоэлектронного насоса»:

Д – донор электрона; ФК – фотокатализатор процесса переноса; А – электронный акцептор.

Пусть свет поглощается центральным монослоем. Электрон из возбужденного состояния может туннелировать сквозь потенциальный барьер, образованный диэлектрической прослойкой, какой является область, занятая углеводородными хвостами. После туннелирования он окажется захваченным молекулой с большим электронным сродством – акцептором. На место ушедшего из центрального монослоя электрона может прийти новый электрон слева за счет туннельного перехода из основного состояния молекулы-донора. В этом случае обратный переход фотоэлектрона, ушедшего с верхнего состояния, будет невозможен. При стационарном освещении центрального монослоя электроны будут перекачиваться с нижележащих энергетических уровней электронного донора на вышележащие уровни акцептора, и вся система действует как «фотоэлектронный насос».

Туннельный механизм переноса электрона подтверждается экспоненциальной зависимостью интенсивности тушения люминесценции донора от толщины диэлектрической прослойки (длины углеводородного хвоста) между донором и акцептором.

Для наблюдения фото-э.д.с. необходима полярная асимметрия лэнгмюровского мультислоя в целом, включая электроды. При симметричных электродах и симметричном фотовозбуждении, когда вся структура освещается равномерно, фото-э.д.с. не наблюдается. В этом случае можно наблюдать лишь нестационарный эффект фотоиндуцированной поляризации, описанный выше. Если электроды ячейки, показанной на рис. 3.11, сделаны из разных металлов, облучение мультислоя ультрафиолетовым светом приводит к появлению фото-э.д.с., спектр которой не зависит от молекулярной структуры пленки. Эта фото-э.д.с. возникает из-за фотоэмиссии электронов из металла в объем пленки. С увеличением толщины мультислоя механизм фото-э.д.с. изменяется.

Теперь носители генерируются за счет поглощения в мультислое, а затем разводятся на электроды за счет внутреннего поля, причиной которого является асимметрия приэлектродных потенциальных барьеров.

**Фотохимические превращения.** Если в углеводородном хвосте или другом фрагменте амфифильной молекулы имеется ненасыщенная (двойная или тройная) химическая связь, то ее можно разорвать ультрафиолетовым излучением, электронным лучом или химическим реагентом. После выключения внешнего воздействия образуются новые связи, но уже не внутри-, а межмолекулярные (рис. 3.16), и мономолекулярный слой, а иногда и мультислой фактически превращаются в сплошную полимерную молекулу.

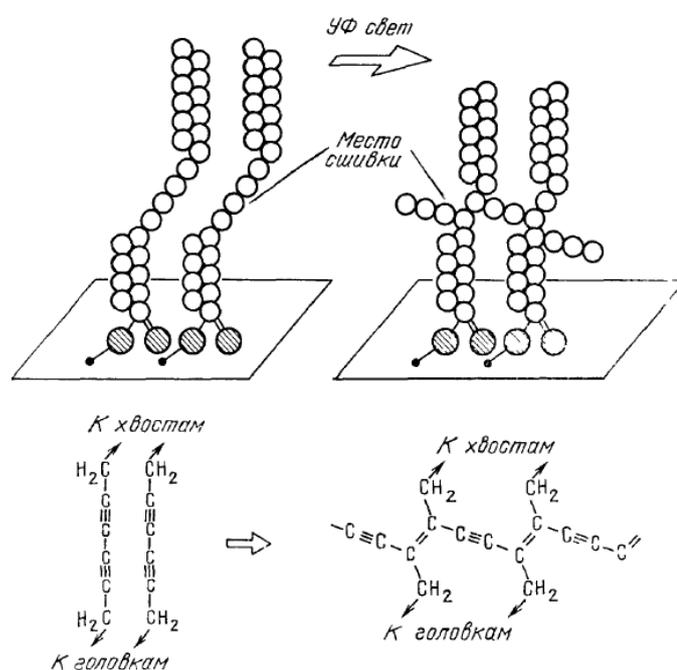


Рис. 3.16. Полимеризация монослоя амфифильного диацетилена ультрафиолетовым светом. Внизу – структурные формулы фотохимически активных фрагментов.

Полимеризацию можно провести и в монослое, лежащем на водной поверхности, а затем перенести его на твердую подложку; можно, наоборот, полимеризовать уже перенесенные монослои, причем либо по очереди, либо все сразу. В результате структурная организация мультислоя оказывается зависящей от способа его получения. В случае послойной полимеризации корреляция в расположении молекул в соседних монослоях практически отсутствует, а при полимеризации всего мультислоя сразу фиксируется его кристаллическая структура. В любом случае полимеризованные слои обладают высокой механической и химической стабильностью и, к тому же, могут быть отделены от подложки, что важно для практических приложений.

Молекулы некоторых амфифильных красителей под действием электронного луча образуют димеры, т. е. молекулярные пары. Оптические свойства димеров отличаются от свойств индивидуальных молекул и, таким образом, электронный луч записывает на ЛБ пленке информацию, которую можно считывать оптическим способом. Физико-химические свойства димеров также отличны от свойств индивидуальных молекул, и последнее обстоятельство дает возможность репликации записанной информации, т. е. переноса копии картины, нарисованной электронным лучом, на следующий монослой (рис. 3.17).

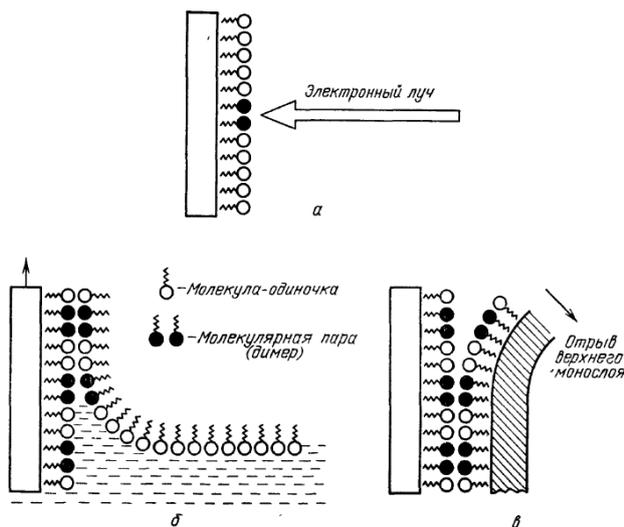


Рис. 3.17. Процесс репликации двумерного массива информации, записанного электронным лучом на пленке Ленгмюра–Блоджетт:

*a* – запись информации; *б* – формирование реплики; *в* – отрыв копии.

Дело в том, что при переносе монослоя красителя с поверхности воды на подложку, покрытую монослоем того же красителя, находящегося в форме как индивидуальных молекул, так и димеров, процесс наращивания нового монослоя идет таким образом, что к димерам примыкают новые димеры, а к индивидуальным молекулам – такие же молекулы.

В результате информационная картина, в которой роль логической единицы играет димер, а роль нуля – индивидуальная молекула, воспроизводится на верхнем монослое. Более того, верхний монослой можно отделить от нижнего, получив молекулярную копию. Этот процесс вполне аналогичен репликации длинноцепочечных молекул РНК на матрице ДНК в хромосоме клетки, только в данном случае копируется не одномерный, а двумерный массив информации.

Некоторые амфифильные органические молекулы, в частности из класса спиropyранов, претерпевают обратимую структурную перестройку под действием

ультрафиолетового и видимого излучения. При этом спектр поглощения молекулы сильно изменяется. Такой эффект называется *фотохромизмом*. Фотохромный эффект наблюдался и на монослоях, лежащих на водной поверхности, и в ЛБ пленках. В последнем случае в результате облучения бесцветной формы красителя ультрафиолетовым светом формируются *J*-агрегаты (типа показанных на рис. 3.5) с сильной полосой поглощения в красной области спектра и большим временем жизни. Следовательно, реализуется эффект оптической памяти.

Оптическую память можно осуществить и на эффекте ориентационного *фотодихроизма*. В этом случае молекулы красителя не меняют своей химической структуры, а только изменяют ориентацию в пространстве под действием поляризованного света. Микроскопическая природа этого эффекта пока еще не выяснена, однако ясно, что его проявления связаны с особенностями кристаллической структуры ЛБ пленок. Эффект деструкции *J*-агрегатов под действием облучения также может быть использован для записи информации на ленгмюровских пленках.

## 4. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР И ПРОБЛЕМА ИХ УСТОЙЧИВОСТИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

### 4.1. Общая постановка задачи

В результате наблюдений за структурой ленгмюровских пленок, в случае когда нанесены мультислои *X*- и *Z*-типа, было замечено [62,63], что иногда происходит опрокидывание молекул в области мениска, так что вместо желаемой структуры *X*- либо *Z*-типа появляется структура *Y*-типа. Еще более интересные явления можно обнаружить, исследуя пленку методом рентгеноструктурного анализа, что было сделано в работе [64]. Авторы отметили, что иногда меняется и структура предыдущего монослоя, уже находящегося на подложке. Поэтому возникает вопрос: а равновесна ли вообще структура ленгмюровской пленки, если пленка способна спонтанно менять её; устойчивы ли те состояния, в которые перешла пленка?

Имеется ряд работ, посвященных анализу деталей внутренней структуры высокоупорядоченных монослоев Ленгмюра-Блоджетт, в том числе и рассмотрению ориентационного порядка и его возмущения [65]. Теоретическое рассмотрение данного вопроса основано на анализе двух типов взаимодействия амфифильных молекул: электростатического взаимодействия полярных головных частей (головок) макромолекул и взаимодействия Ван-дер-Ваальса насыщенных углеводородных цепочек (хвостов). Были получены выражения, пригодные для описания высокосимметричных фаз, в которых все молекулы наклонены под одним и тем же углом к вертикали и параллельны, исследована проблема устойчивости таких фаз (*Y*-состояния). В работе также были исследованы основные энергетические состояния ансамбля вытянутых органических молекул, которые взаимодействуют между собой с помощью потенциала Ленард-Джонса.

В работах В.В. Кислова и Ю.А.Криксина [66,67] на основе математической модели диполь-дипольного взаимодействия полярных головок макромолекул было проведено исследование устойчивых стационарных структур в ленгмюровских пленках, возникающих в монослое вследствие поперечной неустойчивости. Поскольку характерное расстояние между молекулами монослоя составляет единицы ангстрем, то при таких расстояниях следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие между молекулами. Это взаимодействие приводит к отталкиванию соседних молекул и в силу «плотной» упаковки в монослое обуславливает поперечную неустойчивость молекул. Если при этом учитывать взаимодействие хвостов молекул, а также взаимодействие молекул с подложкой, то «в среднем» молекула будет находиться в состоянии движения, поперечного поверхности монослоя.

Важно отметить, что, поскольку ленгмюровские пленки являются сложными молекулярными структурами, то при их качественном анализе особое значение имеют различные упрощающие предпосылки, например, аппроксимация углеводородных цепей жесткими стержнями, представление молекул в виде электрических диполей, введение различных параметров порядка, описывающих упорядочение молекул по разным трансляционным и ориентационным степеням свободы. Как отмечалось в работе [65], правомерность таких упрощений обоснована при исследовании достаточно плотных ленгмюровских монослоев. Следует подчеркнуть, что эти упрощения не снижают ценность решения задачи, а даже, наоборот, в ряде случаев помогают в практических исследованиях ленгмюровских пленок.

Существуют, однако, и определенные трудности. Так, представляя молекулы в виде молекулярных электрических диполей, можно следить за ориентацией молекул в монослое по скачку электрического потенциала на нем [68]. В самой простой модели монослоя, состоящего из набора невзаимодействующих дипольных моментов, скачок поверхностного потенциала зависит от величины дипольного момента молекулы, числа диполей на единицу площади, а также от диэлектрической проницаемости монослоя, при выборе значения которой и сталкиваются с серьезной проблемой. Ведь фактически дипольные фрагменты разнесены вдоль молекулярного скелета. Кроме того, на границе с водой имеется двойной электрический слой, дающий свой вклад в скачок поверхностного потенциала. И, наконец, следует учитывать взаимодействие диполей внутри монослоя.

В дальнейшем мы рассмотрим простейшее диполь-дипольное взаимодействие первого порядка в приближении ближайших соседей. Такая модель дает ответ на ряд вопросов, связанных со структурными переходами в ленгмюровских пленках.

Одним из важнейших является вопрос о спонтанном нарушении симметрии при таких переходах. Действительно, при переходе пленки, например, из состояния *Y*-типа в состояние *X*-типа или *Z*-типа наблюдается понижение первоначальной симметрии (высокосимметричное состояние *Y*-структуры переходит в состояния с более низкой симметрией *X*- или *Z*-структур). Невольно возникает вопрос: к чему может привести такое спонтанное нарушение симметрии?

Собственные связанные упруго-электростатические колебания мономолекулярных структур, полученных ЛБ методом, были рассмотрены Р.Д. Джамаловым и А.М. Игнатовым в работе [69]. В первом приближении были получены выражения для частот распространения продольных и поперечных волн в ленгмюровском монослое ( $\omega \sim k$ ). При структурном переходе в выражении для частоты колебаний монослоя появляются члены, содержащие более высокие степени волнового вектора  $k$  ( $\omega \sim k^2$ ). Эта добавка связана с

существованием волн (частиц), которые будем обозначать термином «ленгмюровские частицы».

Интересные вопросы связаны с термодинамикой структурных переходов: выгоден ли энергетически процесс изменения ориентации макромолекул в ленгмюровских пленках и будут ли устойчивыми состояния при таких структурных переходах?

Рассмотрение этих вопросов можно проводить, опираясь на теорию Ландау фазовых переходов II-го рода [70]. Теория Ландау – феноменологическая теория. Она предполагает существование фазового перехода II-го рода в исследуемой системе, а также изменение симметрии в точке перехода. Цель теории – установить соответствие между физическими характеристиками перехода и характеристиками изменения симметрии фаз. Эта цель достигается введением двух важнейших понятий: параметра порядка и неравновесной энергии Ландау [71]. Положительным моментом теории можно считать детализацию существенно симметричных обоснований теории Ландау путем замены групп, действующих в реальном пространстве, группами, действующими в пространстве компонент параметра порядка. Это дало возможность выразить более рациональным образом внутреннюю симметрию параметра порядка, симметрию оборванного ряда разложения свободной энергии и др. На соображениях этой внутренней симметрии базируется и минимизация свободной энергии. Единственное, чем жестко ограничена теория, это – соображения симметрии, которые устанавливают вид взаимодействия между различными степенями свободы и определяют число варьируемых коэффициентов потенциала, управляющих поведением различных физических величин [71].

Математическая простота теории – следствие удачного приема, с помощью которого Ландау определил параметр порядка путем замены набора быстроизменяющихся на атомных расстояниях функций набором пространственно однородных скалярных величин. Эта замена, которая появляется как «трюк» [71], не более чем математическое определение, которое приводит к важному следствию, и позволяет описать эволюцию сложной пространственной конфигурации частиц, рассматривая обычное полиномиальное разложение. Примененный прием придает дуальный смысл параметру порядка.

Как пространственно однородная величина, параметр порядка представляется макроскопическим по природе. С другой стороны, функции, которые он заменяет, имеют, очевидно, микроскопическую природу. По желанию можно акцентировать внимание на той или иной интерпретации. Например, диэлектрическая поляризация сегнетоэлектрика – как структурное изменение или динамическая мода решетки, определяющая поляризацию.

Наша задача – рассмотреть возможность спонтанных структурных переходов в ленгмюровских пленках. На упрощенных моделях определить условия, при которых

происходят такие переходы, и установить, существуют ли устойчивые состояния, такие как  $X$ - или  $Z$ -структуры, при структурных переходах из  $Y$ -типа пленки.

Решение поставленных выше вопросов начнем с того, что рассмотрим физическую модель процессов структурных изменений в ленгмюровских пленках и их термодинамику, следуя теории Ландау фазовых переходов II-го рода. Следующим шагом рассмотрения будет создание математической модели процессов перехода. И в заключении рассмотрим вопрос о рождении «ленгмюровских частиц» при спонтанном структурном переходе в ленгмюровских пленках.

Открытыми остаются несколько важных вопросов, таких как: выгоден ли термодинамически процесс изменения ориентации макромолекул в двумерных ЛБ слоях, существуют ли устойчивые состояния в таком случае, а также вопрос о спонтанном нарушении первоначальной симметрии и связанном с ним рождении волн (частиц).

#### 4.2. Физическая модель

**Характеристика слоев.** Для того чтобы решить поставленную задачу, будем использовать следующую физическую модель. Декартова прямоугольная система координат выбрана так, что плоскость подложки, на которую переносятся молекулы ленгмюровского монослоя, лежит в плоскости  $XOY$ , а направление роста монослоев от уровня подложки совпадает с положительным направлением оси  $OZ$ . Ленгмюровский монослой – это амфифильные молекулы с гидрофильной головкой и гидрофобным хвостом (см. п. 2). Такая молекула представляется некоторым вектором, направленным от хвоста к головке.

Тогда, очевидно, что если рост пленки происходит так, что направление векторов молекул монослоев совпадает с положительным направлением оси  $OZ$ , то пленка имеет  $X$ -структуру; противоположное направление роста пленки соответствует  $Z$ -структуре. Если же направления векторов молекул в различных монослоях чередуются, то такая структура будет отвечать  $Y$ -структуре (рис. 4.1).

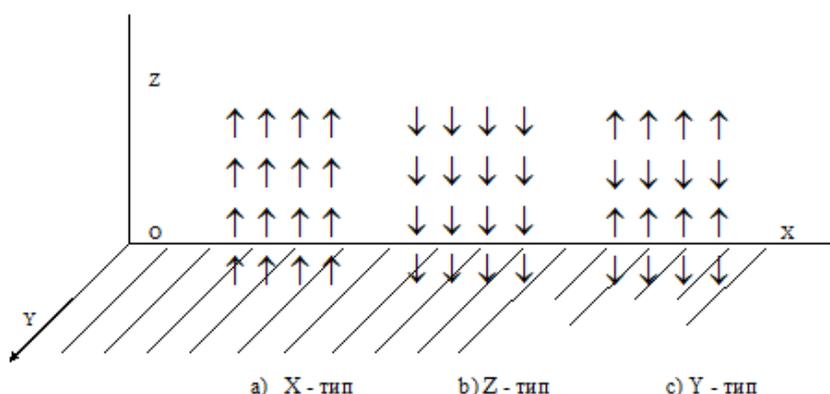


Рис. 4.1. Ориентация векторов молекул монослоев в структурах различных типов.

В действительности хвосты молекул не всегда перпендикулярны плоскости подложки. Поэтому в дальнейшем будем проводить рассуждения относительно проекций векторов молекул на ось  $OZ$ .

**Характеристика молекул.** Кроме характеристик слоев мы можем ввести характеристики молекул. Молекулы, векторы которых совпадают с положительным направлением оси  $OZ$ , будем называть  $P$ -молекулами, а противоположно направленные –  $N$ -молекулами.

Подложка, на которую наносятся молекулы также может быть либо гидрофильной, либо гидрофобной. В этом случае гидрофильную подложку можно назвать  $P$ -подложкой, а гидрофобную, соответственно,  $N$ -подложкой. Существуют некоторые правила создания монослоя на поверхности подложки, как пустой, так и с уже нанесенными слоями нужной ориентации. Они зависят от свойств поверхности и от направления подложки при нанесении на нее следующего слоя – либо в сторону субфазы, либо от нее. Не будем углубляться в правила создания монослоя на поверхности подложки, как пустой, так и с уже нанесенными слоями нужной ориентации, только еще раз отметим, что они зависят от свойств поверхности и от направления подложки при нанесении на нее следующего слоя.

Предполагая, что в пределах монослоя молекулы одинаково ориентированы, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую изменение во времени концентраций  $P$ - и  $N$ -молекул, обозначив их соответственно,  $p$  и  $n$ :

$$\frac{dp}{dt} = f_p; \quad \frac{dn}{dt} = f_n, \quad (4.1)$$

где  $f_p$  и  $f_n$  – некоторые функции, зависящие от концентраций  $p$  и  $n$ .

Чтобы написать явный вид функций  $f_p$  и  $f_n$ , надо рассмотреть, какие реакции возможны в процессе роста пленки. Обозначим через  $S$  молекулы монослоя на поверхности воды (т.е. молекулы, из которых конструируется новый монослой), а через  $P$  и  $N$  – молекулы, уже лежащие на подложке, на которые наносится следующий слой с поверхности воды. Теперь рассмотрим возможные типы реакций при конструировании нового монослоя.

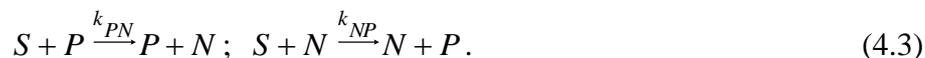
1. Простые реакции:

а) трансляция исходного расположения молекул на последующий слой (повторение предыдущего слоя – создание пленок  $X$ - и  $Z$ -типов)



Здесь и далее  $k_P, k_N, k_{PN}, k_{NP}, k_{2P}, k_{2N}, k_{2PN}, k_{2NP}, k_{RN}, k_{RP}$  – скорости соответствующих реакций.

б) нарушение трансляции (слои различной ориентации – образование Y-структуры)

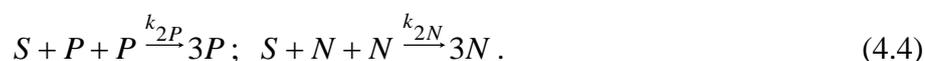


Именно при таких процессах роста пленки возможно изменение выбранной ориентации.

Кроме процессов простой трансляции возможны и более сложные, учитывающие не только влияние молекул, на которые ложится новый слой, но и молекул предыдущего слоя.

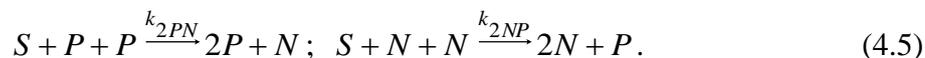
2. Сложные реакции процесса конструирования пленки:

а) трансляция



Как и в случае 1 б), кроме процессов трансляции могут идти и процессы, ее нарушающие.

б) нарушение трансляции



3. Самопроизвольное изменение ориентации.

И, наконец, могут идти реакции, когда процесс формирования монослоя при переносе с поверхности субфазы на твердую подложку, уже завершен. Именно этот случай соответствует самопроизвольному изменению ориентации молекул в ленгмюровском монослое, что в конечном счете приводит к изменению типа пленки, а значит и её симметрии. Это реакции типа:



**Термодинамика процесса самопроизвольного изменения ориентации молекул.**

Как уже отмечалось, согласно теории Ландау, фазовые переходы II-го рода – это такие переходы, при которых состояние вещества меняется непрерывно, а симметрия (или упорядоченность) меняется скачком. Примерами могут служить: переходы магнетиков из парамагнитного состояния в ферро- или антиферромагнитное состояния, переход металла из нормального в сверхпроводящее состояние, некоторые структурные переходы кристаллов. К этому же классу переходов относится и наш случай – изменение симметрии расположения отдельных макромолекул в монослоях ЛБ пленок.

Как показал Ландау, изменение симметрии тела при фазовом переходе II-го рода обладает важным свойством – симметрия одной из фаз всегда является более высокой

(симметричная фаза), а симметрия другой фазы – более низкой (несимметричная фаза). Симметричная фаза в большинстве случаев соответствует более высокой температуре относительно несимметричной фазы (точка раздела – температура перехода  $T_c$ ).

Рассмотрим лэнгмюровскую пленку, предполагая, что в ней при определенной температуре  $T_c$  (давление определено и не меняется) происходит фазовый переход II-го рода. В одной из фаз (допустим, симметричной фазе, стабильной при  $T > T_c$ ) пленка является пленкой  $Y$ -типа. Кроме того, предположим, что несимметричная фаза, отвечающая пленкам  $X$ - либо  $Z$ -типов, образуется при  $T > T_c$ . Устойчива ли эта фаза и возможен ли переход из пленки  $Y$ -типа в состояния  $X$  или  $Z$ , выясним ниже.

Следуя теории Ландау, введем параметр порядка, характеризующий такой переход, и определим его как:  $\lambda = \frac{p-n}{p+n}$ . Нетрудно видеть, что в случае, когда:

$\lambda = 0$  – мы имеем пленку  $Y$ -типа;

$\lambda = +1$  – пленку  $X$ - типа;

$\lambda = -1$  – пленку  $Z$ - типа.

С одной стороны от точки перехода параметр порядка  $\lambda = 0$ , с другой стороны (т.е. в другой фазе) отличен от нуля. Поэтому, мы имеем пленки  $Y$ -типа и пленки  $X$ - и  $Z$ -типов в различных фазах. При фазовом переходе II-го рода параметр порядка  $\lambda$  меняется непрерывно, тем не менее, в точке перехода он имеет особенность, т.к. став равным нулю, он остается таковым и далее. Это значит, что хотя параметр порядка и становится малым в окрестности точки перехода, свободная энергия  $F$ , вообще говоря, не может быть разложена в ряд по степеням параметра порядка. Предположив, однако, что особенность является слабой (т.е. проявляется в высших членах разложения) или имеет место в очень узкой окрестности вблизи точки фазового перехода, которую мы не будем рассматривать, разложим  $F$  по степеням параметра порядка.

Надо отметить, что  $F$  – необязательно свободная энергия в собственном смысле этого слова, но является любым термодинамическим потенциалом, минимумом которого определяется равновесное состояние системы при заданных внешних условиях. Тем не менее, мы будем называть эту величину свободной энергией. При этом предполагается, что  $F$  – достаточно регулярная функция, и ее можно разложить в ряд Тейлора вблизи точки перехода ( $T_c, \lambda_c$ ). В силу непрерывности в окрестности перехода параметр порядка  $\lambda = 0$  (или исчезающе мал). Поэтому при отыскании вида свободной энергии  $F$  можно ограничиться малыми значениями величин  $\lambda$  и  $T - T_c$ . Тогда  $F$  будет равна сумме первых членов своего разложения в ряд Тейлора. Используем и тот факт, что в нашей задаче имеется симметрия по отношению к инверсии времени. Функция  $F$  не меняет знак при

таким преобразованием, тогда как  $\lambda$  меняет знак (поэтому разложение не содержит нечетных степеней):

$$F(T, \lambda) = F_0 + A(T)\lambda^2 + \dots \quad (4.7)$$

При  $T > T_c$  коэффициент  $A \geq 0$ , т.к. мы полагаем, что состояние фазы при  $T > T_c$  соответствует значению параметра порядка  $\lambda = 0$ , что отвечает минимуму свободной энергии по  $\lambda$ : при  $\lambda \rightarrow 0$  функция  $F$  проходит через минимум при  $\lambda = 0$  только, если  $A \geq 0$ .

При  $T = T_c$  коэффициент  $A$  обращается в нуль. Действительно, если  $A > 0$  при  $T = T_c$ , то вследствие регулярности  $F$  и ее коэффициентов, то же неравенство будет выполняться и при температуре, несколько ниже  $T_c$ . При  $T < T_c$  минимум свободной энергии будет снова соответствовать равенству  $\lambda = 0$ , что противоречит положению о том, что при  $T < T_c$  параметр  $\lambda \neq 0$ . Таким образом, коэффициент  $A$  обращается в нуль при  $T = T_c$ .

Обращение в нуль коэффициента  $A$  при  $T = T_c$  требует изменения его знака при фазовом переходе. Поэтому коэффициент  $A$  становится отрицательным при  $T < T_c$ . Предполагая отсутствие особенностей функции  $A(T)$  в точке перехода, можем в ее малой окрестности разложить  $A(T)$  по степеням разности  $(T - T_c)$ :  $A(T) = a(T - T_c)$ , где  $a > 0$ .

Из требования  $A < 0$  при  $T < T_c$  следует, что значение параметра порядка  $\lambda = 0$  не является условием минимума функции  $F$  при температуре ниже  $T_c$ . Функция  $F$ , ограниченная членами разложения до второй степени по  $\lambda$ , становится отрицательной при  $\lambda \rightarrow \pm\infty$ . Чтобы у функции  $F$  существовал минимум при конечных значениях  $\lambda$ , положение которого можно было бы определить, необходимо разложить  $F$  в ряд по степеням  $\lambda$ , выше второй. Тогда, продолжая ряд (4.7), получим:

$$F(T, \lambda) = F_0 + a(T - T_c)\lambda^2 + B(T)\lambda^4. \quad (4.8)$$

Чтобы обеспечить существование минимума  $F$  при конечных  $\lambda$ , необходимо, чтобы  $B(T) > 0$  при всех  $T < T_c$ . А так как при  $T > T_c$  никаких условий на  $B(T)$  не налагается, то наиболее простой функцией, удовлетворяющей условию глобальной минимальности  $F$ , будет положительность константы  $B(T) = b > 0$ . Если  $b < 0$  при  $T < T_c$ , то для получения минимума функции  $F$  при конечных значениях  $\lambda$ , в ее разложении следовало бы оставить члены более высоких степеней по  $\lambda$ . Однако, как показано в [70], в этом случае будут иметь место скачкообразные переходы, не имеющие отношения к нашей задаче.

В результате из разложения (4.8) получим:

$$F(T, \lambda) = F_0 + a(T - T_c)\lambda^2 + b\lambda^4. \quad (4.9)$$

Зависимость  $\lambda$  от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется условием минимума свободной энергии  $F(T, \lambda)$ :

$$\frac{dF(T, \lambda)}{d\lambda} = 2a(T - T_c)\lambda + 4b\lambda^3 = 0.$$

Корнями этого уравнения являются:  $\lambda_1 = 0$  и  $\lambda_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{a(T - T_c)}{2b}}$ .

Определим тип точек экстремума, учитывая знаки параметров разложения. Имеем:

$$\frac{d^2F(T, \lambda)}{d\lambda^2} = 2a(T - T_c) + 12b\lambda^2, \text{ откуда}$$

$$\frac{d^2F(T, \lambda_1)}{d\lambda^2} = 2a(T - T_c) < 0, \text{ т.е. } \lambda_1 \text{ – является точкой максимума;}$$

$$\frac{d^2F(T, \lambda_{2,3})}{d\lambda^2} = -4a(T - T_c) > 0, \text{ т.е. } \lambda_2 \text{ и } \lambda_3 \text{ – являются точками минимума.}$$

Значениям  $\lambda = \pm 1$  по определению (см. выше) отвечают X- и Z-типы пленок, соответственно. Для этого должно выполняться следующее соотношение между параметрами разложения (4.9):

$$\frac{a(T - T_c)}{2b} = 1.$$

Таким образом, состояния X- и Z-типов лэнгмюровских пленок могут существовать при следующих значениях температуры и свободной энергии:

$$T_{x,z} = T_c - \frac{2b}{a} = T_c - T' < T_c, \quad F_{x,z} = F_0 - b = F_0 - F' < F_0. \quad (4.10)$$

Это и есть два интересующих нас устойчивых состояния в несимметричной фазе, при этом Y-состояние, которому отвечает значение параметра порядка  $\lambda_1 = 0$  и значение свободной энергии  $F = F_0$  при  $T < T_c$  является неустойчивым (рис. 4.2).

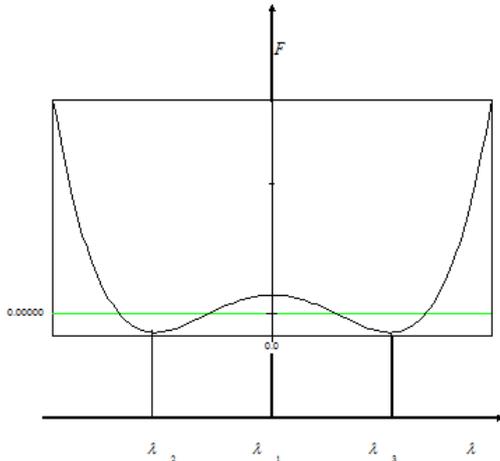


Рис. 4.2. Точки экстремума свободной энергии  $F$ , отвечающие устойчивым Z- и X-состояниям ( $\lambda_2 = -1$ ,  $\lambda_3 = +1$ ) и неустойчивому Y-состоянию ( $\lambda_1 = 0$ ) при  $T < T_c$ .

Мы видим, что при  $T < T_c$  свободная энергия  $F(T, \lambda)$  имеет два одинаковых минимума – состояния Z- и X-типа, которые отвечают разным состояниям системы с одинаковой устойчивостью (двукратное вырождение состояния).

### 4.3. Математическая модель

Опираясь на полученные в п. 4.2 результаты, сформулируем математическую модель ленгмюровской пленки, описывающую переход из Y-состояния в X- и Z-состояния.

Реакции типа (4.2) – (4.6) можно описать некоторыми дифференциальными уравнениями, а именно:

простые реакции типа (4.2) уравнениями:

$$\dot{p} = k_p p, \quad \dot{n} = k_N n; \quad (4.11)$$

простые реакции типа (4.3) уравнениями:

$$\dot{p} = k_{pN} n, \quad \dot{n} = k_{NP} p; \quad (4.12)$$

сложные реакции типа (4.4) уравнениями:

$$\dot{p} = k_{2P} p^2, \quad \dot{n} = k_{2N} n^2; \quad (4.13)$$

сложные реакции типа (4.5) уравнениями:

$$\dot{p} = k_{2PN} pn, \quad \dot{n} = k_{2NP} np; \quad (4.14)$$

реакции типа (4.6) уравнениями:

$$\dot{p} = -k_{RN} n, \quad \dot{n} = -k_{RP} p. \quad (4.15)$$

Общий вид функций  $f_p$  и  $f_n$  в правой части системы (4.11) – (4.15) определяется совместным действием всех процессов. Таким образом, можем записать итоговую систему уравнений:

$$\dot{p} = k_p p + k_{pN} n + k_{2P} p^2 + k_{2PN} pn - k_{RN} n, \quad (4.16)$$

$$\dot{n} = k_N n + k_{NP} p + k_{2N} n^2 + k_{2NP} np - k_{RP} p. \quad (4.17)$$

Для удобства анализа полученной системы введем новые переменные:

$\delta = p + n$  – величину, характеризующую общее число частиц,

$\lambda = \frac{p - n}{p + n}$  – параметр порядка (о нем уже говорилось выше).

Сделав в (4.16), (4.17) необходимые преобразования, получим следующую систему уравнений относительно  $\delta(t)$  и  $\lambda(t)$ :

$$\begin{cases}
\delta = \frac{\delta}{2} [k_N + k_P + k_{PN} + k_{NP} - (k_{RP} + k_{RN}) + (k_P - k_N + k_{PN} - k_{NP} + k_{RN} - k_{RP})\lambda] + \\
+ \frac{\delta^2}{4} [k_{2N} + k_{2P} + k_{2PN} + k_{2NP} + 2(k_{2P} - k_{2N})\lambda + (k_{2N} + k_{2P} - k_{2PN} - k_{2NP})\lambda^2], \\
\lambda = \frac{1}{2} (k_P - k_N + k_{NP} - k_{PN} + k_{RP} - k_{RN}) + (k_{RN} + k_{RP} - k_{NP} + k_{PN})\lambda + \\
+ (k_N - k_P + k_{NP} - k_{PN} + k_{RP} - k_{RN}) \frac{\lambda^2}{2} + \frac{\delta}{4} [k_{2P} - k_{2N} + k_{2NP} - k_{2PN} + (k_{2P} + k_{2N} - \\
- k_{2NP} - k_{2PN})\lambda + (k_{2N} - k_{2P} + k_{2PN} - k_{2NP})\lambda^2 + (k_{2PN} + k_{2NP} - k_{2P} - k_{2N})\lambda^3].
\end{cases} \quad (4.18)$$

Преобразуем систему (4.18), введя следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{t(k_N + k_P)}{2}, \\
\varepsilon_1 &= 1, \varepsilon_2 = \frac{k_P - k_N}{k_P + k_N}, \varepsilon_3 = \frac{k_{NP} + k_{PN}}{k_P + k_N}, \varepsilon_4 = \frac{k_{PN} - k_{NP}}{k_P + k_N}, \varepsilon_5 = \frac{k_{2N} + k_{2P}}{k_P + k_N}, \varepsilon_6 = \frac{k_{2P} - k_{2N}}{k_P + k_N}, \\
\varepsilon_7 &= \frac{k_{2NP} + k_{2PN}}{k_P + k_N}, \varepsilon_8 = \frac{k_{2NP} - k_{2PN}}{k_P + k_N}, \varepsilon_9 = \frac{k_{RN} + k_{RP}}{k_P + k_N}, \varepsilon_{10} = \frac{k_{RN} - k_{RP}}{k_P + k_N}.
\end{aligned}$$

Тогда имеем:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \delta[\varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_9 + (\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \varepsilon_{10})\lambda] + \frac{\delta^2}{2} [\varepsilon_5 + \varepsilon_7 + 2\varepsilon_6\lambda + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda^2], \quad (4.19)$$

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \varepsilon_2 - \varepsilon_4 - \varepsilon_{10} + 2(\varepsilon_9 - \varepsilon_3)\lambda - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \varepsilon_{10})\lambda^2 + \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[\varepsilon_6 + \varepsilon_8 + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda]. \quad (4.20)$$

По физическому смыслу задачи  $\delta(\tau) \geq 0$  – монотонно возрастающая функция, а  $|\lambda(\tau)| \leq 1$ . Поэтому при достаточно больших  $\delta$  вместо уравнения (4.20) можно использовать уравнение:

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[\varepsilon_6 + \varepsilon_8 + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda]. \quad (4.21)$$

Для стационарных состояний (которые нас интересуют) из уравнения (4.21) следует алгебраическое уравнение:

$$(1 - \lambda^2)[\varepsilon_6 + \varepsilon_8 + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda] = 0. \quad (4.22)$$

Если  $\varepsilon_5 \neq \varepsilon_7$ , то уравнение (4.22) имеет корни

$$\lambda_1 = \frac{\varepsilon_6 + \varepsilon_8}{\varepsilon_7 - \varepsilon_5} \text{ и } \lambda_{2,3} = \pm 1,$$

т.е. при условии, что  $|\lambda_1| \leq 1$ , имеют место три положения равновесия, отвечающие двум разным ситуациям, а именно:

1) при  $\varepsilon_5 > \varepsilon_7$  точки  $\lambda_{2,3}$  – устойчивые, а  $\lambda_1$  – неустойчивая;

2) при  $\varepsilon_5 < \varepsilon_7$  ситуация обратная, т.е. точки  $\lambda_{2,3}$  – неустойчивые, а  $\lambda_1$  – устойчивая.

В частности,  $\lambda_1 = 0$  при  $\varepsilon_6 = \varepsilon_8 = 0$ . На языке скоростей реакций это означает, что:

$$k_{2P} = k_{2N} \equiv k, \quad k_{2NP} = k_{2PN} \equiv \tilde{k}, \quad k > \tilde{k}. \quad (4.23)$$

При выполнении условий (4.23) имеем:

$$k_{RP} = k_{PN}, \quad k_{RN} = k_{NP}. \quad (4.24)$$

Условия (4.23) накладывают ограничение на скорости сложных реакций, которые учитывают влияние предыдущих слоев. Скорости образования новых монослоев в пленках X- и Z-типа должны быть равными, а в пленке Y-типа каждый новый монослой должен конструироваться с одной и той же скоростью. В физической модели это означает равновероятность перехода из состояния Y-типа в состояние X- либо Z- типа, и его двукратное вырождение.

Таким образом, при фазовом переходе II-го рода, происходящем в ЛБ пленке Y-типа, возможны следующие сценарии его развития:

а) в результате перехода из состояния Y-типа ( $\lambda_1 = 0$ ) в состояния X- и Z-типа ( $\lambda_{2,3} = \pm 1$ ), осуществляемом при фазовом переходе II-го рода, получаются устойчивые состояния пленки X- либо Y-типа.

б) переход из состояния Y-типа либо не осуществляется, либо пленки X- и Y-типа неустойчивые.

Обращаясь к рассмотренной выше физической модели таких переходов и обобщая полученные результаты, можем сделать вывод о том, что изменение структуры пленки при спонтанном нарушении симметрии действительно может произойти и при этом могут образовываться устойчивые состояния. В связи с этим возникает вопрос: к чему приводит понижение симметрии структуры пленки и реализуется ли интересующий нас первый сценарий с термодинамической точки зрения?

#### 4.4. Рождение ленгмюровских частиц

Необходимость появления волн (частиц) в нашей задаче обусловлена спонтанным нарушением симметрии. Начальное состояние пленки – основное (все макромолекулы ориентированы вдоль оси OZ). Для поворота вектора (обозначающего направление макромолекулы) в объеме  $\sim R^3$  необходимо «повернуть» число векторов-макромолекул  $\sim R^3$  или возбудить число частиц (ЛБ-волн)  $\sim R^3$ . При конечном радиусе  $a$  – действия сил между макромолекулами, для такого поворота требуется затратить энергию лишь в поверхностном монослое ЛБ пленки объема  $\sim R^2 a$ , поскольку состояние в других монослоях пленки также вакуумное (основное). Таким образом, при  $R \rightarrow \infty$  энергия,

приходящаяся на одну ЛБ-частицу, сколь угодно мала и ее масса равна нулю, т.е. ЛБ-частицы являются голдстоуновскими частицами.

Обратимся к теореме Голдстоуна [72], которая утверждает, что в релятивистской системе с нарушением симметрии должны существовать частицы нулевой массы, а также к доказанному Р. Ланге частному случаю для нерелятивистской системы [73]. Он показал, что при спонтанном нарушении симметрии системы (структурном переходе) существуют возбуждения с нулевой энергией – голдстоуновские бозоны (частицы с нулевой массой и нулевым спином). Примерами голдстоуновских бозонов в нерелятивистской квантовой теории многих тел являются магноны, соответствующие спонтанному нарушению симметрии изотропного ферромагнетика, фононы, отвечающие спонтанному нарушению калибровочной симметрии в сверхтекучем гелии и так далее [74]. То есть если система не является инвариантной по отношению к преобразованиям непрерывной группы, порождаемой оператором полного заряда, связанным с некоторым микроскопически сохраненным током, то существуют возбуждения с нулевой энергией в длинноволновом пределе, при условии конечного радиуса сил взаимодействия. Для демонстрации этого положения Р. Ланге использовал модель ферромагнетика Гейзенберга, но теорема справедлива и для других нерелятивистских моделей с нарушением симметрии, в частности, для системы ЛБ монослоев.

Будем рассматривать одномерную модель ленгмюровской пленки как сечение нескольких мономолекулярных слоев (ленгмюровский мультислой) плоскостью, перпендикулярной подложке (рис. 4.3).

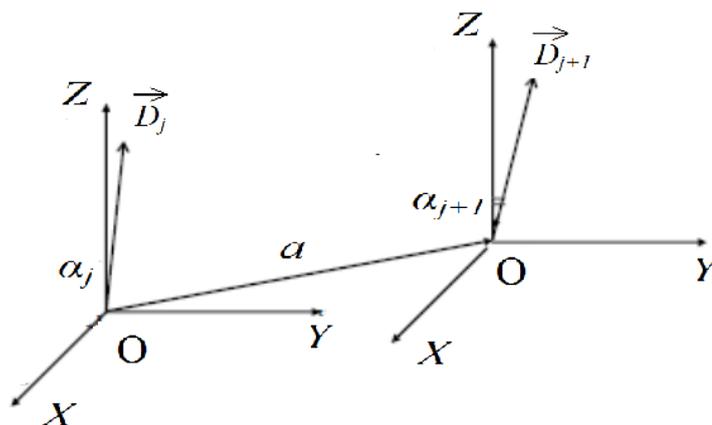


Рис.4.3. Взаимодействие соседних диполей-молекул в ленгмюровской цепочке.

Характерное расстояние между молекулами монослоя составляет единицы ангстрем. При таких расстояниях следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие. Каждый монослой будет представлять собой ленгмюровскую цепочку, состоящую из  $N$  диполей с

фиксированной длиной  $R$  и дипольным моментом  $\overset{P}{D}_j$ , расстояние между которыми равно  $a$ . При рассмотрении данной модели будем опираться на следующие условия.

1) В зависимости от типа пленки, головки (хвосты) молекул жестко прикреплены к подложке (нет поперечного смещения), тогда как хвосты (головки) молекул свободны.

2) Соседние молекулы связаны диполь-дипольным взаимодействием первого порядка (рассматриваем приближение ближайших соседей).

3) Считаем, что в равновесии все диполи перпендикулярны подложке. А поскольку молекулы в ленгмюровской цепочке плотно упакованы, то в силу диполь-дипольного взаимодействия, небольшое отклонение молекулы, получившей малое возмущение, повлечет за собой отклонение от положения равновесия и других молекул.

Краевые условия задачи:

а) крайние диполи закреплены в основном состоянии;

б) концы ленгмюровской цепочки свободны.

При плотной упаковке диполей они могут отклониться лишь на определенные углы  $\alpha_j$  от вертикального положения, причем эти углы отклонений диполей будут иметь фиксированные значения относительно угла отклонения  $\alpha_0$  первоначально возмущенного диполя.

Приняв такую систему за частный случай и зная заранее о необходимом рождении частиц (волн), продемонстрируем решение (являющееся весьма показательным), не прибегая к преобразованиям групп симметрии. Начнем с того, что представим гамильтониан  $H$  системы одномерного монослоя, составленного из  $N$  макромолекул (ленгмюровской цепочки), находящейся в состоянии, близком к основному, где число перевернутых молекул мало, в виде:

$$H = H_0 + H',$$

где  $H_0$  – гамильтониан системы в основном состоянии,  $H' = -J \sum_j \overset{P}{D}_j, \overset{P}{D}_{j+1}$  – простейший гамильтониан взаимодействия,  $J$  – обменный интеграл, типа гейзенберговского, который считается положительным,  $\overset{P}{D}_j = qR_j$  – обобщенный «дипольный» момент макромолекулы составляющей ленгмюровский монослой. Важно отметить, что  $H_0 \gg H'$ .

Поскольку  $q$  пробегает дискретный ряд значений, кратных заряду электрона  $e$ , то и  $\overset{P}{D}$  также пробегает дискретный ряд значений. Назовем это квантованием обобщенного «дипольного» момента и будем употреблять термин «дипольный» в кавычках, чтобы отличать его от обычного дипольного момента, значения которого лежат в непрерывном спектре.

В дальнейшем для простоты будем считать, что взаимодействие происходит только между ближайшими  $j$ -м и  $j+1$ -м диполями. В связи с этим, заметим, что в ленгмюровских монослоях силы взаимодействия между ближайшими молекулами во много раз превышают силы взаимодействия между более отдаленными молекулами.

Как уже было сказано выше, диполь с номером  $j$ , составляющий ленгмюровскую цепочку и получивший небольшое возмущение, будет отклоняться на угол  $\alpha_j$  около первоначального положения равновесия  $\alpha_0$  (то есть около оси  $OZ$ ). Такая ситуация не вызывает удивления, поскольку типична для спиновых моментов атомов в ферромагнетиках. Интересно другое – углы отклонений диполей  $j, j+1, \dots$  будут иметь определенные фиксированные значения относительно параметра  $\alpha_j$  (рис. 4.4), причем имеет место соотношение:  $0 \leq \alpha_j \leq \alpha_{\text{lim}}$ , где  $\alpha_{\text{lim}}$  – предельный угол отклонения; при  $\alpha_j > \alpha_{\text{lim}}$  будет происходить переворот диполя.

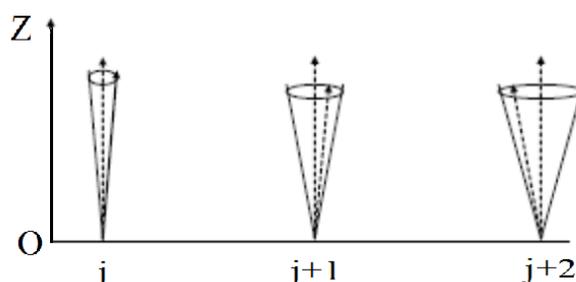


Рис. 4.4. Прецессия макромолекул в ЛБ-цепочке.

Заметим, что множество  $\{\alpha_j\}$  углов отклонений диполей, образует некоторый дискретный ряд значений. Очевидно, дискретные значения принимают и проекции дипольных моментов молекул  $D_{jz}$  на ось  $OZ$ , а вместе с ними и проекции  $D_{jx}$  и  $D_{jy}$ .

Таким образом, проекции дипольного момента макромолекулы могут принимать только дискретный ряд значений, а следовательно, и сам дипольный момент макромолекулы квантуется (в отличие от обычного дипольного момента). Другими словами, для такого дипольного момента можно ввести перестановочные соотношения, присущие моментам квантовых объектов, например, спиновым. Поэтому, следуя хорошо известному методу решения подобной задачи для ферромагнитной системы [75], применим основные его принципы к нашей системе – ленгмюровской цепочке, рассматривая ее как квантовую систему.

Компоненты дипольного момента  $D_j^p$   $j$ -ой молекулы являются независимыми и связаны между собой перестановочными соотношениями:

$$\begin{aligned}
[D_{jx}, D_{jy}] &= iD_{jz}, \\
[D_{jy}, D_{jz}] &= iD_{jx}, \\
[D_{jz}, D_{jx}] &= iD_{jy}.
\end{aligned}
\tag{4.25}$$

Компоненты  $\overset{D}{D}_j$  и  $\overset{D}{D}_i$  различных молекул действуют на разные координаты, а значит, коммутируют друг с другом.

В дальнейшем нам будет удобно работать с двумя независимыми операторами:

$$\begin{cases} D_j^+ = D_{jx} + iD_{jy}, \\ D_j^- = D_{jx} - iD_{jy}. \end{cases}
\tag{4.26}$$

Используя (4.25) и (4.26), получим следующие правила коммутации для них:

$$\begin{aligned}
[D_j^+, D_j^-] &= 2D_{jz}, \\
[D_j^-, D_{jz}] &= D_j^-, \\
[D_{jz}, D_j^+] &= D_j^+.
\end{aligned}
\tag{4.27}$$

Если амплитуда возбуждения мала, то  $D_x, D_y \ll D$ ,  $D_z \cong D$ . Заметим также, что  $\overset{D}{D}_j \overset{D}{D}_j = D(D+1)$ .

Проведем теперь преобразование Холстейна-Примакова [76], перейдя от операторов дипольного момента к бозе-операторам рождения-уничтожения:

$$\begin{aligned}
D_j^+ &= D_{jx} + iD_{jy} = (2D)^{1/2} \sqrt{1 - \frac{a_j^+ a_j}{2D}} a_j, \\
D_j^- &= D_{jx} - iD_{jy} = (2D)^{1/2} a_j^+ \sqrt{1 - \frac{a_j^+ a_j}{2D}}.
\end{aligned}
\tag{4.28}$$

При этом потребуем выполнение соотношения  $[a_j, a_j^+] = \delta_{jl}$  для того, чтобы выполнялись соответствующие коммутационные соотношения (4.27).

С учетом (4.27), (4.28), найдем преобразование Z- компоненты  $\overset{D}{D}_j$  к бозе-операторам рождения-уничтожения, опустив при этом индекс  $j$ . В результате имеем:

$$\begin{aligned}
D_z^2 &= D(D+1) - D_x^2 - D_y^2 = D(D+1) - \frac{1}{2}(D^+ D^- + D^- D^+) = D(D+1) - \\
&- D \left[ \left(1 - \frac{a^+ a}{2D}\right)^{1/2} a a^+ \left(1 - \frac{a^+ a}{2D}\right)^{1/2} + a^+ \left(1 - \frac{a^+ a}{2D}\right)^{1/2} a \right] = D(D+1) - \\
&- D \left[ a a^+ \left(1 - \frac{a^+ a}{2D}\right) + a^+ a \left(1 - \frac{a^+ a - 1}{2D}\right) \right] = D(D+1) - D \left[ a a^+ + a^+ a - \frac{a^+ a a^+ a}{D} \right] = \\
&= D^2 - 2a^+ a D + (a^+ a)^2 = (D - a^+ a)^2.
\end{aligned}$$

Следовательно,  $D_{jz} = D - a_j^+ a_j$ .

Для удобства дальнейших вычислений перейдем к волновым переменным  $b_k^p, b_k^\dagger$ , как это было сделано Киттелем [75]:

$$b_k^p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-ikx_j} a_j,$$

$$b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} a_j^+,$$

где  $x_j$  – радиус-вектор  $j$ -го диполя.

Приведем также обратные соотношения:

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikx_j} b_k^p,$$

$$a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikx_j} b_k^\dagger.$$

Знаки  $\pm$  в показателях экспонент выбраны такими же, как и в оригинальной работе Холстейна-Примакова [76].

Для операторов  $b_k^p, b_k^\dagger$  справедливы следующие перестановочные соотношения:

$$[b_k^p, b_{k'}^\dagger] = \frac{1}{N} \sum_{j,l} e^{ikx_j} e^{-ik'x_l},$$

$$[b_k^p, b_{k'}^p] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0,$$

$$[a_j, a_j^+] = \frac{1}{N} \sum_j e^{i(k-k')x_j} = \delta_{kk'}.$$

Оператор  $b_k^\dagger$  «создает» «ленгмюровскую частицу» с волновым вектором  $k$ , а оператор  $b_k^p$  – «уничтожает» её (по аналогии с «созданием» и «уничтожением» магнона магنونным оператором).

Как уже было сказано, нас интересуют состояния системы, близкие к основному (число перевернутых диполей мало). Математически это условие выражается следующим соотношением:

$$\frac{\langle a_j^+ a_j \rangle}{D} = \frac{\langle n_j \rangle}{D} \ll 1.$$

Разлагая квадратные корни в (4.28) в ряд, получим выражения:

$$D_j^+ = \sqrt{\frac{2D}{N}} \left[ \sum_k e^{-ikx_j} b_k^p - \frac{1}{4DN} \sum_{k,k',k''} e^{-i(k-k'-k'')x_j} b_k^+ b_{k'}^p b_{k''}^p + \dots \right],$$

$$D_j^- = \sqrt{\frac{2D}{N}} \left[ \sum_k e^{ikx_j} b_k^+ - \frac{1}{4DN} \sum_{k,k'} e^{i(k-k')x_j} b_k^+ b_{k'}^+ b_{k'}^+ + \dots \right],$$

$$D_{jz} = D - a_j^+ a_j = D - \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{i(k-k')x_j} b_k^+ b_{k'}.$$

Итак, оператор  $b_k^+ b_k$  можно рассматривать как оператор чисел заполнения состояния с волновым вектором  $k$  для ленгмюровских частиц. Собственные значения оператора  $b_k^+ b_k$  равны положительным целым числам  $n_k$ .

Воспользовавшись формулами разложения  $D_j$  и  $D_j^+$ , преобразуем гамильтониан взаимодействия  $H' = -J \sum_j D_j^+ D_j$ . Проведя необходимые вычисления, получим:

$$H' = -JND^2 + H_1 + H_2,$$

где  $H_1$  – билинейная форма по волновым переменным:

$$H_1 = -\frac{JD}{N} \sum_{j,k,k'} \left[ e^{-i(k-k')x_j} e^{ikx_j} b_k^+ b_{k'}^+ + e^{i(k-k')x_j} e^{-ikx_j} b_k^+ b_{k'} - e^{-i(k-k')(x_j+a)} b_k^+ b_{k'} \right];$$

$H_2$  включает в себя члены разложения более высоких порядков, которые можно не учитывать, ввиду малого числа возбуждений.

Выполнив в  $H_1$  суммирование по  $j$ , найдем:

$$H_1 = -JD \sum_k \left( e^{ikx} b_k^+ b_k^+ + e^{ikx} b_k^+ b_k - 2b_k^+ b_k \right).$$

Поскольку в системе имеется центр симметрии, то  $e^{-ikx} = e^{ikx}$ . Учитывая это, приходим к следующему выражению:

$$H_1 = \sum_k 2JD(1 - e^{ikx}) b_k^+ b_k.$$

Перепишем  $H_1$  в виде:

$$H_1 = \sum_k n_k \omega_k, \quad \omega_k = 2JD(1 - e^{ikx}).$$

При  $|ka| \ll 1$  имеем:

$$\omega_k = JD(ka)^2 = JD(ka)^2.$$

Учитывая также, что  $J \approx \frac{1}{a}$ , окончательно имеем:  $\omega_k \approx aDk^2$  – дисперсионный закон

для «ленгмюровской волны» в одномерной модели цепочки, в которой учитывается взаимодействие лишь ближайших соседей (рис.4.5).

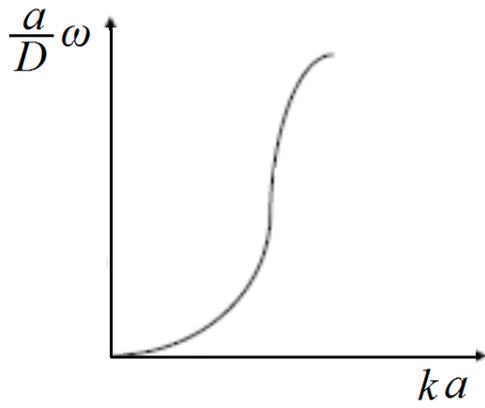


Рис. 4.5. Схематический дисперсионный закон для «ленгмюровских волн» в одномерной модели.

Из сказанного следует, что рассмотренная модель позволяет исследовать возможность спонтанных структурных переходов в ленгмюровских пленках с образованием устойчивых состояний.

## 5. ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК БАКТЕРИОРОДОПСИНА

В последнее время проблемы экологии все более выходят на передний план. Решение этих проблем весьма затруднительно без создания системы датчиков, контролирующей качество внешней среды и самих биологических объектов. Можно воспользоваться опытом живой природы, которая в процессе своей эволюции уже создала на молекулярном уровне устройства для контроля как внутреннего состояния биологических объектов, так и состояния окружающей среды.

Упомянутые выше природные датчики представляют собой одну или несколько молекул. В их структуре имеются участки, называемые рецепторами, с которыми взаимодействуют внешние молекулы. Эти чувствительные участки, как правило, ориентированы и имеют двумерную структуру, чтобы предоставить каждому рецептору оптимальные условия для выполнения своих функций. Такие датчики селективны, так как их рецепторы могут взаимодействовать с ограниченным классом внешних объектов. Таким образом, биологические датчики, созданные живой природой, можно охарактеризовать как миниатюрные, высокочувствительные и селективные.

Сегодня мы можем смоделировать чувствительную часть биологического датчика. Это возможно благодаря достигнутым в последнее время успехам в развитии техники нанесения ориентированных монослоев методом Ленгмюра и переноса сформированных монослоев на твердую подложку методом Блуджетт или Шефера.

Эта техника позволяет относительно просто создавать устройства для определения различных примесей на молекулярном уровне. Если в определении химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реакции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях, то подобные датчики принято называть биологическими сенсорами (биосенсорами). Биологическую основу для биосенсоров, созданных по ленгмюровской технологии, составляют иммунные и другие реакции, основанные на специфическом (комплементарном) связывании.

Создание ориентированных слоев-рецепторов является только одной частью задачи. Другая, не менее важная, ее часть – это поиск физических методов, которые сделали бы доступной информацию о том, произошла или нет реакция связывания рецепторов с комплементарным к ним молекулами, т.е. определение изменений в состоянии молекул ленгмюровской пленки до реакции и после нее.

К решению этой части задачи можно подойти несколькими путями. Например, исследуя изменения электрических свойств системы. Одна из простейших реализаций этой

идеи – нанесение ленгмюровских пленок на затвор полевого транзистора. При этом ток, протекающий через транзистор, будет зависеть от свойств молекул, наносимых на затвор.

Другим решением может стать использование механических параметров системы. Это можно сделать так. На пьезоэлектрическую пластину наносится ленгмюровская пленка, при этом собственная частота колебаний пластины будет зависеть от количества молекул, которые могут осесть на рецепторы ленгмюровской пленки.

Наконец, решение можно найти, наблюдая изменение оптических свойств ленгмюровских пленок, которые могут существенно меняться в зависимости от того, свободны их рецепторы или заняты молекулами из внешней среды.

Каждый из указанных выше методов, наряду с положительными характеристиками, обладает, в той или иной степени, и отрицательными. На наш взгляд, оптические методы имеют ряд преимуществ по сравнению с прочими. Среди них можно отметить высокую чувствительность, возможность дополнительной идентификации тестируемых молекул, что поднимает общую селективность метода, относительную простоту и безконтактность (дистанционность) способа снятия информации с ленгмюровских пленок. Все это делает, на сегодня, развитие оптических методов наиболее перспективными.

Среди многообразных оптических свойств, которые можно использовать для создания биосенсоров, мы рассмотрим два – генерацию второй гармоники (ГВГ) и генерацию поверхностных плазмон-поляритонных волн (ППВ), как наиболее перспективных с точки зрения практического применения.

Для этого необходимо решить следующие вопросы:

- выяснить насколько сохраняются специфические свойства сложных биологических молекул при перенесении их с поверхности воды на твердые подложки ЛБ методом;
- исследовать возможности использования для создания биосенсоров ГВГ при отражении излучения на основной частоте от ленгмюровских пленок;
- рассмотреть возможности применения генерации ППВ для создания высокочувствительных и обладающих высокой селективностью биологических сенсоров.

В качестве модельной молекулы мы рассмотрим молекулу бактериородопсина (БР). Полученные результаты на БР могут быть применимы при исследовании различных типов монослоев, создаваемых методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгдара-Шефера.

**Бактериородопсин** – мембранный белок микроорганизмов класса *Галобактериум галобиум* (*Halobacterium halobium*), живущих в соленых озерах и солончаках. Молекулярный вес около 26000. Состоит из 248 аминокислотных остатков. Небелковая часть молекулы (простетическая группа) соединена с лизином, находящимся в положении 216. Она может быть представлена одним из двух изомеров ретиналя: у одного все

двойные связи имеют транс-конфигурацию, у другого в положении 13-цис-конфигурацию. В бактериях соотношение молекул с разными простетическими группами составляет 1:1.

БР выполняет функцию светозависимого протонного «насоса». Поглощение кванта света ретиналом приводит к быстрым структурным изменениям в молекуле. Конечный результат – перенос протона из цитоплазмы в окружающую среду, после чего молекула БР возвращается в исходное состояние. Электрохимический потенциал, обусловленный возникшим протонным градиентом и трансмембранным электрическим потенциалом, используется клеткой для синтеза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), а также транспорта аминокислот и метаболитов, движения жгутиков и т.д. БР применяют для изучения механизма транспорта протонов в живых организмах. Он перспективен как фотохромное вещество в голографии и вычислительной технике.

Исследование молекулярных механизмов фотопревращений родопсина и БР представляют собой важную область биофизики фотобиологических процессов. БР был обнаружен в пурпурной мембране галофильных бактерий, которая оказалась новым типом биологической мембраны, способной преобразовывать энергию света. Эта система, по-видимому, является наиболее простой из всех изученных систем запасаания световой энергии в форме разности электрохимических потенциалов  $H^+$ . Каждая молекула БР содержит один хромофор-ретиаль (полиеновый альдегид) в комплексе с белком – опсином – единственным белком, которой содержится в пурпурной мембране. Опсин использует энергию света для активного перемещения протона через мембрану, в результате чего происходит синтез АТФ, и обеспечивает выполнение других физиологических функций. В основе этого биоэнергетического процесса лежит фотохимический цикл превращения БР.

**Бактериородопсиновый фотосинтез.** Возникновение фотосинтеза, использующего видимый свет для образования АТФ, который уже прочно занял место в центре метаболической карты, выполняя роль «конвертируемой энергетической валюты» клетки, произошло при проникновении жизни в более глубокие слои океана, лишённые ультрафиолета. Аденин уже не мог играть роль улавливающей свет «антенны», так как его максимум поглощения находится в ультрафиолетовой, а не в видимой области спектра.

Замена опасного ультрафиолетового (УФ) излучения на безопасный видимый свет могла бы быть тем признаком, который лёг в основу естественного отбора на данном этапе эволюции. До нас дошли два типа фотосинтетических устройств, использующих видимый свет. В качестве «антенны» в одном из них служит хлорофилл, в другом – производное витамина А, ретиаль – соединение с особым белком, названным бактериородопсином (БР). Хлорофилл обнаружен у зелёных растений и почти у всех

фотосинтезирующих бактерий. Исключение составляет одна группа соле- и теплоустойчивых архебактерий, содержащих БР. Тем не менее, именно БР выглядит как эволюционно первичный механизм запасаения клеткой энергии видимого света.

БР способен активно откачивать ионы  $H^+$  из клетки за счёт энергии видимого света, поглощённого ретиналевой частью его молекулы. В результате световая энергия превращается в трансмембранную разность электрохимических потенциалов ионов  $H^+$  (сокращённо протонный потенциал, или  $\Delta\mu_{H^+}$ ). Для бактерий  $\Delta\mu_{H^+}$  – это свободная энергия ионов  $H^+$ , откачанных из клетки во внешнюю среду. Ионы  $H^+$  как бы стремятся вернуться в клетку, где возник недостаток положительных электрических зарядов из-за действия бактериородопсинового  $H^+$ -насоса. Энергия света, запасённая таким образом в виде потенциала  $\Delta\mu_{H^+}$ , освободится, если позволить ионам  $H^+$  войти обратно в клетку. У микробов, имеющих БР, ионы  $H^+$  входят через комплекс факторов  $F_0$  и  $F_1$  таким образом, что освобождающаяся энергия используется для синтеза АТФ. С появлением БР клетка научилась создавать  $\Delta\mu_{H^+}$  за счёт видимого света, разворачивая вспять  $H^+$ -АТФ реакцию, существовавшую ранее в качестве механизма откачки из клетки гликолитических ионов  $H^+$ . Так комплекс  $F_0F_1$  мог превратиться из АТФазы в АТФ-синтетазу (рис. 5.1).

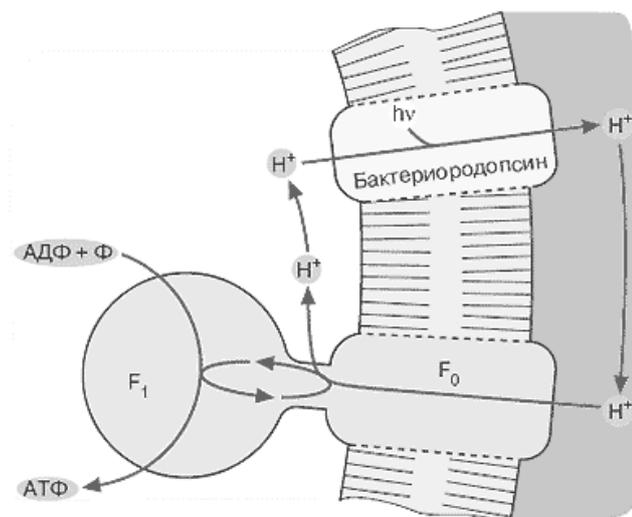


Рис. 5.1. Бактериородопсиновый фотосинтез солелюбивых архебактерий.

Белковая часть БР представляет собой одну полипептидную цепь средней длины, которая не содержит других коферментов и простетических групп, кроме ретиналя. БР чрезвычайно устойчив: без потери активности его можно кипятить в автоклаве при  $+130^\circ C$ , изменять содержание  $NaCl$  в омывающем мембрану растворе от нуля до насыщения, в широких пределах менять  $pH$  этого раствора. Более того, можно удалить выступающие из мембраны концевые участки полипептидной цепи и даже расщепить эту цепь в одном месте посередине без ущерба для активного действия  $H^+$ -насоса. В то же время эффективность БР как преобразователя энергии сравнительно низка: всего 20%

энергии светового кванта превращается в  $\Delta\mu_{\text{H}}^+$ . При этом на один поглощённый фотон через мембрану переносится один протон – ион  $\text{H}^+$ .

Трансмембранная часть БР сложена из 7 регулярных  $\alpha$ -спиралей, идущих от одного края мембраны до другого, а одинокая  $\beta$ -шпилька и все нерегулярные участки цепи (соединяющие спирали-петли) выходят из мембраны. Гидрофобные группы, сидящие на  $\alpha$ -спиралях обращены «наружу» к липидам мембраны (также гидрофобным). Полярные же группы (их немного) обращены внутрь очень узкого канала, по которому идет протон.

Протонная проводимость осуществляется при содействии прикрепленной внутри пучка спиралей молекулы кофактора – ретиналя. Он перекрывает центральный канал БР. Поглотив фотон, ретиналь переходит из полностью транс- в 13-цис форму (рис. 5.2). При этом он изгибается и переносит протон с одного конца семиспирального пучка на другой. Затем ретиналь разгибается и возвращается назад, но уже без протона.

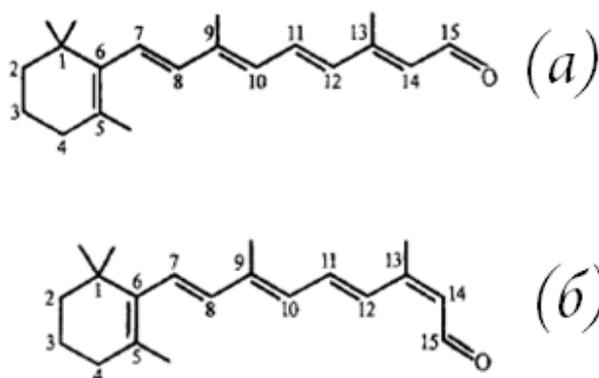


Рис. 5.2. Структурные формулы полностью транс-ретиналя (а) и 13-цис-ретиналя (б).

**Применение бактериородопсина в нано-биотехнологиях.** В 1971 году Остерхельт (ФРГ) и Стохениус (США) сумели выделить БР из клеточной мембраны галобактерии *Halobacterium halobium*. Природные фотопреобразующие наноматериалы используются в фармакологии, биомедицине, био- и нанотехнологиях. В 1994 году группа российских ученых впервые в мире получила пластинки с БР. Главный результат достижения – ориентирование пурпурных мембран, которые содержат БР в гидрофильных и гидрофобных средах. В пластинке на желатиновой основе содержится около 50% БР. Главное применение этого нанотехнологического материала – искусственные энерго- и фотопреобразующие мембраны и нанопленки.

### 5.1. Создание мономолекулярных пленок бактериородопсина методом Ленгмюра-Блоджетт

Первые результаты по созданию ЛБ пленок пурпурных мембран с добавлением различных количеств соевого липида и по исследованию их оптических характеристик

были получены авторами работы [77]. Используя эту методику, в нашем случае большее внимание было уделено свойствам одного монослоя, так как при увеличении числа слоев поведение толстых пленок становится похожим на поведение растворов.

Для создания мономолекулярных ЛБ пленок БР использовалась установка KSV-2200 (Финляндия). Измерения поверхностного давления производились с помощью весов Вильгельми с платиновой пластинкой. Вода в ванне Ленгмюра, на поверхности которой создавался монослой, подвергалась специальной очистке и имела сопротивление 10 МОм. В качестве подложек, на которые переносили монослой, применялись пластинки из оптического стекла, кварца или монокристаллического кремния. Все подложки перед нанесением монослоев подвергались технологической очистке. Последней ступенью была плазменная очистка в атмосфере азота в течение 10 – 15 мин.

Использовалась следующая технология получения монослоев. Суспензия фрагментов пурпурных мембран помещалась в раствор DOLPS (аналог соевого липида в гексане). Затем в течение не слишком продолжительного времени он подвергался действию ультразвука с тем, чтобы не возникло дробления пурпурных мембран на мелкие фрагменты, в которых свойства белка из-за денатурации необратимо изменяются. Полученный после такой обработки раствор маленькими каплями наносился на поверхность субфазы. После испарения гексана с поверхности воды слой молекул БР сжимался подвижным барьером.

Установка KSV-2200 полностью автоматизирована и управляется ЭВМ. Программа позволяла контролировать все параметры создания ЛБ пленки: величину поверхностного давления, площадь на одну молекулу, коэффициент переноса монослоя на поверхность – и, исходя из этих данных, задавать скорости движения барьера и подложки относительно поверхности воды. Температура субфазы постоянно контролировалась и поддерживалась на уровне 21°C.

В экспериментах по созданию монослоя молекул БР коллапс наступал при величине поверхностного давления 45 Н/м, поэтому пленку переносили на твердую подложку при значениях 30 – 35 Н/м. Скорость опускания и поднятия подложки составляла 9 мм/мин. После переноса ЛБ пленки ее высушивали в течение 25–30 мин. Коэффициент переноса составлял  $1,00 \pm 0,02$ .

Пурпурные мембраны являются слабодифильными образованиями [78]. В нашем случае фрагменты пурпурных мембран дифильность сохраняли. При помещении раствора на поверхность воды фрагменты пурпурных мембран ориентировались однозначно.

При создании структуры Z-типа наносили несколько монослоев БР. Для этого после нанесения первого слоя подложку с пленкой погружали в воду и затем вытягивали вверх

через сформированный на поверхности воды слой БР. Процедуру повторяли несколько раз для получения заданного числа слоев. Необходимое высушивание каждого слоя позволяло липидам, окружающим молекулы БР, переворачиваться, создавая Y-структуру, в которой состояние монослоев наиболее устойчиво (молекулы БР из-за больших размеров не переворачиваются). При погружении в ванну недостаточно просушенная пленка с подложки сползает, что обнаруживается по изменению коэффициента переноса (при этом коэффициент переноса составлял  $0,05 \pm 0,02$ ).

Для измерения толщины монослоя использовался метод эллипсометрии [79]. Пленка БР наносилась на полированную химико-динамическим способом пластинку монокристаллического кремния с ориентацией [111]. На поверхности пластинки термическим способом выращивалась пленка двуокиси кремния толщиной 1,2 мкм. Измерения проводились на отечественном эллипсометре ЛЭФ-3М с длиной волны излучения He-Ne лазера 632,8 нм.

Для расчета толщины ЛБ пленок БР использовалась трехслойная модель: поглощающая подложка кремния Si – прозрачный слой двуокиси кремния SiO<sub>2</sub> – поглощающий слой ЛБ-пленки БР. Расчетное значение толщины пленки равно  $4,9 \pm 0,2$  нм, что совпадает с известными литературными данными [80]. Измерения, проведенные в разных точках подложки, дали одинаковый результат, что позволяет сделать заключение о достаточно хорошей однородности нанесенной мономолекулярной пленки БР на твердую подложку.

## **5.2. Спектр поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина**

В работе [77] поглощение измерялось на ЛБ пленках, содержащих несколько десятков монослоев. Было показано, что спектры поглощения фрагментов пурпурных мембран в суспензиях и в многослойных (40–120 монослоев) ЛБ пленках в целом идентичны. Максимум поглощения при комнатной температуре лежит в области 570 нм. Спектры поглощения свободного ретиналя и белка без ретиналя имеют максимум при 380 нм и 280 нм, соответственно. При образовании комплекса белка с ретиналем максимум поглощения обнаруживается при 570 нм. Следовательно, изучая спектр поглощения, можно оценить состояние молекул БР в исследуемом образце.

Для получения спектра на тонкую кварцевую подложку с двух сторон наносились монослои БР, которые, не взаимодействуя друг с другом, увеличивали сигнал. Измерения проводились на спектрофотометре «Hitachi U-3200». Чтобы исключить влияние подложки на спектр БР и липида, отдельно был снят спектр подложки с нанесенным на нее монослоем липида. Полученный сигнал оставался на уровне шума при всех значениях

частот зондирующего луча. Величина поглощения в максимуме существенным образом зависела от весового соотношения БР/липид (использовался синтетический фосфолипид DOLPC) в исходном растворе. При соотношении БР/липид 5:1 оптическая плотность ЛБ пленки составила  $D \approx 2 \cdot 10^{-3}$  в области 570 нм (рис. 5.3).

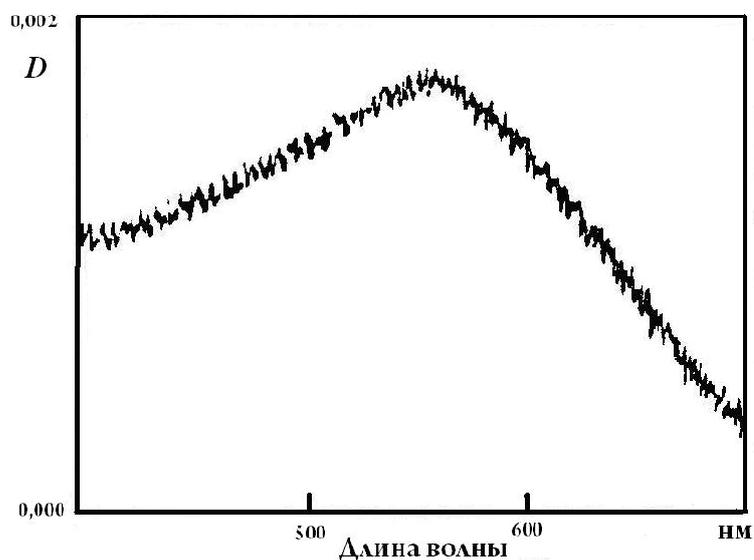


Рис. 5.3. Спектр поглощения ЛБ пленки бактериородопсина с липидом (два монослоя на каждой стороне кварцевой подложки) в области максимума основного поглощения.

С увеличением числа слоев величина поглощения в максимуме линейно росла, что свидетельствует о достаточной однородности каждого слоя.

Положение максимума в спектре поглощения монослоев БР зависит от степени влажности пленки. Чем меньше в пленке содержится молекул воды, тем больше сдвинут в синюю область спектра максимум поглощения. Это можно объяснить тем, что такой сдвиг происходит из-за удаления молекул воды из области между подложкой и ЛБ пленкой БР, вследствие чего более существенным становится влияние электрического поля подложки на монослой. Наличие полярных молекул воды ослабляет этот эффект.

### 5.3. Фотопотенциал пленок бактериородопсина

Впервые фотопотенциал упорядоченных методом ЛБ молекул БР был измерен группой Хванга в 1978 году [81] в следующем эксперименте. На диэлектрическую подложку наносили тонкий слой палладия, который служил одним из электродов. Затем формировали несколько слоев ЛБ пленки, на которой, в свою очередь, методом термического напыления создавали тонкий слой металла, выполнявшего роль второго электрода. При этом учитывалось, что при нанесении электрода целостность нескольких верхних слоев ЛБ пленки БР нарушалась.

В нашем случае также на диэлектрическую подложку методом термического распыления в вакууме наносили золотую полоску толщиной 0,1 мкм, длиной 20 мм и шириной 4 мм, а затем ЛБ пленку, состоящую только из одного монослоя и частично закрывающую нижний электрод. В качестве второго электрода использовалась капля индий-галиевой эвтектики, имеющей при комнатной температуре жидкое состояние. Свет для возбуждения молекул БР проходил через стеклянную подложку и нижний золотой электрод. В качестве источника возбуждения применяли вторую гармонику лазера на основе YAG-кристалла с ионами неодима, работающего в режиме модулированной добротности с длительностью импульса около 10 нс и энергией второй гармоники 10 мДж. Длина волны возбуждения 530 нм была близка к максимуму поглощения пленки БР.

Были получены следующие результаты. Под действием импульса света происходил заряд конденсатора, образуемого металлическими электродами, между которыми находится ЛБ пленка, и последующий его разряд после прекращения действия света через входное сопротивление измерительной цепи. Естественно, в экспериментах не ожидалось переноса протона через монослой молекул БР, так как пленка была высушена, и его перенос был затруднен. Наличие сигнала фотопотенциала должно было показать, что преобразование фрагментов пурпурных мембран в мономолекулярный слой не изменяет функций ретиналя в молекуле БР. Фотоотклик представлен на рис. 5.4.

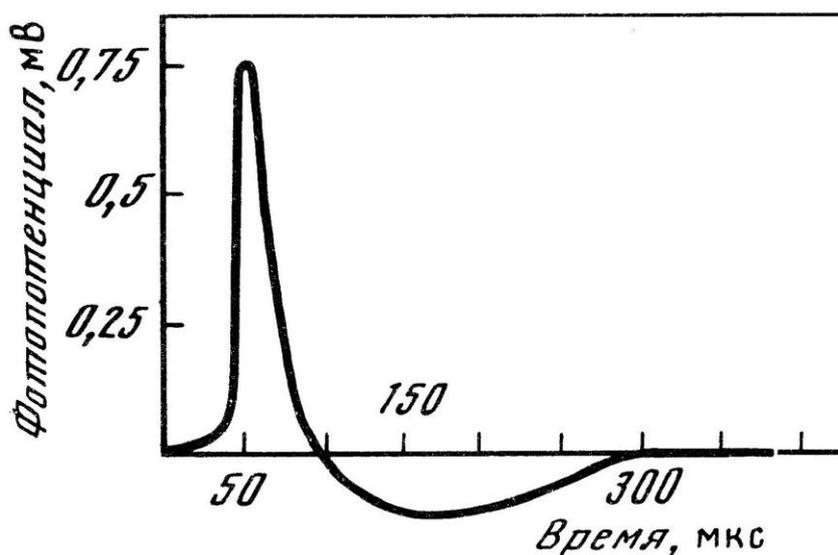


Рис. 5.4. Фотоотклик монослоя бактериородопсина.

Хорошо видна кривая разряда конденсатора, происходящего с постоянной времени измерительной цепи. (Постоянная времени  $RC$  в эксперименте определялась входным сопротивлением  $R$  измерительного прибора, равным 1 МОм, и входной емкостью  $C$

прибора и подводящего кабеля, равной 100 пФ). Амплитуда фотоцикла увеличивалась пропорционально падающей интенсивности возбуждающего импульса света.

Таким образом, проведенные выше исследования ЛБ пленок БР, созданных на установке KSV-2200, показали, что разработанная технология позволяет получать вполне ориентированные ЛБ пленки молекул БР с ненарушенными функциями ретины.

#### 5.4. Генерация второй гармоники в пленках Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина

Исследование процессов генерации второй гармоники (ГВГ) в средах с большим коэффициентом поглощения излучения на основной частоте и/или на частоте второй гармоники весьма затруднительно. Поэтому был предложен метод изучения процессов ГВГ при отражении. Впервые методика таких измерений и их результаты были опубликованы в 1963 году Дикунгом и Бломбергенем [82]. С тех пор схема эксперимента по изучению ГВГ при отражении от поверхности практически не менялась. Она оказалась весьма полезной при изучении свойств поверхности, ее структуры, при изменении различных технологических процессов. Весьма привлекательна методика ГВГ при изучении свойств ЛБ пленок. Одна из первых работ в этом направлении была выполнена О.А. Акципетровым и др. [83]. Она положила начало новому направлению – исследованию нелинейно-оптических свойств моно- и мультислойных ЛБ пленок [84].

Схема экспериментов была следующей. Лазерное излучение падало на поверхность изучаемого образца под углом  $45^\circ$ . Отраженный свет и генерируемая вторая гармоника направлялись через фильтр, отсекающий излучение на основной частоте и пропускающий удвоенную частоту. Затем прошедшее излучение попадало на систему регистрации. Использовались фильтры с узкой полосой пропускания или монохроматор.

Схема установки представлена на рис. 5.5.

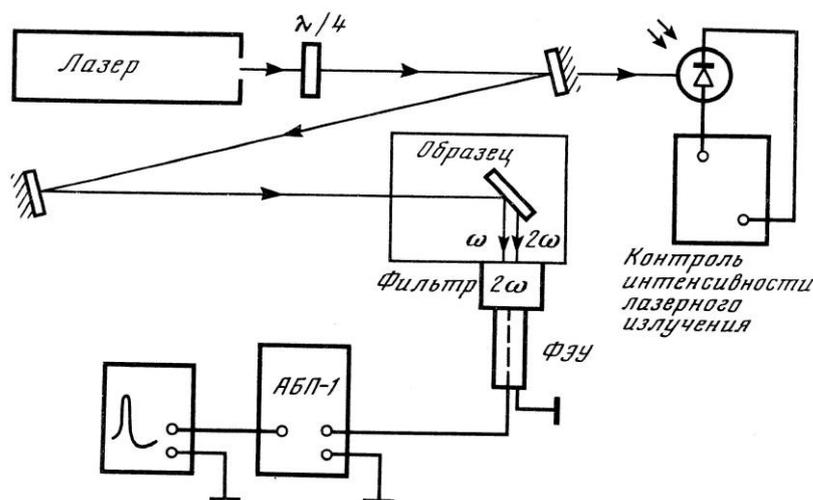


Рис. 5.5. Схема установки для наблюдения генерации второй гармоники.

Излучение от импульсного YAG:Nd-лазера с модулированной добротностью, длиной волны излучения 1060 нм, длительностью импульса 10 нс, энергией в импульсе 0,5 мДж и частотой повторения 10 Гц пропусклось через пластинку  $\lambda/4$ . В результате линейно-поляризованный свет преобразовывался в циркулярно-поляризованный. С помощью линзы диаметр пятна на образце менялся от 0,1 до 0,5 см. Размер пятна выбирался таким, чтобы, с одной стороны, падающее на образец излучение не разрушало ЛБ пленку, а с другой – поступающий на ФЭУ сигнал был бы достаточно интенсивным для регистрации. В экспериментах лучевая прочность достигала 5 МВт/см<sup>2</sup>. При больших значениях падающей на образец мощности сигнал от излучения второй гармоники резко уменьшался после первых же возбуждающих импульсов. Ограничения на лучевую прочность пленки и чувствительность регистрации не позволяли исследовать пленки в пятне диаметром менее 1 мм, поэтому регистрируемый сигнал является усредненным от всех молекул БР в этой области.

Отраженный от образца свет проходил через фильтр СЗС-21 или монохроматор МДР-24. Применение монохроматора позволяет хорошо отделять излучение на частоте второй гармоники от основной. После фильтрации луч попадал на фотоумножитель ФЭУ-29, где световой сигнал преобразовывался в электрический, а затем поступал на усилитель-накопитель АБП-1 и самописец.

Лазерное излучение контролировалось с помощью фотодиода в отраженном луче после одного из поворотных зеркал. Наличие призмы Глана между четвертьволновой пластинкой и образцом позволяло получать излучение с *s*- или *p*-поляризацией.

Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки из стекла, кварца или монокристаллического кремния, на которые наносились методом ЛБ моно- или мультислои БР. Образец крепился в держателе под углом 45° к падающему на него излучению. Держатель позволял вращать пластину вокруг оси перпендикулярно к ее плоскости. Установка калибровалась по стандартной методике по сигналу второй гармоники от подложки монокристаллического кварца, помещаемой вместо образца.

Измерения с кварцевой пластинкой проводились при диаметре лазерного пучка около 1 мм. Максимум интенсивности наблюдался при повороте пластинки на 9° (при развороте до 20°). Точность определения максимума составляла 1°. Значение коэффициента нелинейной восприимчивости для БР оказалось на два порядка выше, чем у кварца, и составило 3,4 м/В.

Главный вклад в погрешность вносят измерения мощности на основной частоте и на частоте второй гармоники, что в сумме дает относительную погрешность около 60%. Эта оценка верна лишь настолько, насколько верно выбрана модель зависимости генерации второй гармоники от толщины пленки. Благодаря такому подходу можно пытаться только оценивать нелинейные свойства ЛБ пленок, так как сами измерения дают лишь порядок этой величины. Нам не известна адекватная теория, позволяющая корректно вычислять нелинейную восприимчивость слоев, толщина которых много меньше длины волны, но для поиска перспективных с высокими коэффициентами нелинейностей пленок таких простых оценок, на наш взгляд, вполне достаточно.

Для работы с монослоями необходимо знать значения показателя преломления на частотах основной и второй гармоник. С этой целью из-за отсутствия в литературе таких данных были проведены специальные измерения. Способ основывался на измерении угла полного внутреннего отражения при нанесении на одну из граней призмы с известным показателем преломления раствора молекул БР и его последующим высушиванием. В результате были получены на длинах волн 1060 и 531 нм значения показателя преломления для БР  $1,21 \pm 0,03$  и  $1,27 \pm 0,03$  соответственно.

Высокое значение нелинейной восприимчивости молекул БР позволяет применить их для создания на оптическом волокне высокоэффективного преобразователя излучения во вторую гармонику. Для реализации этой идеи на оптическое волокно, с которого были сняты защитные оболочки и оставлена лишь одна центральная кварцевая жила, был нанесен методом ЛБ монослой из молекул БР. При каждом отражении света внутрь от поверхности волокна при взаимодействии с монослоем БР генерируется излучение второй гармоники. Для того чтобы при каждом отражении сигналы второй гармоники суммировались, необходимо совпадение их фаз. Иными словами, требуется подобрать условия распространения сигналов второй гармоники внутри волокна для реализации максимальной длины фазового синхронизма.

Наиболее полное описание поведения электромагнитных волн в волокнах дает теория волновых мод. Однако во многих случаях рассмотрение явлений с точки зрения геометрической оптики упрощает анализ в многомодовых волокнах и дает более наглядную картину. Оптические лучи, распространяющиеся в волноводе, обычно рассматривают как меридиональные, которые пересекают ось волновода, и скользкие – не пересекающие ось. Скользящие лучи, угол распространения которых относительно оси волокна лежит в интервале углов меридиональных лучей, имеют ту же фазовую скорость, что и распространяющиеся под этим же углом меридиональные. Поэтому учет только меридиональных лучей дает при анализе не сильно отличающуюся от действительной

картину [85], и для понимания происходящего процесса достаточно рассмотреть их поведение.

Оценки набегания фазы волны в  $180^\circ$  между излучением на основной частоте и частоте второй гармоники для волокна диаметром 100 мкм дают оптимальную величину максимального числа отражений, равную 100. Поэтому длина  $l$  отрезка волокна, на которую необходимо наносить ЛБ монослой, определяется формулой  $100d \cdot \operatorname{ctg}\alpha$ , где  $d$  – диаметр волокна,  $\alpha$  – угол ввода излучения в волокно. Оптимальная длина для волокна диаметром 100 мкм составляет 1 см.

Оценки коэффициента преобразования основного излучения во вторую гармонику дают для пикосекундного диапазона длительностей величину в несколько процентов.

В проведенном эксперименте при мощности падающего излучения 0,5 мВт преобразованный сигнал имел мощность 1 мкВт, что в несколько раз меньше ожидаемого значения. Видимо, это связано с отсутствием оболочки волокна, что привело к большим потерям ввода и распространения излучения по волокну.

ЛБ монослой БР предлагается использовать в корреляторах для измерения длительности пикосекундных импульсов. Нелинейная среда, в которой происходит смешение, должна обладать определенными свойствами. С одной стороны, она должна быть достаточно тонкой, так как из-за дисперсии произойдет уширение импульса, а с другой – она не должна быть слишком тонкой, так как сигнал второй гармоники слаб. Способ разрешения этого противоречия был предложен в работе [86]. В ней применялась пластинка с тонким слоем красителя, и пучок света, распространяясь в пластине, испытывал ряд отражений. При каждом из отражений происходило усиление.

Нами предлагается в качестве нелинейной среды использовать мультислойную пленку из молекул БР, созданных методом ЛБ. Применение такой пленки эффективно для субпикосекундных импульсов с длиной волны порядка 1 мкм, так как максимум поглощения БР лежит в видимой области, благодаря чему в этом диапазоне имеется высокий коэффициент преобразования во вторую гармонику.

## **5.5. Поверхностные плазмон-поляритонные волны в пленках Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина**

Существует метод анализа металлических поверхностей, основанный на оптическом возбуждении поверхностных плазмон-поляритонных волн (ППВ). Этот метод, использующий резонансные эффекты, оказался гораздо чувствительней к свойствам поверхности и границ раздела, по сравнению с другими методами, основанными на эффекте отражения света. О возможности применения метода ППВ было известно с тех

пор, как Фано объяснил аномалии Вуда в дифракционных решетках [87], но широко стал использоваться после работ Отто [88] и Кречмана [89], которые показали возможность возбуждения ППВ на гладкой поверхности. Разработанные ими схемы основаны на явлении нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (рис. 5.6).

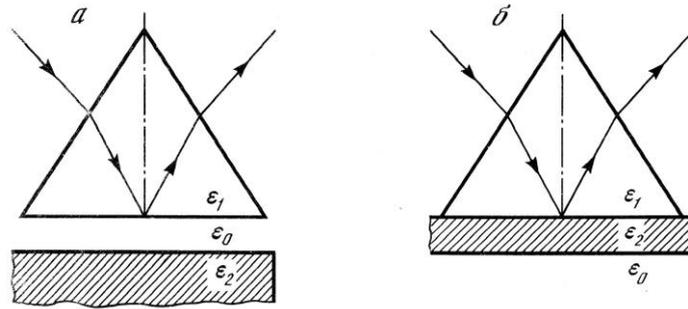


Рис.5.6. Схемы наблюдения эффекта поверхностного плазмонного резонанса:

*a* – схема Отто, *б* – схема Кречмана.

В схеме Отто свет проходит через три среды с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_2$ . Среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$  представляет собой треугольную призму. Если угол падения на границу раздела сред с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_0$  больше, чем  $\arcsin(\epsilon_1/\epsilon_0)^{1/2}$  (угол полного внутреннего отражения), то тангенциальная составляющая волнового вектора  $k_x$  сохраняется при переходе через границу раздела, в то время как его нормальная составляющая  $k_{0n}$  становится величиной мнимой. Это соответствует процессу затухания электромагнитной волны в среде с  $\epsilon_0$  по мере распространения ее в направлении  $OZ$ . Так как  $k_x > (\omega/c)\epsilon_0^{1/2}$ , то возможно резонансное возбуждение поверхностных плазмонов на границе раздела сред с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_0$ . Это приведет к уменьшению интенсивности отраженного света от границы раздела сред (нарушаются условия полного внутреннего отражения). Толщина зазора  $d$  между средами с  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  не должна быть большой из-за быстрого затухания электромагнитной волны, так как необходимо, чтобы среду с  $\epsilon_2$  достигала волна с достаточно большой амплитудой. Но, с другой стороны, должно быть заметное затухание для возбуждения ППВ на границе раздела сред с  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_2$ . Оптимальные условия соблюдаются при толщине зазора, сравнимой с длиной волны падающего излучения.

В схеме Кречмана для возбуждения ППВ на границе раздела сред с  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_0$  и получения резонанса необходима призма с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$ , а толщина слоя выбирается из тех же соображений, что и в схеме Отто.

Наблюдать ППВ, можно двумя способами. Первый заключается в определении интенсивности света, отраженного от границы раздела сред с  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_0$  (или  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ), в

зависимости от угла его падения. При возбуждении ППВ интенсивность отраженного света будет ослабляться, т.е. происходит изменение коэффициента отражения  $p$ -поляризованной волны. Во втором способе за счет шероховатостей на границе раздела сред с  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_0$  или неоднородностей диэлектрической проницаемости в промежуточном слое происходит рассеяние ППВ и соответственно рассеяние света при радиационном распаде. Зарегистрировать ППВ можно, снимая зависимость интенсивности рассеянного света от угла падения  $p$ -поляризованной волны.

В приведенных выше схемах процесс возникновения ППВ является резонансным, сильно зависящим от дисперсионных свойств ППВ, которые, в свою очередь, сильно зависят от свойств материала и прилегающего к поверхности слоя.

Наличие промежуточного слоя с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon > 1$  приведет к изменению дисперсионной кривой, и резонанс в случае фиксированной частоты внешнего поля будет достигаться уже при другой величине волнового вектора поверхностных плазмонов. Приведенный волновой вектор в случае резонанса равен  $S = S_0 + \Delta S$ , где  $S_0$  – невозмущенное значение приведенного волнового вектора плазмонов, при котором достигается резонанс, а  $\Delta S$  – добавка за счет наличия промежуточного слоя. Добавки к частоте и приведенному волновому вектору пропорциональны толщине переходного слоя. В экспериментах по НПВО действительная часть ответственна за сдвиг положения резонансной кривой по углу, а мнимая – за уширение резонансной кривой [90].

Обычно амплитуда резонансной кривой приводится в нормированном виде  $R_p/R_s$ , где  $R_p$  и  $R_s$  – коэффициенты отражения соответственно для  $p$ - и  $s$ -поляризованной волны, которые не зависят от угла падения света на основании призмы. Измерения, проводимые по схеме НПВО, могут дать представление о полосе поглощения промежуточного слоя, если снимать резонансные кривые при разных частотах падающего света.

В реальных экспериментах металлическая пленка всегда имеет шероховатость в несколько ангстрем, что приводит к дополнительному рассеянию света. В условиях схемы Кречмана при НПВО одновременно с резким уменьшением отраженного света (при возбуждении ППВ) будет наблюдаться увеличение интенсивности прошедшего через призму рассеянного света. Это дает возможность возбуждать ППВ со стороны среды с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ , тогда через призму в обратном направлении будет проходить свет под углами, соответствующими условию возбуждения ППВ. При этом получается как бы обращенный метод возбуждения ППВ.

Кроме того, наличие шероховатостей приводит к случаю, когда резонанс ППВ достигается при больших значениях углов, что соответствует большей величине

волнового числа  $k$  при фиксированной длине волны падающего света и уширению провалов в спектре отражения [91]. Увеличение волнового числа  $k$  эквивалентно уменьшению фазовой скорости ППВ, равной  $\omega/k$ .

Эксперимент проводили по НПВО в схеме Кречмана с применением стеклянной ( $n = 1,5163$ ) призмы, на основание которой наносили золотую пленку толщиной 48 нм. Схема эксперимента представлена на рис. 5.7.

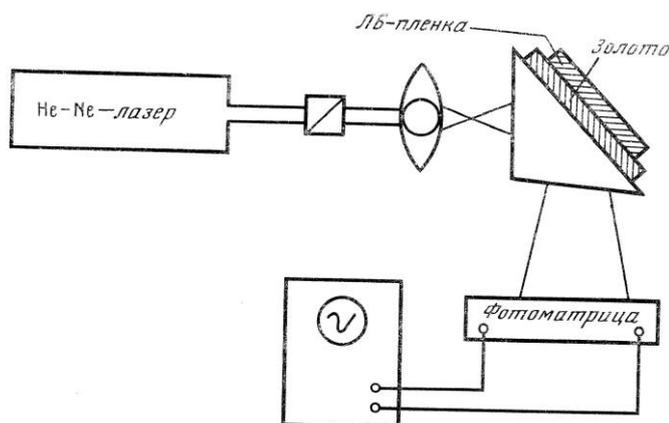


Рис. 5.7. Оптическая схема наблюдения НПВО (схема Кречмана)

Свет от He-Ne лазера мощностью излучения 60 мВт с длиной волны 630 нм через призму попадал на золотую пленку. Интенсивность отраженного света регистрировалась приемником. Угол полного внутреннего отражения составлял  $41,8^\circ$ . Резонанс наблюдался при угле  $43,12 \pm 0,05^\circ$ . Полуширина резонансной кривой составляла  $0,67 \pm 0,1^\circ$ .

После измерений параметров золотой пленки на половину ее поверхности методом ЛБ наносили монослой молекул БР, затем снова измеряли параметры ППВ. На открытой части золотой пленки резонанс по-прежнему наблюдался при угле  $43,12^\circ$ , а на покрытой монослоем БР – при угле  $46,00 \pm 0,05^\circ$ . Полуширина резонансной кривой золотой пленки с монослоем БР составляла  $0,78 \pm 0,1^\circ$ . Разность углов между наблюдаемыми резонансами была  $2,9 \pm 0,1^\circ$ . Полученные зависимости представлены на рис.5.8.

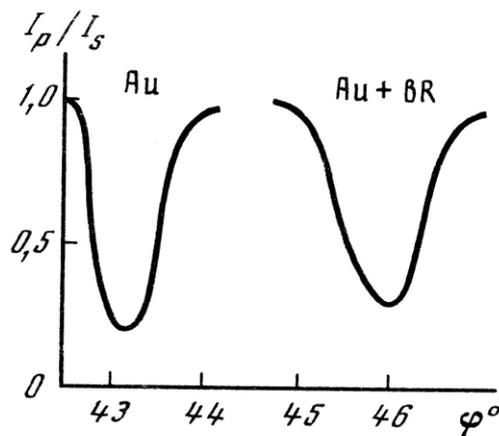


Рис. 5.8. Угловая зависимость интенсивности отраженного света  $I_p / I_s$  для золотой пленки без покрытия и золотой пленки, покрытой монослоем бактериородопсина.

### **5.6. Комбинационное рассеяние света на поверхностных плазмонах в пленках Ленгмюра-Блоджетт бактериородопсина**

Наиболее информативными методами исследования поверхности являются спектроскопические методы. Особенно перспективен метод гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). В зарубежной литературе его называют усиленным поверхностным рамановским рассеянием света. Внимание к ГКР было привлечено, когда установили аномально большое увеличение сигнала комбинационного рассеяния (КР) от монослоя молекул пиридина, адсорбированных на шероховатой поверхности серебра [92].

Имеется ряд работ, показывающих эффективное увеличение сечения нелинейных процессов при участии ППВ, в том числе ГКР. Металлическая поверхность всегда имеет шероховатости, и ее можно представить в виде набора, дифракционных решеток. Падающий свет выбирает из всего набора только ту решетку, которая соответствует условиям возбуждения ППВ. Эффективность такого возбуждения будет зависеть от того, насколько велика «амплитуда штрихов» этой решетки.

Если наблюдать КР в схеме Кречмана, то при падении света под резонансным для возбуждения ППВ углом можно эффективно увеличить сечение КР. В работе [93] по схеме Кречмана изучалась люминесценция молекул красителя на металлической пленке. Интенсивность люминесценции существенно возросла по сравнению со случаем, когда возбуждение осуществлялось не через призму, а с внешней стороны.

В описываемом ниже эксперименте была использована схема, аналогичная [94], только вместо электролита применяли золотую пленку с нанесенным на нее ЛБ слоем молекул БР. Возбуждение ППВ осуществлялось излучением He-Ne лазера мощностью 50 мВт. Угол падения света на золотую пленку соответствовал резонансному возбуждению ППВ. Из-за наличия неоднородностей (шероховатостей) на поверхности золотой пленки на призме происходит рассеяние света. Свет фокусируется линзой на входную щель монохроматора и проходит далее на фотоумножитель. Наличие металлической пленки приводит к увеличению сечения КР молекул БР. Полученные спектры регистрировались самописцем (рис. 5.9, а).

На рис. 5.9, б представлен спектр КР суспензии молекул БР, взятый из работы [95]. Для сравнения на рис. 5.9, в дан спектр ГКР пурпурных мембран, адсорбированных на серебряном гидрозоле [96].

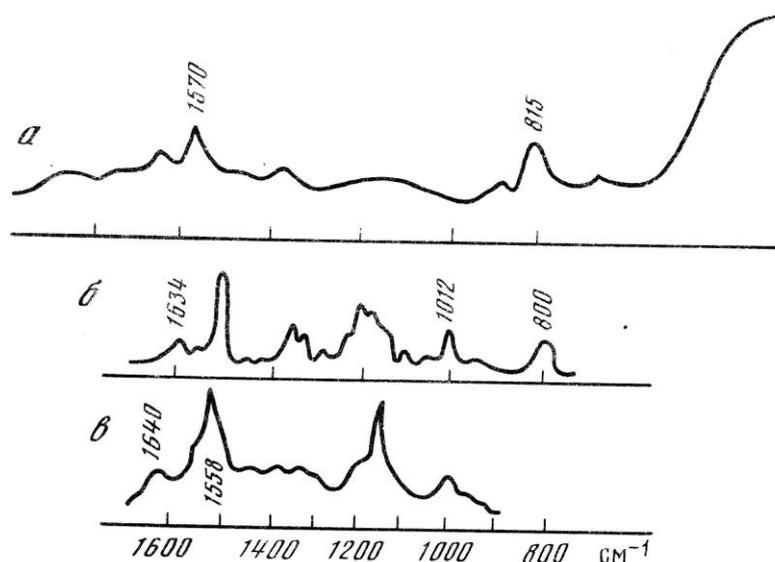


Рис. 5.9. Спектры ГКР: монослоя бактериородопсина с возбуждением ППВ (а), КР-суспензии бактериородопсина (б) и ГКР пурпурных мембран, адсорбированных на серебряном гидрозоле (в).

В работе [96] проведены детальные исследования спектров ГКР и показано, что  $\pi$ -электронная система ретиналя сближена с наружной стороной пурпурной мембраны. Поэтому когда молекулы БР расположены внешней стороной к металлу, должны влиять короткодействующие молекулярные силы. В этом случае спектр КР отличается от спектра, полученного, когда БР повернут к металлу внутренней, цитоплазматической стороной. К сожалению, использованный в [96] способ возбуждения не был достаточно эффективным. Поэтому не было получено большого увеличения сечения КР за счет электромагнитного поля, и измеренные спектры оказались близки к спектрам работы [95], отличаясь друг от друга, количеством линий и их сдвигом в сторону больших волновых чисел.

В нашем случае, благодаря эффективному возбуждению ППВ, происходит более сильное увеличение сечения КР различных переходов, отвечающих за КР света. Поэтому слабые линии увеличивают свою интенсивность, создавая довольно сильный фон, который искажает полученный спектр.

В работе [97] сообщалось о прямых измерениях влияния ППВ на увеличение сечения КР. В этих экспериментах пленка серебра толщиной 50 нм напылялась на полуцилиндр, что позволяло реализовать прямое возбуждение ППВ по схеме Кречмана. Металлическая пленка служила границей раздела полуцилиндр–электролит. Были получены два спектра ГКР: один путем прямого освещения металлической поверхности, а другой в схеме НПВО. Интенсивность линий во втором случае была приблизительно в 5 раз выше, чем в

случае прямого освещения металлической пленки. Кроме того, геометрия опыта влияет на вид спектра. Одинаковые линии имеют разную интенсивность.

Подводя итог, можно сделать следующий вывод. Чтобы использовать спектры ГКР по схеме метода НПВО для идентификации молекул на металлической пленке, нельзя пользоваться спектрами КР объемных образцов или спектрами ГКР веществ, полученных методом прямого освещения металлических поверхностей. Необходимо проводить предварительные измерения спектров ГКР по схеме метода НПВО тех веществ, которые в дальнейшем необходимо идентифицировать.

## 6. СВЕТ В МЫЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ

В физике известно такое явление как поверхностные волны, например, поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) [98]. Поле таких волн прижато к поверхности и локализуется в основном в слое, размеры которого с каждой стороны от границы, как правило, порядка длины волны.

Условия существования ПЭВ в случае контакта изотропных сред состоят, прежде всего, в том, что диэлектрические проницаемости пограничных сред должны иметь противоположные знаки, т.е. одна из них должна быть отрицательной. Энергия ПЭВ складывается из электромагнитной части и составляющей, связанной с резонансными свойствами среды. Это могут быть механические колебания решетки, электронов в металлах, экситонов в полупроводниках, магнонов.

ПЭВ – это нерадиационные волны, их нельзя возбудить непосредственно с помощью световых волн, распространяющихся в одной из двух сред. Фазовая скорость ПЭВ меньше, чем фазовая скорость света в среде. ПЭВ имеют смешанный электромагнитно-механический характер, связанный с резонансными свойствами граничных поверхностей.

Для возбуждения ПЭВ (или, как говорят, поляритонов) используют микроволновое и видимое излучение. При распространении вдоль поверхности интенсивность поля поляритонов по мере движения затухает. Длина пробега поляритонов вдоль поверхности уменьшается квадратично с длиной волны накачки, поэтому в видимой области спектра она обычно не превышает 10 мкм. В жидкостях из-за большого затухания и в газах из-за малой концентрации частиц поляритонное излучение не наблюдается.

Группа Ю.Ю. Стойлова (ФИАН) обнаружила, что в обычных мыльных пленках толщиной от 10 нм до 10 мкм имеет место следующее [99]:

1. Возбуждаемое поляритонное излучение видимого диапазона распространяется по поверхности на десятки сантиметров (вместо 10 мкм, как это следует из теории).
2. Бегущие поляритоны самосжимаются, при этом они распространяются по поверхности в виде тонких субмикронных каналов (усов).
3. Опытная проверка предположения о самофокусировке поляритонного излучения не подтвердилась.

На рис. 6.1 показано, как выглядит поверхностное поляритонное излучение в мыльной пленке толщиной 50 нм.

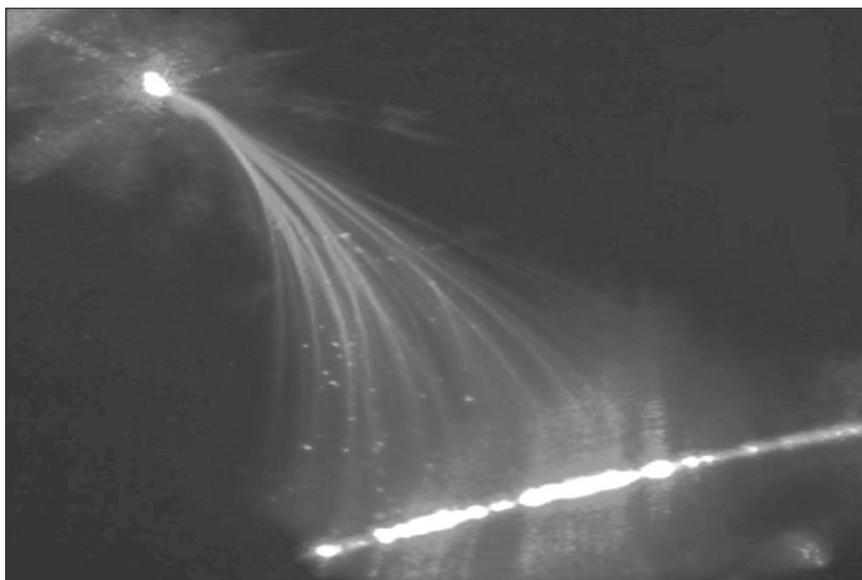


Рис. 6.1. Вид треков (усов) поверхностного поляритонного излучения в мыльной пленке толщиной 50 нм при фокусировке на край пленки излучения непрерывного He-Ne лазера.

Излучение непрерывного He-Ne лазера красного цвета ( $\lambda = 632,8$  нм) фокусируется в торец мыльной пленки и, становясь как бы жидкостью с поверхностным натяжением, разбивается на отдельные струи в виде узких каналов. Пленка может быть плоской или изогнутой. В более тонкой пленке поляритонное излучение выглядит как длинный трек с разветвлением при общей длине до 10 см.

Структура мыльной пленки схематически показана на рис. 6.2.

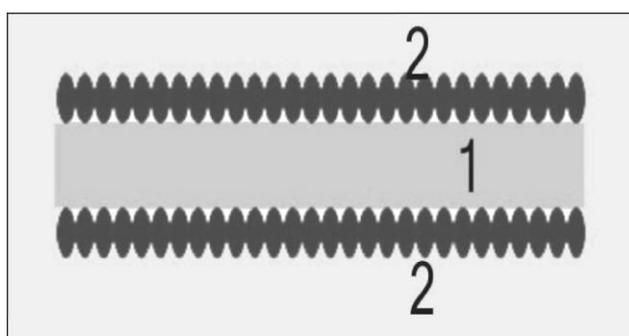


Рис. 6.2. Молекулярно-слоистая структура мыльной пленки:

1 – прослойка раствора, 2 – мономолекулярный слой мыла на поверхностях пленки.

Мыльные пленки имеют молекулярно-слоистую структуру, внутренний слой толщиной меньше 10 мкм всегда однородный, а на поверхности с обеих сторон имеется сплошной слой толщиной всего в одну молекулу из пространственно ориентированных перпендикулярно к пленке молекул солей жирных кислот (рис. 6.3), плотно упакованных в двумерный кристаллический ЛБ слой.

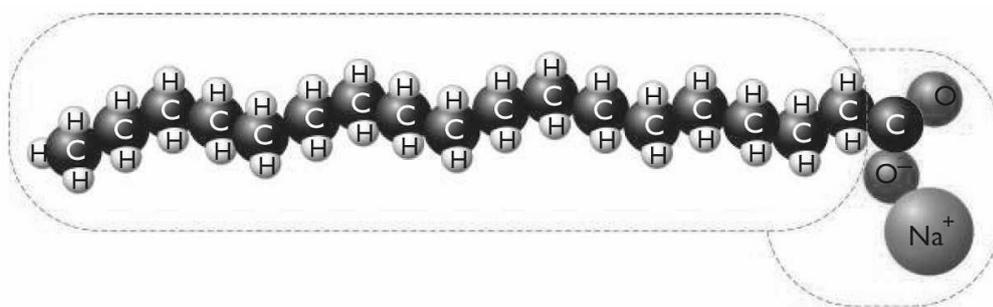


Рис. 6.3. Молекула мыла.

Размер такого «сэндвича» зависит от толщины среднего слоя и может меняться на три порядка от 10 мкм до 10 нм. Структура покрывающего поверхностного слоя практически всегда одинакова по размеру, но может иметь разный химический состав используемых молекул.

Толщина «свежей» пленки обычно не превышает 10 мкм. По мере стекания раствора толщина пленки уменьшается на несколько порядков. В отраженном свете на ней становятся видны интерференционные полосы, по виду и количеству которых можно определять толщину пленки. Когда толщина пленки становится меньше примерно 0,1 длины волны видимого света, она для внешнего наблюдателя становится сначала бесцветно серой, а затем черной, т.е. почти перестает отражать падающий на нее свет. Толщина продолжающей стекать черной пленки уменьшается еще на порядок, пока, наконец, два слоя молекул мыла почти сходятся и образуют так называемую истинную черную (ньютоновскую) пленку, состоящую только из двух кристаллических слоев покрывающих молекул общей толщиной около 5 нм, т.е. в 100 раз меньшей длины волны видимого света.

Когда пленка становится совсем тонкой, она рвется. В зависимости от состава раствора, его вязкости и окружающей атмосферы до разрыва пленки проходит от нескольких минут до нескольких недель и месяцев.

Лазерный луч фокусируется сферической линзой с фокусным расстоянием 3–10 см на торец пленки. При оптимальной настройке в пленку проходит около 1% лазерного излучения. Неожиданность состоит в том, что в пленке даже самого прозрачного раствора мыла это излучение хорошо видно, оно оставляет в ней отчетливый видимый яркий след.

Еще большее удивление вызывает странный вид этого излучения в пленке. При любом цвете лазера от точки фокуса излучение в пленке выглядит не однородным расходящимся пучком, как в воздухе, а разбивается на множество тонких (субмикронных) треков (усов) (см. рис.6.1), которые не расширяются, но без заметного уменьшения свой

яркости проходят в пленке путь иногда в десятки сантиметров. Эти усы в свежих пленках постоянно (десятки раз в секунду) меняют свое направление, и по виду напоминает изломанные каналы «живой» молнии (рис.6.4).

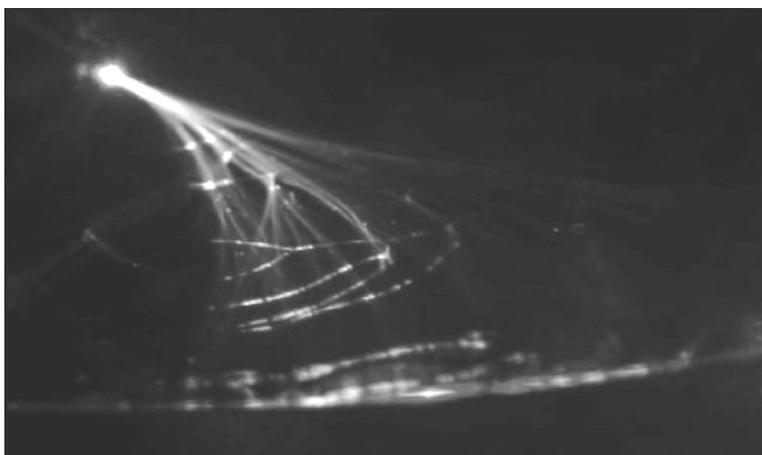


Рис. 6.4. Вид усов поверхностного поляритонного излучения в горизонтальной мыльной пленке длиной 2,5 см и толщиной около 50 нм при фокусировке на край пленки излучения непрерывного Cd лазера синего цвета ( $\lambda = 441,6$  нм) мощностью 5 мВт.

Метание усов происходит без каких-либо видимых физических причин. Во всех пленках картина усов примерно одинакова, и по мере старения пленок эти движения усов замедляются, они становятся менее ветвистыми и более прямыми.

При выходе излучения из противоположного края пленки в воздух или в раствор тонкие усы преобразуются и становятся расходящимися, как и положено объемным лучам. На экране они интерферируют и дают узкие полосы.

В пленках с поглотителем лазерного света (красителем) поляритонное излучение возбуждается в виде усов, и по мере старения и уменьшения толщины пленки оно распространяется в них на расстояния в 5–10 раз большие, чем в объеме того же раствора.

Были поставлены опыты для оценки показателя преломления треков излучения в пленке. Оказалось, что в зависимости от толщины пленки показатель преломления составляет 1,01–1,28 и существенно отличается от показателя преломления жидкости (1,33–1,51). Это показывает, что излучение в узком треке имеет характер ПЭВ (поверхностных поляритонов), распространяющихся как по пленке, так и в воздухе.

Расстояние между расходящимися треками может в десятки и сотни раз превышать видимую ширину самих треков, что позволяет рассматривать каждый отдельный трек как самостоятельный оптический объект.

Была обнаружена еще одна странная (ранее не отмечавшаяся в оптике) особенность. Некоторые треки по всей своей длине состоят из четко чередующихся ярких и темных

штрихов-пунктиров с длиной в разных опытах от 0,5 до 2 мм. Получалось так, как будто свет в треке распространяется по пленке прерывисто, и на расстояниях в тысячи длин волн регулярно покидает пленку, а затем снова возвращается в нее (рис. 6.5).

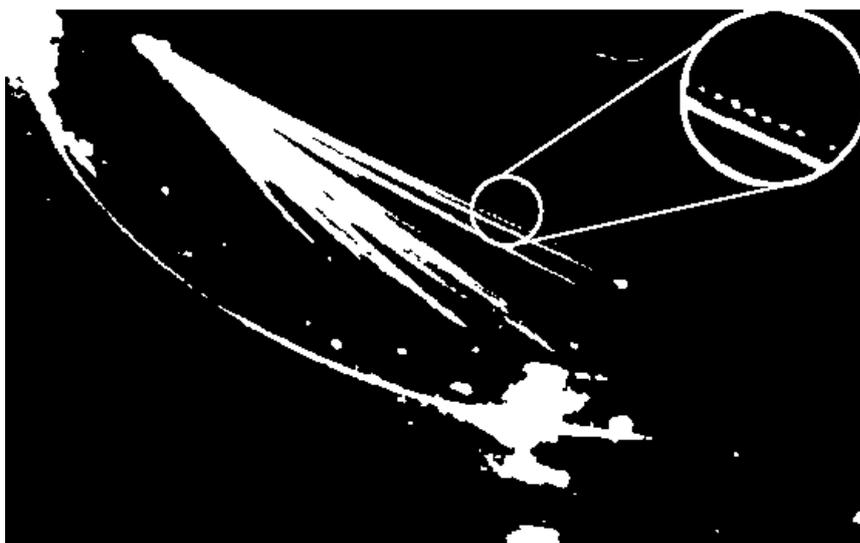


Рис. 6.5. Прерывистые треки поляритонного излучения в мыльной пленке.

Для исследования прерывистых треков использовали микроскоп, имеющий примерно стократное увеличение. Следует отметить, что усы на вогнутой пленке при выдержке фотоаппарата до несколько секунд иногда перемещаются из-за дрожания пленки, и тогда происходит некоторое замывание и расширение изображения треков. Под микроскопом в ряде соседних треков, вышедших из одной фокальной зоны, отчетливо видны пунктиры (вставка на рис. 6.5). Треки, идущие из одной фокальной точки под разными углами, отличаются длиной пунктиров в 1,5–5 раз. Чем мельче пунктиры, тем меньше угол отклонения от направления лазерного луча, и тем подвижнее ус. Иногда видно (рис. 6.6), что в области фокусировки эти треки могут зарождаться в разных точках.

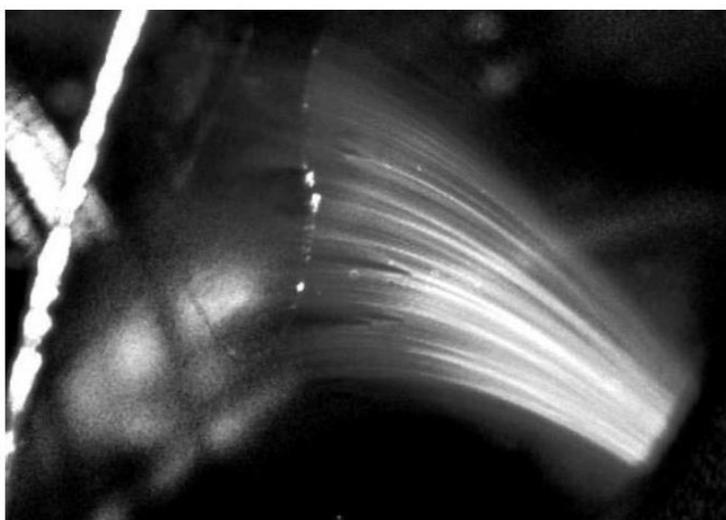


Рис 6.6. Зарождение треков в разных точках области фокусировки лазерного луча.

Поперечник каждого трека составляет около 20–30 мкм. Наблюдается четкое угловое разбиение и пространственное квантование лазерных треков. Время формирования треков, менее 10 нс. С точностью до 0,001 нм длина волны света в усах совпадает с длиной волны возбуждающего лазера.

Поскольку мечущиеся усы видны в пленках, толщины которых меньше 0,1 длины волны, то можно предположить, что и вызывающие отклонения усов неоднородности не превышают по размерам толщину пленки. Таким образом, усы дают субмикронное разрешение неоднородностей в пленке.

Интересно отметить, что прожилки в треках вблизи крупной соринки заметно изменяют направление, демонстрируя все особенности обычной лучевой оптики, но с аномально малой расходимостью пучка. Так, прожилка шириной 5 мкм из-за дифракции должна обладать расходимостью  $\lambda/D$  в десятки градусов, т.е. свет в таком канале, прошедший расстояние 1 мм, должен разойтись на десятую долю своей длины, т.е. на 100 мкм, но этого не наблюдается.

Направление наиболее эффективной для возбуждения усов поляризации подсказывает возможный механизм образования усов. В тонкой пленке лазерное излучение вызывает поляризацию длинных молекул мыла в обоих поверхностных слоях, и эти молекулы начинают интенсивно взаимодействовать друг с другом. В толстой пленке слои отстоят далеко друг от друга и эффект их взаимного влияния слаб. Толстая пленка дает более широкие каналы (усы), в тонких пленках усы крайне тонкие (субмикронные).

В появлении поляритонов на пленке нет явной зависимости от мощности лазера, нет взаимодействия поляритонов между собой, и поэтому всё происходит как в линейном режиме взаимодействия света и среды. С другой стороны, наличие тонких усов и волокон показывает, что в пленке идет эффективное преобразование лазерного фронта, а это уже явно нелинейный процесс. Наличие тонких усов указывает на то, что здесь имеется какое-то резонансное усиление и лавинообразное нарастание механизма их образования (как каналов ионизации в молнии). Электродинамика процесса требует дальнейшего рассмотрения, так как здесь приходится иметь дело с нелинейной поляритонной средой.

Итак, опыты по наблюдению узких треков, углов преломления и отражения усов от границ, их прижатость к поверхности свободной пленки, опыты с поляризацией показывают, что излучение в усах связано с пленкой, и что это излучение действительно является ППВ. Здесь мы имеем дело с самоорганизующимися поверхностными лучами,

которые прижаты к пленке, направляются пленкой (толщина которой в десятки раз меньше длины волны) как антенной, и распространяются в ней и в прилегающем воздухе.

Следует отметить, что до работ Ю.Ю. Стойлова [99], расщепление поверхностных поляритонов на узкие усы не наблюдалось ни в каких других средах, и вызвано особенностями структуры мыльных пленок и их нелинейными свойствами. Ю.Ю. Стойлов предложил в дальнейшем исследовать это явление в других жидких (типа биолипидных) и не жидких пленках и, возможно, на их основе создавать прочные полимерные пленки с теми же поверхностными слоями и свойствами, как у мыльной пленки. Например, можно сделать специальную жесткую пленку толщиной  $0,1$  длины волны с полярными молекулами на ее поверхностях с заранее приготовленными на ней полосками-усами, концентрирующими свет, аналогичных узким каналам, проделываемым светом в мыльной пленке. Если осветить такую пленку с одной стороны, то свет пойдет по этим полосковым волноводам, как по прямым предельно тонким каналам.

При больших мощностях лазерный луч может влиять на динамику изменения показателя преломления  $n$  пленки (например, своим световым давлением или нагревом). Возможность управления величиной  $n$  внешним полем (электрическим, магнитным, звуковым, температурным) открывает перспективы создания простых пленочно-оптических устройств, переключателей, ответвителей и т.д. Изучение поляритонного излучения в биомембранах также представляет большой интерес, поскольку все живое состоит из таких мембран.

Из сказанного следует, что тонкая мыльная пленка служит преобразователем направления и вида падающего на нее лазерного пучка в усы. Примем как факт, что свету удобнее идти между парой слоев поляризуемых молекул в виде тонких усов.

Было обнаружено, что высокая концентрация молекул красителя в пленках, в которых наблюдается образование поляритонного излучения, позволяет одновременно использовать их как активную лазерную среду и при интенсивном возбуждении получать в них перестраиваемую лазерную генерацию на молекулах красителей (как и в лазерах на растворах красителей) в диапазоне 630–640 нм. Представляет интерес исследовать взаимодействие такой среды с поверхностным поляритонным излучением.

Резюмируя сказанное, перечислим главные результаты, полученные при исследовании треков в мыльных пленках.

1. Усы наблюдаются в сухих и жидких свободных мыльных пленках толщиной менее 10 мкм с любым лазерным излучением.

2. Усы узкие, их расходимость меньше дифракционной, они имеют острые концы, мечутся по жидкой пленке, имеют ответвления и разбиваются на новые треки, в тонких пленках могут иметь длины пробега в десятки сантиметров.

3. Усы рождаются и выходят из одной точки по несколько штук (иногда более 20) и существуют как отдельные объекты.

4. Показатель преломления для усов в пленке меньше, чем раствора и для разных усов на одной пленке может быть разным.

5. Усы пересекаются под любым углом без видимого взаимодействия друг с другом.

6. При выходе из пленки в воздух или в раствор усы демонстрируют нормальную расходимость.

7. В пленке усы меняют направление у крупных пылинок, не замечают влияние мелких пылинок, пересекающих их потоков, узкий вид усов практически не зависит от мощности лазера, длины волны, вида мыла, температуры и толщины пленки.

8. Длина волны света из усов с точностью до 0,001 нм совпадает с излучением возбуждающего лазера.

9. Усы легко (без задержки) перемещаются по пленке вместе с лазерным лучом, меняются с его направлением, и время их образования не превышает 10 нс.

При обсуждении причин наблюдаемого поведения усов выдвигалось много разных механизмов и гипотез их образования: самофокусировка луча, образование «шубы» около уса из гиперзвука, переориентировка молекул, перестройка пленки по толщине и образование оптических пространственных солитонов, визуализация треков космических частиц, неоднородные длинные нити в пленке, звуковая рябь и ряд других. Однако все эти механизмы не дают полной картины свойств и поведения усов.

Самофокусировка выглядит не убедительной, поскольку вид усов не зависит от интенсивности лазерного излучения. Образование гиперзвуковой оболочки вокруг уса не подходит из-за быстрого затухания гиперзвука на оптических частотах. Перестройка молекул или самой пленки в усах должна была бы приводить к сложению усов при их пересечении, а его нет. Образование солитонов требует больших нелинейностей, которые не проявляются. В пленке нет длинных неоднородных волноводных нитей, по которым свет мог бы распространяться.

Ю.Ю. Стойлов высказал некоторые догадки о возможном механизме образования усов. Оптические свойства пленок зависят от их толщины. Особенно сильно реагирует на освещение переход от черной пленки к более толстой прозрачной пленке, к ребру или капле. Освещенный участок перехода активно переизлучает свет в пленку. Можно предположить, что усы, как и вся поверхность пленки, ведут себя подобно антенне,

параметрическому генератору, которые под действием света меняют свои параметры и самонастраиваются под резонанс со световым полем, а чувствительность и добротность этих резонаторов такова, что они легко откликаются на самую слабую накачку. Участки, которым раньше других удается настроиться на резонанс и сосредоточить в себе световое поле, и составляют трек уса. Около образовавшегося трека световое поле меняется так, что у соседних с ним участков пленки образование такого же резонанса замедляется. Это обеспечивает локально-лавинный характер образования уса и его наноскопическую узость.

Возможно, эти молекулярные нанорезонаторы возникают при сближении молекул слоев и действуют, как «короткое замыкание» (соседние молекулы уже не сближаются) (рис. 6.7).

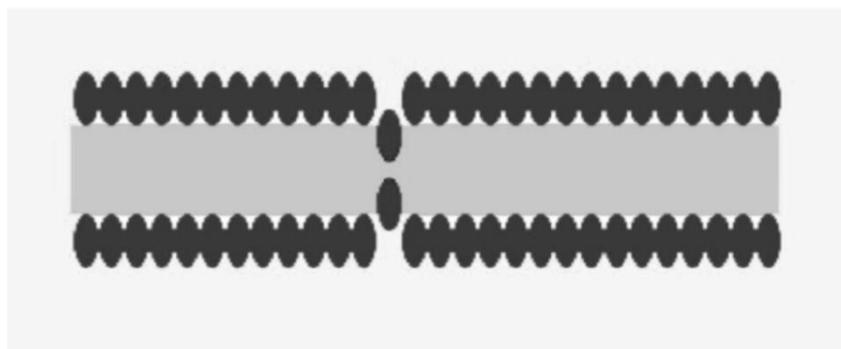


Рис. 6.7. Предполагаемый механизм образования усов на пленке мыла под действием лазерного излучения.

Рождаются усы с лавинным нарастанием и исчезают после выключения света. Видимо, каждая из сблизившихся молекул мыла, находясь в соседстве с похожим наноострием от противоположной пленки, начинает в сотни и тысячи раз интенсивнее поглощать и излучать свет. Для частиц с резонансными переходами это возможно. У молекул мыла нет резонансного поглощения света в видимом диапазоне, но, похоже, что их сближение резко усиливает их взаимодействие со светом. И чем ближе они подходят друг к другу, тем интенсивнее взаимодействуют, тем интенсивнее стягивают на себя свет. Это и есть та возможная нелинейность, которая приводит к образованию тонкого уса.

Свет в образовавшемся в пленке усе приобретает свойство поверхностного натяжения, и имеет такую сильную связь с наружным полем, что поле от него не может отойти (пинч-эффект). Поскольку результат схлопывания всегда один и тот же (узкая область черной пленки) и достигается при любой мощности, то это объясняет отмеченную независимость эффекта усов от мощности лазера и некоторое видоизменение поведения усов от толщины пленки. При этом роль жидкости между поверхностными слоями – дать возможность слоям слипнуться до черноты.

После большого перебора и анализа возможных причин, был найден механизм, который, как мы полагаем, способен объяснить все наблюдаемые особенности усов. Механизм этот простой – интерференция света лазера с переизлученным пленкой светом. Надо только дополнительно учесть уже отмечавшуюся ранее особенность пленок – каждый участок пленки с ограничивающими его монослоями ориентированных полярных молекул мыла при попадании на него под скользящим углом света лазера сам становится вторичным источником, вибратором, который переизлучает во все стороны такую же поверхностную световую волну. Расположенные на одной линии возбужденные участки уса действуют в совокупности, как хорошо известная [100], направленная СВЧ линейная антенна бегущей ПЭВ. В такой антенне возбуждение распространяется вдоль излучающей системы вибраторов последовательно от одного конца к другому, поэтому их называют антеннами последовательного питания (рис. 6.8).

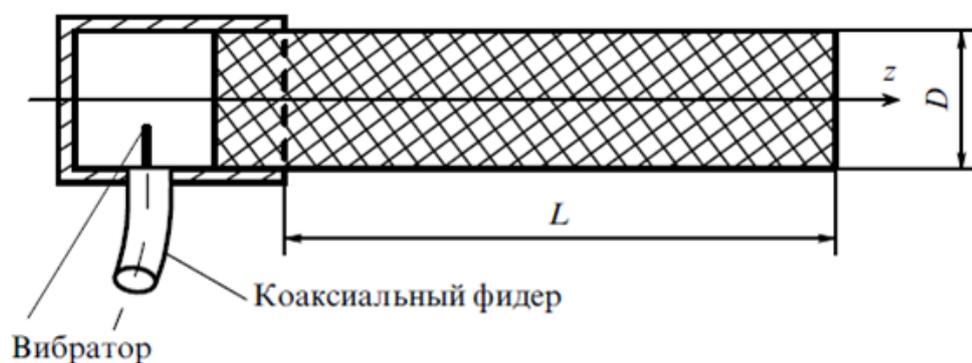


Рис. 6.8. Схема направленной СВЧ антенны бегущей волны с осевым излучением.

Антенны осевого излучения можно представить как непрерывную систему поперечных излучателей (рис. 6.9).

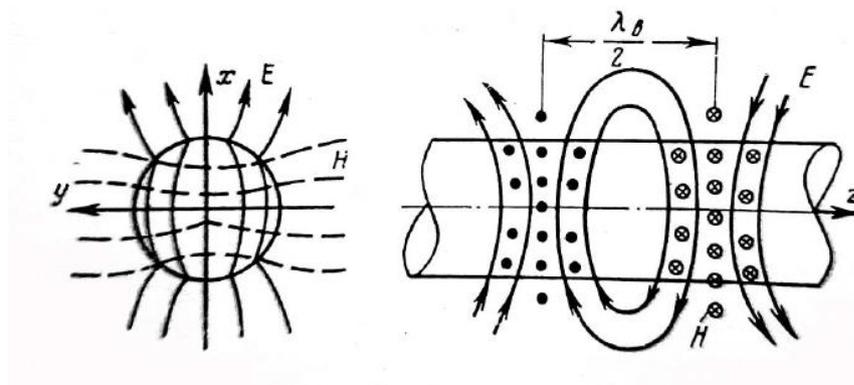


Рис. 6.9. Вид поперечных токов в антенне осевого излучения.

Усы – это питаемая лазером линейная система ориентированных перпендикулярно к пленке вибраторов, и излучающих в фазе по направлению оси уса. Как линейная направленная антенна с последовательным питанием, ус, в зависимости от фазировки,

имеет расходимость (ширину главного лепестка (в градусах) по половинной мощности), равную [100]:

$$\Delta\theta = (107 - 61)^\circ (\lambda/L)^{1/2}.$$

При характерной длине уса несколько сантиметров  $\Delta\theta = 10^{-2} - 10^{-3}$  радиан.

Направленность увеличивается с длиной, чем и объясняется острота кончиков усов. Как и в антеннах, в пленках излучение связано со средой поверхностной волной. Понятно, что работа усов-антенн не зависит от сорта мыла, толщины пленки (пока по ней бежит ПЭВ), от температуры и мощности накачки. Усы зарождаются и самоорганизуются на неоднородностях прямо от точки фокуса разными типами колебаний, растут почти со скоростью света и могут свободно пересекаться, поскольку питаются независимо своими линейными источниками. Как и в СВЧ диапазоне, если стержень антенны достаточно тонок относительно длины волны ( $D/\lambda \ll 1$ ), большая часть мощности переносится волной в окружающем стержень пространстве, фазовая скорость при этом определяется в основном внешней средой и близка к скорости света, что мы и наблюдаем по уменьшению показателя преломления вплоть до единицы для треков в пленках нанометровой толщины (рис. 6.10).

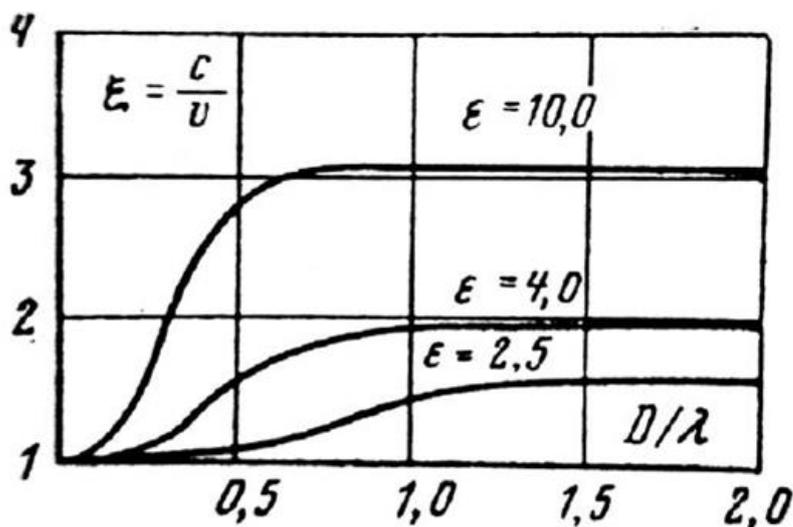


Рис. 6.10. Коэффициент замедления волны  $HE_{11}$  излучения в СВЧ антенне бегущей волны при разных отношениях  $D/\lambda$ .

Наиболее эффективная толщина таких СВЧ антенн составляет обычно  $0,5 - 0,3 \lambda$ . Для света это  $300 - 150$  нм, что хорошо согласуется с обычными толщинами наших пленок. Возбуждаемые в фокальной области разные световые типы колебаний (моды, видимые нами сверху как треки с разной длиной пунктиров) имеют с пленкой разную связь (разные показатели преломления) и поэтому при почти касательном падении на границу они идут

отдельными усами под разными углами. Количество рождаемых в пленке усов ограничивается количеством типов колебаний ПЭВ, возбуждаемых в пленке.

Пороговое значение отношения толщины пленки  $d$  к длине волны света  $\lambda$  для ТЕ- и ТМ-мод с индексом  $m$  для симметричного волновода дается соотношением [101]:

$$d/\lambda = (m/2)(n_2^2 - n_1^2)^{-1/2},$$

где  $n_1$  – показатель преломления окружающей пленку среды (воздух),  $n_2$  – показатель преломления пленки (1,3–1,5).

Так, при толщине пленки в 2 – 2,5 мкм в ней могут возбуждаться моды с индексом до  $m = 7$ . Основная мода с  $m = 0$  может распространяться вдоль пленки при любой сколь угодно малой ее толщине. Связанная со средой основная мода всегда имеет больший показатель преломления, обычно ее эффективный показатель приближается к  $n_2$ . У мод высшего порядка показатель преломления ближе к  $n_1$ , что мы и наблюдаем при одновременном выходе из зоны фокуса нескольких усов. Поскольку все моды между собой ортогональны, это объясняет отсутствие взаимодействия усов.

На крупных оптических неоднородностях трек вместе с излучением загибается, а при заметном расширении он разбивается на пылинках, присутствующих в пленке, на ряд новых усов-антенн меньшей ширины. Особенно много ответвлений на выпуклой пленке, где в толстую часть пленки на краю заходит много мод, а к более тонкому центру они дойти не могут и ответвляются. В пленку от точки фокуса сначала отходит один прямой трек, состоящий из множества идущих по одному каналу поверхностных мод, которые на перепадах толщины и неоднородностях расходятся, давая ответвления от прямого трека. При этом в прямом треке иногда на короткое время остается одна мода с четкими длинными пунктирами. Чем толще пленка, тем больше мод в треке, тем на большее число ветвей он может разбиться.

Понятно, что в тонкой пленке идущее вдоль поверхности излучение меньше связано со средой, поэтому свет по каналам идет по пленке в десять раз дальше, чем в объеме исходного раствора.

Таким образом, в пленках (как распределенных резонаторах) мы наблюдаем линейные волновые и интерференционные эффекты, проявляющиеся в концентрации световой энергии в тонких усах в результате дипольного переизлучения света возбуждаемыми ориентированными молекулами. При малой интенсивности излучения лазера (5 мВт) удавалось получать усы в пленке даже без его фокусировки, когда луч лазера прямо попадал на ребро пленки. СВЧ антенны работают в узкой полосе частот, измеряемой единицами процентов, для пленок же интервал рабочих частот определяется окном прозрачности и, по крайней мере, больше всего оптического диапазона.

Длины осевых СВЧ и оптических антенн из-за требований жесткой синхронизации и фазировки излучающих участков антенны обычно не превышают  $10 \lambda$  [102], усы же могут быть длиной  $(10^4 - 10^6) \lambda$ . Такие размеры усов-антенн показывают, что в мыльных пленках реализуются уникальные условия для полной синхронизации всех излучающих участков трека большой длины, что возможно только при равенстве фазовых скоростей идущих в одной среде потоков возбуждения и излучения. В таких условиях высокая когерентность накачки позволяет получать в тонких пленках линейные синфазно работающие в осевом направлении усы-антенны практически любой длины.

Оптические искажения в пленке, меняющие направление светового потока, меняют и направление трека, поэтому вполне реально их применение в качестве чувствительных датчиков, а использование электрооптических сред и обычных оптических устройств с внешним управлением (или преобразованием мод) открывает возможность быстрого адресного переключения направления узких усов и создания управляемых невзаимодействующих волноводов. Предстоит разработать теорию поведения световых усов-антенн в тонких мыльных пленках, определить другие наиболее эффективные среды, условия их возбуждения и вывода излучения из таких устройств и приборов. Тонкие пленки могут быть и усиливающими лазерными средами [103], связи с чем представляет интерес оценка параметров излучения длинного линейного уса-лазера шириной только в одну молекулу и лазерного замкнутого кольца из такой линии. Антенно-трековое формирование узких пучков представляет интерес и для других колебательных явлений в различных разделах физики.

Отличие поведения лазерного света в мыльных пленках от обычных мод в тонких однородных диэлектрических слоях и образование в них узких треков обусловлено волноводными и поляризационными свойствами плотно упакованных ориентированных взаимодействующих монослоев полярных молекул мыла на поверхностях, разделенных небольшим слоем раствора с меньшим показателем преломления. Это позволяет выделить наблюдаемое явление усов-антенн в особый класс поверхностных поляритонов.

Рассмотренный механизм образования усов на базе известных свойств света в тонких пленках и СВЧ антеннах дает простые и понятные ответы на поставленные вопросы, определяет перспективы и направления дальнейших практических и теоретических исследований от разнообразных управляемых оптических антенно-волноводных устройств с селективным возбуждением мод до оптических компьютеров.

## PERSONALIA

**Блинов Лев Михайлович** – профессор, доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией жидких кристаллов Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН.

**Винер Норберт** (Norbert Wiener, 1894–1964) – американский учёный, выдающийся математик и философ, основоположник кибернетики и теории искусственного интеллекта. В 4 года Норберт был допущен к родительской библиотеке, а в 7 лет написал свой первый научный трактат по дарвинизму. В 11 лет от роду он поступил в престижный Тафт-колледж, который окончил с отличием через три года, получив степень бакалавра искусств. В 18 лет Норберт Винер уже числился доктором наук по специальности «Математическая логика» в Корнельском и Гарвардском университетах. В 19-летнем возрасте доктор Винер был приглашён на кафедру математики Массачусетского технологического института. С 1919 года Винер становится преподавателем кафедры математики Массачусетского технологического института. В 20–30 годах он вновь посещает Европу. Среди его знакомых – Н. Бор, М. Борн, Ж. Адамар и другие известные учёные. В теории радиационного равновесия звёзд появляется уравнение Винера-Хопфа.

Перед второй мировой войной Винер стал профессором Гарвардского, Корнельского, Колумбийского, Брауновского и Геттингенского университетов, получил в собственное безраздельное владение кафедру в Массачусетском институте, написал сотни статей по теории вероятностей и статистике, по рядам и интегралам Фурье, по теории потенциала и теории чисел, по обобщённому гармоническому анализу. Во время второй мировой войны, на которую профессор Винер пожелал быть призванным, он работает над математическим аппаратом для систем наведения зенитного огня (детерминированные и стохастические модели по организации и управлению американскими силами ПВО).

В 1948 году увидела свет его главная книга, полное название которой выглядит следующим образом: «Кибернетика, или управление и связь в животном и машине».

За несколько месяцев до смерти Норберт Винер был удостоен «Золотой Медали Учёного», высшей награды для человека науки в Америке.

**Гиббс Джозайя Уиллард** (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903) – американский физик-теоретик, один из основоположников термодинамики и статистической механики. Окончил Йельский университет (1858). В 1863 году получил степень доктора философии в Йельском университете, а в 1871 году там же – должность профессора. Гиббс

систематизировал термодинамику и статистическую механику, завершив их теоретическое построение. Уже в первых своих статьях он развил графические методы исследования термодинамических систем, ввел трёхмерные диаграммы и получил соотношения между объёмом, энергией и энтропией вещества. В 1874–1878 годах в трактате «О равновесии гетерогенных веществ» разработал теорию термодинамических потенциалов, создал термодинамику поверхностных явлений и электрохимических процессов; обобщил принцип энтропии, применяя второе начало термодинамики к широкому кругу процессов, и вывел фундаментальные уравнения, позволяющие определять направление реакций и условия равновесия для смесей любой сложности. Его работы нашли широкое практическое применение. В 1902 были опубликованы «Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики», явившиеся завершением классической статистической физики, первоосновы которой были заложены в трудах Дж. К. Максвелла и Л. Больцмана.

Гиббс является также одним из создателей векторного исчисления в его современной форме («Элементы векторного анализа», 1881–1884). В его работах до сих пор не обнаружено ни одной ошибки, все его идеи сохранились в современной науке.

**Дрекслер Ким Эрик.** (Kim Eric Drexler, род. 25 апреля 1955, Окленд, Калифорния) – известный американский ученый, инженер, популяризатор нанотехнологий. Дрекслер учился в Массачусетском технологическом институте. Получил диплом бакалавра в междисциплинарных науках в 1977 году, а в 1979 году степень магистра аэрокосмической промышленности. В 1979 году Дрекслер ознакомился с известным докладом Ричарда Фейнмана «Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики» [104], и начал развивать идеи молекулярной нанотехнологии.

Термин «нанотехнологии» был придуман профессором токийского университета Норио Танигути в 1974 году для описания изготовления материалов с нанометровой точностью, и использовался Дрекслером в его книге «Машины создания: Грядущая эра нанотехнологии» (1986) [105], чтобы описать то, что позже стало называться молекулярной нанотехнологией. В этой книге он предложил идею создания «наноассемблера», который будет в состоянии построить копию себя и других объектов произвольной сложности, а также описал гипотетический сценарий оживления крионированных людей. Он также впервые придумал термин «серая слизь», чтобы описать то, что может произойти, если гипотетическая самовоспроизводящаяся молекулярная нанотехнология выйдет из под контроля.

В 1991 году Дрекслер получил степень доктора философии в области молекулярной нанотехнологии (первым в этой области).

**Дюгем Пьер Морис** (Pierre Maurice Marie Duhem, 1861–1916) – французский физик-теоретик, историк и философ науки, член Парижской Академии наук (1913). Родился в Париже. Окончил Нормальную школу (1884). В 1887–1893 годах работал в Лилле. С 1894 года – профессор теоретической физики университета Бордо. Важнейшие научные работы относятся к области термодинамики, гидродинамики, теории упругости, магнетизма, истории и философии естествознания. В 1886 году ввёл понятия термодинамических потенциалов (основатель метода Дж.У. Гиббс пользовался в своих работах термином «фундаментальные функции») и скорости производства энтропии (1911). Вывел уравнение, связывающее константу равновесия изотермической химической реакции с термодинамическими потенциалами. Отрицал атомистическую теорию. Преувеличивал роль науки в средние века, смягчал реакционную роль церкви и теологии в развитии средневековой науки. Был крупным историком естествознания. Автор фундаментального труда по истории науки «Системы мироздания: история космологических доктрин от Платона до Коперника».

**Зигмонди Рихард Адольф** (Richard Adolf Zsigmondy, 1865–1929) – австрийско-немецкий химик, лауреат Нобелевской премии (1925) по химии «За установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии, так как все проявления органической жизни в конечном счете связаны с коллоидной средой протоплазмы».

**Оствальд Вильгельм Фридрих** (Wilhelm Friedrich Ostwald, 1853–1932) – балтийский немец, физико-химик и философ-идеалист. Окончил в 1875 году Дерптский (Тартуский) университет. Профессор Рижского политехнического училища (1882–1887), Лейпцигского университета (1887–1906). Член-корреспондент Петербургской АН (1895). Основные научные работы Оствальда посвящены развитию теории электролитической диссоциации. Обнаружил связь электропроводности растворов кислот со степенью их электролитической диссоциации (1884). Дал способ определения основности кислот по электропроводности их растворов (1887–1888). Установил «закон разбавления Оствальда» (1888). Впервые описал явление «оствальдовского созревания». Предложил рассматривать реакции аналитической химии как взаимодействие между ионами (1894). Оствальд изучал

также вопросы химической кинетики и катализа; разработал основы каталитического окисления аммиака. В 1909 году Оствальд стал лауреатом Нобелевской премии по химии «За изучение природы катализа и основополагающие исследования скоростей химических реакций».

Оствальд был одним из крупнейших организаторов науки своего времени. Он основал при Лейпцигском университете первый в мире Физико-химический институт; стоял у истоков Германского электрохимического общества. В 1887 году Оствальд вместе с Я. Вант-Гоффом основал «Журнал физической химии». С 1889 года он начал издание серии «Классики точных наук» (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften) из нескольких сотен небольших книг, содержащих классические работы по математике, физике и химии. Созданная при участии Оствальда организация «Мост» (1911) ставила своей целью разворачивание международного сотрудничества в сфере библиографии и документации с целью облегчить ученым всех стран знакомство с литературой по их специальности. Оствальд – автор «энергетической» теории в натурфилософии. Он считал единственной реальностью энергию, рассматривая материю как одну из форм проявления энергии.

**Ребиндер Пётр Александрович** (1898–1972) – советский физико-химик. Родился в Петербурге. Окончил физико-математический факультет МГУ (1924). В 1922–1935 годах работал в Институте физики и биофизики АН СССР, одновременно в 1923–1941 годах в Московском педагогическом институте им. К. Либкнехта. С 1935 года заведующий отделом дисперсных систем Коллоидо-электрохимического института (с 1945 года институт физической химии) АН СССР, одновременно заведующий кафедрой коллоидной химии МГУ (с 1942 года). Академик АН СССР (1946; член-корреспондент 1933). Председатель Научного совета АН СССР по проблемам физико-химической механики и коллоидной химии (с 1958 года) и Национального комитета СССР при Международном комитете по поверхностно-активным веществам (с 1967 года). Главный редактор «Коллоидного журнала» (с 1968 года).

Основные труды посвящены физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Открыл (1928) явление адсорбционного понижения прочности твёрдых тел (эффект Ребиндера). Разработал (1930–1940) пути облегчения обработки очень твёрдых и труднообрабатываемых металлов. Обнаружил электрокапиллярный эффект пластифицирования металлических монокристаллов в процессе ползучести при поляризации их поверхности в растворах электролитов. Исследовал особенности водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), влияние адсорбционных слоёв на

свойства дисперсных систем. Выявил (1935–1940) основные закономерности образования и стабилизации пен и эмульсий, а также процесса обращения фаз в эмульсиях. Показал, что моющее действие включает в себя сложный комплекс коллоидно-химических процессов. Изучал образование и строение мицелл ПАВ, развил представления о термодинамически устойчивой мицелле мыла с лиофобным внутренним ядром в лиофильной среде. Выбрал и обосновал оптимальные параметры для характеристики реологических свойств дисперсных систем и предложил методы их определения. Выяснил механизм гидратационного твердения минеральных вяжущих материалов. Открыл (1956) явление адсорбционного снижения прочности металлов под действием металлических расплавов. Выполнил (1950-е годы) основополагающие работы в физико-химической механике. Государственная премия СССР (1942). Герой Социалистического Труда (1968), награжден двумя орденами Ленина.

**Рэлей Джон Уильям Стретт, лорд (John Strutt, 3-rd Baron Rayleigh, 1842–1919)** – английский физик. В 1861 году Рэлей поступил в Тринити-колледж в Кембридже, где изучал математику и физику, окончил его с отличием в 1865 году. Год спустя ему предложили стать членом Ученого совета Тринити-колледжа. Этот пост он занимал до 1871 года. В 1868 году Рэлей создал научную лабораторию в своей родовой усадьбе в Терлинг-Плейс (Уитхем, Эссекс), где занялся интересующими его явлениями излучения. В результате этих исследований он опубликовал статьи по акустике и оптике, завоевав репутацию авторитетного специалиста в этих областях науки. В 1871 году вывел соотношение между интенсивностью света, рассеянного очень малыми частицами, и длиной его волны (известное как закон рассеяния света Рэля), которое объясняет, почему небо голубое, а закат красный. В 1879 году он принял предложение стать профессором экспериментальной физики и директором Кавендишской лаборатории в связи со смертью Джеймса Клерка Максвелла, первого директора лаборатории. В Кембридже Рэлей начал осуществлять программу точного переопределения электрических единиц: вольта, ома и ампера. Он также ввел для студентов лабораторные работы по элементарной физике, что было совершенно новым видом обучения для Англии того времени, охватившим затем университеты всей страны. Им опубликованы труды по исключительно широкому кругу вопросов, в том числе по световым и звуковым волнам, электромагнетизму, теоремам механики, вибрации пластичных сред, капиллярности и термодинамике.

В 1904 году Рэлей был награжден Нобелевской премией по физике «За исследования плотностей наиболее распространенных газов и за открытие в ходе этих исследований аргона». Будучи весьма плодовитым автором, Рэлей опубликовал свыше 400 работ за

более чем пятьдесят лет своей исследовательской деятельности. Его работы затрагивали буквально каждую область классической физики. Кроме того, часть его времени занимали преподавательская деятельность (в течение нескольких лет), а также работа в шести научных и правительственных организациях, занимавшихся вопросами образования. Он был секретарем (1885–1896) и президентом (1905–1908) Лондонского королевского общества. В число прочих его многочисленных обязанностей входили обязанности президента Консультативного комитета по авиации, президента Британской ассоциации фундаментальных наук, председателя комитета по взрывчатым веществам военного министерства и главного контролера за снабжением Лондона природным газом. С 1908 года до самой смерти он был номинальным президентом Кембриджского университета. Его называли последним из великих британских классических физиков.

**Сегнер Янош Андрош** (Segner Johann Andreas, 1704–1777) – венгерский математик и физик. В 1725–30 годах учился в Йенском университете, в 1732–1735 годах работал там же (с 1733 года – профессор). В 1735–1755 годах – профессор университета в Геттингене, с 1756 года – в Галле. Занимался конструированием и совершенствованием различных научных приборов, в частности изобрел (1750) одну из первых гидравлических реактивных турбин («сегнерово колесо»). Разработал теорию капиллярности (1752). Работал над вопросами гидростатики. Первым доказал положение Р. *Декарта* о числе положительных и отрицательных корней алгебраического уравнения. Усовершенствовал метод приближенных вычислений с помощью правильных вписанных многоугольников. Предложил графический способ решения алгебраических уравнений высшего порядка. Для университета в Галле построил астрономическую обсерваторию. Член Лондонского королевского общества (1738), Берлинской АН (1746), Петербургской АН (1754).

**Стойлов Юрий Юрьевич** – профессор, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатории фотоники молекул Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, специалист по квантовой радиофизике.

**Танигучи Норико** (Norio Taniguchi, 1912–1999) – японский физик, впервые предложивший термин «нанотехнологии». Свои исследования Танигучи начинал в области высокоточной абразивной обработки твердых и хрупких материалов. Позднее, в Токийском Университете (Tokyo Science University) занимался изучением ультрапрецизионной обработки материалов с помощью различных технологий: электрического разряда, микроволн, ионных и электронных пучков, а также лазеров.

Нанотехнологиями (*nano-technology*) он называл процессы создания полупроводниковых структур с точностью порядка нанометра с помощью методов фокусированных ионных пучков, осаждения атомных слоев и др. «Нанотехнологии преимущественно состоят из процессов разделения, объединения и деформации материалов атом за атомом или молекула за молекулой» – писал Танигучи (1974) [106].

**Фарадей Майкл** (Michael Faraday, (1791–1867) – английский физик-экспериментатор и химик. Член Лондонского королевского общества (1824) и множества других научных организаций, в том числе почётный иностранный член Петербургской Академии наук (1830). С 12-ти лет работал разносчиком газет, затем учеником в переплетной мастерской. Занимался самообразованием, читал книги по химии и электричеству. В 1813 году один из заказчиков подарил Фарадею пригласительные билеты на лекции Г. Дэви в Королевском институте, сыгравшие впоследствии решающую роль в судьбе Фарадея. Благодаря Дэви он получил место ассистента в Королевской ассоциации. В 1813–1815 годах, путешествуя вместе с Дэви по Европе, Фарадей посетил лаборатории ряда стран. Помогал Дэви в химических экспериментах, начал самостоятельные исследования по химии. Осуществил ожижение газов, получил бензол. В 1821 году впервые наблюдал вращение магнита вокруг проводника с током и проводника с током вокруг магнита, создал первую модель электродвигателя. В течение последующих 10 лет занимался исследованием связи между электрическими и магнитными явлениями. В 1831 открыл явление электромагнитной индукции, лежащее в основе работы всех электрогенераторов постоянного и переменного тока. В 1824 году Фарадей был избран членом Королевского общества, в 1825 году стал директором лаборатории в Королевской ассоциации. С 1833 года состоял Фуллеровским профессором химии Королевского института, оставил этот пост в 1862 году. Широкую известность получили публичные лекции Фарадея.

Используя огромный экспериментальный материал, Фарадей доказал тождественность известных тогда «видов» электричества: «животного», «магнитного», термоэлектричества, гальванического электричества и т.д. Стремление выявить природу электрического тока привело его к экспериментам по прохождению тока через растворы кислот, солей и щелочей. Результатом этих исследований стало открытие в 1833 году законов электролиза (законы Фарадея). В 1845 году Фарадей обнаружил явление вращения плоскости поляризации света в магнитном поле (эффект Фарадея). В том же году открыл диамагнетизм, а в 1847 году – парамагнетизм. Ввел ряд важных понятий таких, как подвижность ионов (1827), катод, анод, электролиз (1834); изобрел вольтметр

(1833). В 1830-х годах предложил понятие поля, в 1845 году впервые употребил термин «магнитное поле», а в 1852 году сформулировал концепцию поля. Основные работы по электричеству и магнетизму Фарадей представлял Королевскому обществу в виде серий докладов под названием «Экспериментальные исследования по электричеству» (Experimental Researches in Electricity). Кроме этого, Фарадей опубликовал работу «Химические манипуляции» (Chemical Manipulation, 1827). Широко известна его книга «История свечи» (A Course of Six Lectures on the Chemical History of a Candle, 1861).

**Фейнман Ричард Филлипс** (Richard Phillips Feynman, 1918–1988) – выдающийся американский физик-теоретик, один из создателей квантовой электродинамики, лауреат Нобелевской премии (1965), считается прародителем нанотехнологий. В 1943–1945 годах входил в число разработчиков атомной бомбы в Лос-Аламосе. Разработал метод интегрирования по траекториям в квантовой механике (1948), а также метод диаграмм в квантовой теории поля (1949), с помощью которых можно объяснять превращения элементарных частиц. Предложил партонную модель нуклона (1969), теорию квантованных вихрей. Реформатор методов преподавания физики в вузе. Фейнманом в 1959 году во время речи в Калифорнийском технологическом институте впервые была высказана идея о том, что вполне возможно собирать устройства и работать с объектами, которые имеют нанометровые размеры. Выступление Фейнмана носило название «Там, внизу, полно места!» (1960) [104]. Слово «внизу» в названии лекции означало в «мире очень малых размеров». С 1993 года за выдающиеся достижения в области нанотехнологий ежегодно присуждается премия имени Фейнмана.

**Фрумкин Александр Наумович** (1895–1976) – советский физико-химик, академик АН СССР (1932), Герой Социалистического Труда (1965). В 1915 году окончил Новороссийский университет (в Одессе); в 1920–1922 годы профессор Одесского института народного образования. Работал в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (1922–1946). В 1939–1949 годы директор Института физической химии АН СССР, заведующий кафедрой электрохимии МГУ (1930–1976), директор института электрохимии АН СССР (1958–1976). Основные труды – теория поверхностных явлений и электрохимических процессов.

Фрумкин был основателем современного учения об электрохимических процессах: доказал применимость термодинамического уравнения Гиббса к реальным явлениям адсорбции, вывел уравнение состояния адсорбированного слоя (изотерма Фрумкина), разработал количественную теорию влияния электрического поля на адсорбцию молекул,

и с помощью измерения скачков потенциала на границе раствор–газ получил данные о полярности молекул органических веществ. Фрумкин развил (1932) теорию скоростей электрохимических процессов, в которой учтено влияние состава раствора и строения двойного слоя, и ввёл в науку представление о потенциалах нулевого разряда, как основных характеристиках металлических электродов; дал объяснение и теоретическое истолкование явлению полярографических максимумов; выяснил механизм многих электродных реакций, например – восстановления кислорода, ряда анионов и др. Его работы 1965–1975 годов привели к пересмотру основных представлений электрохимии о заряде электрода и созданию термодинамической теории границы раздела металл–электролит для каталитически активных электродов.

Премия им. В.И. Ленина (1931), Государственная премия СССР (1941, 1949, 1952). Награжден тремя орденами Ленина и тремя орденами Трудового Красного Знамени.

**Хакен Герман** (Hermann Haken, род. в 1927 году) – немецкий физик-теоретик, основатель синергетики. Изучал физику и математику в университетах Галле (1946–1948) и Эрлангена (1948–1950), получил степень доктора философии и доктора естественных наук. С 1960 года является профессором теоретической физики университета Штутгарта. До ноября 1997 года был директором Института теоретической физики и синергетики университета Штутгарта. С декабря 1997 года является почетным профессором, возглавляет Центр синергетики в этом институте, а также ведет исследования в Центре по изучению сложных систем в университете Флориды (США). Является издателем шпрингеровской серии книг по синергетике, в рамках которой к настоящему времени опубликовано уже 69 томов.

**Шефер Винсент Джозеф** (Vincent Joseph Schaefer, 1906–1993) американский химик и метеоролог, разработал методы активных воздействий на облака. Хотя он и был самоучкой и не окончил школу, он был автором 14 патентов и многих научных статей. Семья Шефера жила в Скенектади, Нью-Йорк. В 1922 году родители попросили его оставить школу и идти работать, чтобы помочь семье. Он стал учеником на курсах механиков при компании «Дженерал электрик» (ДЭ). По окончании курсов в 1926 году Шефер был направлен на работу в механический цех Исследовательской Лаборатории ДЭ, где он проработал один год, как подмастерье слесаря-инструментальщика. В научно-исследовательской Лаборатории Шефер занимался созданием оборудования для работ Ленгмюра и его сотрудницы К. Блоджетт. В 1932 году Ленгмюр предложил Шеферу стать его научным сотрудником. Во время сотрудничества с Ленгмюром, Блоджетт и другими

сотрудниками лаборатории, а также сам по себе, Шефер был участником многих научных работ по химии поверхности, электронной микроскопии, поляризации, исследованию пленок белка и субмикроскопических твердых частиц. В 1940 году Шефер стал известен благодаря своей работе по изготовлению копий отдельных снежинок с помощью тонкого пластикового покрытия.

Во время войны Шефер работал над проблемой искусственных туманов. В этом направлении он получил ряд интересных результатов и начал заниматься изучением атмосферы. В 1954 году Шефер покинул научно-исследовательскую Лабораторию ДЭ и стал сотрудничать с Лесной службой США. Здесь он занялся активным воздействием на облака с целью влиять на структуру молний в грозу, и в результате – на снижение вероятности возникновения лесных пожаров от молний. С 1959 по 1961 год Шефер был директором Атмосферного научного общества в штате Коннектикут, а с 1962 по 1968 год – директором Программы по метеорологии в Государственном университете Нью-Йорка в Олбани. В 1970-х годах Шефер проявил интерес к солнечной энергетике, аэрозолям и загрязнению в атмосфере. Его работы в некоторых из этих направлений завершились в 1978 году отчетом о качестве воздуха в глобальном масштабе.

После выхода на пенсию, Шефер стал посвящать свое время некоторым из своих увлечений, таким как охрана окружающей среды, природной и местной истории. Сюда входило и написание многочисленных статей, и создание многих презентаций, касающихся природной среды штата Нью-Йорк и антропогенного воздействия на нее.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Основной

1. *Franklin B.* On the stilling of waves by means of oil // *Phil. Trans. R. Soc. London.* – 1774. – Vol. 64. – P. 445–460.
2. *Pockels A.* Surface tension // *Nature.* – 1891. – Vol. 43. – P. 437–439.
3. *Pockels A.* On the relative contamination of the water surface by equal quantities of different substances // *Nature.* – 1892. – Vol. 46. – P. 418–419.
4. *Pockels A.* Relations between the surface-tension and relative contamination of water-surfaces // *Nature.* – 1893. – Vol. 48. – P. 152–154.
5. *Pockels A.* On the spreading of oil upon water // *Nature.* – 1894. – Vol. 50. – P. 223–224.
6. *Pockels A.* Beobachtungen über die Adhäsion verschiedener Flüssigkeiten an Glas // *Naturwissenschaftliche Rundschau.* – 1898. – F. 13: 190–191.
7. *Pockels A.* Randwinkel gesättigter Lösungen von Kristallen // *Naturwissenschaftliche Rundschau.* – 1899. – F. 14: 383–385.
8. *Pockels A.* Untersuchungen von Grenzflächenspannungen mit der Cohäsionswaage // *Annalen der Physik und Chemie.* – 1899. – F. 67. – № 3: 668–681.
9. *Pockels A.* Über das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässrigen Lösungen und Emulsionen // *Annalen der Physik und Chemie.* – 1902. – F. 8. – № 4: 854–871.
10. *Pockels A.* Das Willkürliche in der Welt // *Annalen der Naturphilosophie.* – 1909. – F. 8: 321–328.
11. *Langmuir I.* The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids // *Journal of the American Chemical Society.* – 1917. – Vol. 39. – P. 1848–1906.
12. *Блинов Л.М.* Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии.* – 1983. – Т. LI. – С. 1263–1300.
13. *Жавнерко Г.К., Парибок И.В.* Функциональные покрытия на твердой поверхности: структура, свойства, применение // *Весті Национальнай акадэміі навук Беларусі.* – 2013. – № 4. – С. 31–42.
14. *А.А. Трапезников.* Поверхностная вязкость и методы ее измерения // *Вязкость жидкостей и коллоидных растворов.* – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1941. – С. 68–87.
15. *А.А. Трапезников.* Вязкость монослоев и адсорбционных слоев в растворах // *Вязкость жидкостей и коллоидных растворов.* – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1941. – С. 88–116.

16. *Buhaenko M.R., Goodwin J.W., Richardson R.M., Daniel M.F.* The influence of shear viscosity of spread monolayers on the Langmuir-Blodgett process // *Thin. Sol. Films.* – 1985. – Vol. 134. – P. 217–226.
17. *Abraham B.M., Miyano K., Ketterson J.B., Xu S.Q.* Anomalous melting properties of some classical monolayer systems // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 51. – P. 1975–1978.
18. *Heeseman J.* Studies on monolayers. Surface tension and absorption spectroscopic measurements of monolayers of surface-active azo and stilbene dyes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102. – P. 2166–2176.
19. *Mobius D., Orrit M., Gruniger H., Meyer H.* Orientation of chromophores in monolayers determined from the reflection or transmission of polarized light // *Thin. Sol. Films.* – 1985. – Vol. 132. – P. 41–53.
20. *Ducharma D., Salesse Ch., Leblanc R.M.* Ellipsometric studies of rod outer segment phospholipids at the nitrogen-water interface // *Thin. Sol. Films.* – 1985. – Vol. 132. – P. 83–90.
21. *Duschl C., Losche M., Miller A., Fischer A., Mohwald H., Knoll W.* Two-dimensional crystals of j-band-forming cyanine dyes // *Thin. Sol. Films.* – 1985. – Vol. 133. – P. 65–72.
22. *Losche M., Mohwald H.* Fluorescence microscope to observe dynamical processes in monomolecular layers at the air/water interface // *Rev. Sci. Instrum.* – 1984. – Vol. 55. – P. 1968–1972.
23. *Guyot-Sionnest P., Hsiung H., Shen J.R.* Surface polar ordering in a liquid crystal observed by optical-harmonic generation // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 57. – P. 2963–2966.
24. *Мяжков И.В., Студнев Ю.Н.* Профиль электрического потенциала на монослое ЛБ пленок // *Коллоид. Журн.* – 1985. – Т. 47. – С. 715–719.
25. *Pitt C.W., Walpita L.M.* Optical waveguiding in Langmuir films // *Electron. Lett.* – 1976. – Vol. 12. – P. 479–481.
26. *Самойленко А.Д., Новак В.Р., Самойленко В.Д.* ЛБ пленки как волноводная среда // *Микроэлектроника.* – 1979. – Т. 8. – С. 274–279.
27. *Новак В.Р.* Исследование затухания в тонкопленочных оптических волноводах на основе мультислойных пленок Ленгмюра-Блоджетт // *Микроэлектроника.* – 1983. – Т. 12. – С. 181–190.
28. *Swalen J.D., Rieckhoff R.E., Tacke M.* Optical properties of arachidate monolayers by integrated optical techniques // *Opt. Commun.* – 1978. – Vol. 24. – P. 146–148.
29. *Carter G.M., Chen Y.J., Tripathy S.I.C.* Intensity dependent index of refraction in multilayers of polydiacetylene // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 43. – P. 891–893.

30. Блинов Л.М., Дубинин Н.В., Румянцев В.Г., Юдин С.Г. Исследование трансляционного порядка ЛБ пленок с помощью измерения дихроизма в электронных спектрах // Опт. Спектр. – 1983. – Т. 55. – С. 679–685.
31. Bird G., Debuch G., Mobius D. Preparation of a totally ordered monolayer of a chromophore by rapid epitaxial attachment // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81. – P. 2657–2663.
32. Кособукин В.А. Возбуждение локальных поляритонов // Поверхность. – 1983. – № 12. – С. 5–21.
33. Гигантское комбинационное рассеяние: Сб. пер. под ред. В.М. Аграновича. – М.: «Мир», 1984. – С. 408.
34. Knoll W., Rabe J., Philpott M.R., Swalen J.D. Ellipsometry and reflection, luminescence and Raman spectroscopies of monolayer assemblies on solid substrates // Thin. Sol. Films. – 1983. – Vol. 99. – P. 173–179.
35. Diella D.P., Barger W.R., Snow A.W., Smardzewski R.R. Resonance Raman spectra of Langmuir-Blodgett monolayers // Thin. Sol. Films. – 1985. – Vol. 133. – P. 207–217.
36. Lyall I.R.J., Batchelder D.N. Resonance raman spectroscopy of polydiacetylene langmuir-blodgett films // Brit. Polym. J. – 1985. – Vol. 17. – P. 372–376.
37. Uphaus R.A., Cotton T.M., Mobius D. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of synthetic dyes and photosynthetic pigments in monolayer and multilayer assemblies // Thin. Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 173–184.
38. Жижин Г.Н., Шомина Е.В., Морозов Н.Н., Яковлев В.А., Москалев М.А., Григос В.И., Сигарева А.Д. Исследование взаимодействия молекул находящихся в соседних слоях ЛБ пленок с помощью ИК и ЭПР-спектроскопии // Опт. Спектр. – 1980. – Т. 48. – С. 181–188.
39. Inoue T. Optical absorption and luminescence in Langmuir films of merocyanine dye // Thin. Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 21–26.
40. Kinnunen P.K.J., Virtanen J.A., Tulkki A.P., Ahuja R.C., Mobius D. Pyrene-fatty acid-containing phospholipid analogues: Characterization of monolayers and Langmuir-Blodgett assemblies // Thin. Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 193–203.
41. Forster Th. Experimentelle und teoretische Untersuchung deszwischenmolekularen Ubergangs von elektronenAnregungsenergie // Zs. Naturforsch. – 1949. – Bd. 4. – S. 321–327.
42. Галанин М.Д. Тушение флуоресценции растворов поглощающими веществами // ЖЭТФ. – 1951. – Т 21. – С. 126–132.
44. Mobius D. Violent radical detection by energy transfer // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1978. – Bd. 82. – S. 848–858.

45. Блинов Л.М., Давыдова Н.Н. Лазарев В.В., Юдин С.Г. Спонтанная поляризация ленгмюровских мультимолекулярных пленок // ФТТ. – 1982. – Т. 24. – С. 2686–2691.
46. Holcroft B., Petty M.C., Roberts G.G., Russel G.J. A Langmuir trough for the production of organic superlattices // Thin. Sol. Films. – 1985. – Vol. 134. – P. 83–88.
47. Barraud A., Vandevyver M. A trough for continuous fabrication of Langmuir-Blodgett films // Thin. Sol. Films. – 1983. – Vol. 99. – P. 221–225.
48. Christie P., Roberts G.G., Petty M.C. Spontaneous polarization in organic superlattices // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48. – P. 1101–1103.
49. Smith G.W., Daniel M.F., Barton J.W., Ratcliffe N. Pyroelectric activity in non-centrosymmetric Langmuir-Blodgett multilayer films // Thin Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 125–134.
50. Блинов Л.М., Михнев Л.В., Юдин С.Г. Исследование молекулярной ориентации в последовательности ленгмюровских монослоев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 10. – С. 45–48.
51. Losche M., Vohwald H. Fluorescence microscope to observe dynamical processes in monomolecular layers at the air/water interface // Rev. Sci. Instr. – 1984. – Vol. 55. – P. 1968–1972.
52. Дубинин Н.В., Юдин С.Г., Блинов Л.М. Эффект Штарка в оптически анизотропных молекулярных структурах // Опт. Спектр. – 1985. – Т. 59. – С. 92–96.
53. Cholet P.A., Kajzar F., Messier J. Electric field induced optical second harmonic generation and polarization effects in polydiacetylene Langmuir-Blodgett multilayers // Thin Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 1–10.
54. Girling I.R., Kolinsky P.V., Montgomery C.M. Second-harmonic generation in a merocyanine dye // Electron. Lett. – 1985. – Vol. 21. – P. 169–170.
55. Kajzar F., Messier J. Resonance enhancement in cubic susceptibility of Langmuir-Blodgett multilayers of polydiacetylene // Thin Sol. Films. – 1985. – Vol. 132. – P. 11–19.
56. Polymeropoulos E.E., Mobius D., Kuhn H. Photoconduction in monolayer assemblies with functional units of sensitizing and conducting molecular components // J. Phys. Chem. – 1978. – Vol. 68. – P. 3918–3924.
57. Belbeoch B., Roulliaud M., Tournarie M. Evidence of chain interdigitation in Langmuir-Blodgett films // Thin Sol. Films. – 1985. – Vol. 134. – P. 89–99.
58. Pomerantz M. Phase Transitions in Surface Films / Eds. J.G. Dash. J. Ruvalds. – New York: Plenum Press, 1980. – P. 317.
59. Asaolu I.A., Blott B.H., Khan W.I., Melville D. Two-dimensional magnetism in Langmuir-Blodgett films // Thin Sol. Films. – 1983. – Vol. 99. – P. 263–264.

60. *Sakai K., Saito M., Sugi M., Iizima S.* Molecular p-n Junction Photodiodes of Langmuir Multilayer Semiconductors // *Japan. J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24. – P. 865–869.
61. *Schoeler U., Tews K., Kuhn H.* Forms of organized monolayers oligothiophenes // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 61. – P. 5009–5013.
62. *Янклович А.И., Чернобережский Ю.М.* Перенос монослоев на твердую поверхность и образование регулярных мультиструктур. III. Механизм образования мультислойной структуры // *Вестн. Ленингр. Ун-та.* – 1980. – №16. – С. 84–89.
63. *Peng J.B., Abraham B.M., Dutta P.* Contact angle of lead stearate-covered water on mica during the deposition of Langmuir-Blodgett assemblies // *Thin Sol. Films.* – 1985. – Vol. 134. – P. 187–193.
64. *Shita V., Richardson W., Filipkowski I., Garito A., Blasie J.K.* Overlayer-induced ordering of the disordered surface monolayer in Langmuir-Blodgett multilayer thin films // *J. de Phys.* – 1986. – Vol. 47. – P. 1849–1855.
65. *Балашов С.М., Крылов В.А.* Ориентационный порядок и его возмущение в упорядоченных монослоях Ленгмюра-Блоджетт // *Препринт Ин-та радиотехники и электроники РАН.* – 1992. – №2. – С. 20.
66. *Кислов В.В., Криксин Ю.А.* Стационарные структуры в молекулярных пленках Ленгмюра–Блоджетт // *Мат. моделирование.* – 1990. – Т.2. – №1. – С. 3–13.
67. *Кислов В.В., Криксин Ю.А.* Динамические свойства молекулярных пленок Ленгмюра–Блоджетт // *Мат. моделирование.* – 1990. – Т.2. – №4. – С. 39–53.
68. *Tredgold R.H., Smith G.W.* Surface potential studies on Langmuir-Blodgett multilayers and adsorbed monolayers // *Thin Sol. Films.* – 1983. – Vol. 99. – P. 215–220.
69. *Джамалов Р.Д., Игнатов А.М.* Колебания монослоя Блоджетт–Лэнгмюра. // *Краткие сообщения по физике.* – 1989. – №6. – С. 25–27.
70. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. – М.: «Наука», 1976, – С. 568.
71. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов / Пер. с англ. – М.: «Мир», 1994, – С. 462.
72. *Гриб А.А.* Проблема неинвариантности вакуума в квантовой теории поля. – М.: «Атомиздат», 1978, – С. 128.
73. *Ициксон К., Зюбер Ж.-Б.* Квантовая теория поля. Т.2. / Пер. с англ. М.: «Мир», 1984, – С. 400.
74. *Гузенгольц Н.* Квантовая теория систем многих тел / Пер. с англ. – М.: «Мир», 1967, – С. 174.

75. *Kummel C.* Квантовая теория твердых тел / Пер. с англ. М.: «Мир», 1967, – С. 491.
76. *Holstein T., Primakoff H.* Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet // *Phys. Rev.* – 1940. – Vol. 58. – P. 1098–1113.
77. *Hwang S.B., Korenbrot J.I., Stoekenius W.* Structural and spectroscopic characteristics of BR in air-water interface films // *J. Membrane Biol.* – 1977. – Vol. 36. – No 1. – P. 115–135.
78. *Всеволодов Н.Н.* Биопигменты – фоторегистраторы. – М.: «Наука», 1988. – С. 224.
79. *Горшков М.М.* Эллипсометрия. – М.: «Сов. Радио», 1974. – С. 200.
80. *Скулачев В. П.* Энергетика биологических мембран. М.: Наука, 1989. – С. 564.
81. *Hwang S.B., Korenbrot J.I., Stoekenius W.* Charge displacement in bacteriorhodopsin and its photointermediates // *Biochim. et Biophys. Acta.* – 1978. – Vol. 509. – No 3. – P. 300–317.
82. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: «Сов. Радио», 1978. Т. 2. – С. 100.
83. *Акципетров О. А., Ахмедиев Н. Н., Мишина Е.Д. и др.* Генерация второй гармоники при отражении от мономолекулярного ленгмюровского слоя // *Письма в ЖЭТФ.* – 1983. – Т. 37. – С. 175–176.
84. *Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Баранова Н.Н. и др.* Исследование структуры ленгмюровских пленок методом генерации отраженной второй гармоники // *ЖЭТФ.* – 1985. – Т. 89. – С. 911–921.
85. *King G.I., Stoekenius W., Crepi H.L., Schoenberg B. P.* The location of retinal in the purple membrane profile by neutron diffraction // *J. Mol. Biol.* – 1979. – Vol. 130. – No 1. – P. 395–404.
86. *Girulski A., Marowsky G., Nikolaus B. et al.* Surface second-harmonic generation: A novel technique for PSP-pulse duration measurements // *Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 36. – P. 133–135.
87. *Fano U.* The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surface // *J. Opt. Soc. Amer.* – 1941. – Vol. 31. – No 3. – P. 213–222.
88. *Otto A.* Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflexion // *Ztschr. Physik.* – 1968. – Bd. 216. – No 4. – S. 398–410.
89. *Kretschmann E.* Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen // *Ztschr. Physik.* – 1971. – Bd. 241. – No 4. – S. 313–324.

90. *Абельс Ф., Лонес-Риос Т.* Поверхностные поляритоны на металлических поверхностях и границах раздела // Поверхностные поляритоны. – М.: «Наука», 1985. – С.167–189.
91. *Hornauer D., Kapitza H., Raether H.* The effect of thin organic films on the surface plasma resonance on gold // J. Phys. D. – 1974. – Vol.35. – No 3. – P. 517–526.
92. *Fleischmann M., Hendra P.I., McQuillan A.J.* Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 26. – No 2. – P. 163.
93. *Chen V.J., Burstein E.* The role of surface EM waves in linear and non-linear optics // Bull. Amer. Phys. Soc. – 1975. – Vol. 20. – No 3. – P. 419.
94. *Чен И.Дж., Бурштейн Е.* Трехволновые нелинейные взаимодействия с участием поверхностных поляритонов: Комбинационное рассеяние, дифракция и параметрическое смешение света // Поверхностные поляритоны. – М.: «Наука», 1985. – С. 410–439.
95. *Smith St.O., Lugttnburg J., Mathies R.A.* Determination of retinal chromophore structure in bacteriorhodopsin with resonance Raman spectroscopy // J. Membrane Biol. – 1985. – Vol. 85. – No 3. – P. 95–109.
96. *Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д.* Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к излучению биологических молекул // УФН. – 1988. – Т. 154. – С. 459–496.
97. *Пьттингер Б., Ветцель Г.* Органические и неорганические вещества на электродах из серебра, меди, золота // Гигантское комбинационное рассеяние. – М.: «Мир», 1984. – С. 291–310.
98. *Валянский С.И., Е.К.Наими Е.К.* Введение в физику поверхностных электромагнитных волн: Получение, регистрация и применение. – Международный Издательский Дом LAP LAMBERT Academic Publishing: AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – С. 180.
99. *Стойлов Ю.Ю.* Лазерный луч в мыльной пленке // УФН. – 2004. – Т. 174 – С. 1359–1369.
100. *Марков Г.Т., Сазонов Д.М.* Антенны. – М.: «Энергия», 1975. – С. 384.
101. *Ярив А., Юх П.* Оптические волны в кристаллах. – М.: «Мир», 1987. – С. 616.
102. *Калашиников А.М., Степук Я.В.* Колебательные системы. – М.: Военное Изд-во Мин. Обороны СССР, 1972. – С. 376.
103. *Старцев А.В., Стойлов Ю.Ю.* Чудо с лазерным лучом в мыльной пленке // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – С. 380–382 .

104. *Feynman R.* Caltech Engineering and Science // Eng. Sci. – 1960. – Vol. 23. – P. 22–36.

105. *Kim Eric Drexler.* 1986 Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. – New York, Anchor Books, 1986. – P. 263.

106. *Taniguchi N.* There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. – Tokyo, Proc. Int. Conf. Prog. Eng., 1974. – P. 18–23.

### Дополнительный

#### к разделу 4:

1\*. *Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Недосекина И.С., Савранский В.В., Синенко А.Ю.* Термодинамика структурных переходов в ленгмюровских пленках // Краткие сообщения по физике. – 1998. – №1. – С. 40–44.

2\*. *Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Недосекина И.С., Савранский В.В., Синенко А.Ю.* Образование структур в многослойных ленгмюровских пленках // Краткие сообщения по физике. – 1998. – №2. – С. 3–8.

#### к разделу 5:

3\*. *Балашев С.П., Литвин Ф.Ф.* Фотохимические превращения бактериородопсина. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – С. 164.

4\*. *Кирьянов А.В., Масляницин И.А., Савранский В.В., Шигорин В.Д., Лемметийнен Х.* Нелинейно-оптические свойства бактериородопсина в многослойных пленках Ленгмюра-Блоджетт // Квантовая электроника. – 1997. – Т. 26. – №1. – С. 85–88.

5\*. *Емельянов В.И., Коротеев Н.И.* Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности // УФН. – 1981. – Т.6. С. 71–78.

6\*. *Блинов Л.М.* Ленгмюровские пленки // УФН. – 1988. – Т. 155. – С. 443–480.

7\*. *Блинов Л.М.* Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мульти-молекулярных структур // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – С. 1263–1300.

8\*. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. – М.: «Мир», 1984. – С. 270.

9\*. *Адамсон А. А.* Физика и химия поверхностей. – М.: «Мир», 1979. – С. 568.

10\*. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применения. – Л.: «Химия», 1981. – С. 304.

11\*. *Львов Ю.М., Фейгин Л.А.* Ленгмюровские пленки – получение, структура, некоторые применения // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – С. 800–815.

12\*. *Рубин А.Б.* Биофизика. Том 2. Биофизика клеточных процессов. – Изд-во МГУ, 1999, – С. 468.

13\*. *Алексеев А.С., Валянский С.И., Савранский В.В.* Исследование ленгмюровских пленок бактериородопсина методом генерации второй гармоники // Краткие сообщения по физике. – 1989. – №2. – С. 35–36.

14\*. *Алексеев А.С., Валянский С.И., Леметюйнен Х., Прохоров А.М., Савранский В.В.* Рассеяние света на поверхностных плазмонах и гигантское комбинационное рассеяние монослоев бактериородопсина // Краткие сообщения по физике. – 1989. – №9. – С. 53–55.

15\*. *Алексеев А. С., Валянский С.И., Савранский В.В.* Нелинейно-оптические свойства Ленгмюра-Блоджетт монослоев бактериородопсина // Труды института общей физики. – 1992. – Том 38. – С. 131–148.

16\*. *Oesterhelt D., Stoerkenius W.* Rhodopsin. Like Protein from the Purple Membrane of Halobacterium Halobium // Nature. – 1971. – V. 233. – №89. – P. 149–160.

17\*. *Валянский С.И., Наими Е.К.* Современные методы исследования наноструктур: Метод оптической поверхностно-плазмонной микроскопии / Учебное пособие – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – С. 173.

**к разделу 6:**

18\*. *Старцев А.В., Стойлов Ю.Ю.* Пленочные испалтеры // Квантовая электроника. – 2002. – №5. – С. 463–469.

19\*. *Старцев А.В., Стойлов Ю.Ю.* Чудо с лазерным лучом в мыльной пленке // Квантовая электроника. – 2003. – №5. – С. 380–382.

20\*. *Старцев А.В., Стойлов Ю.Ю.* О природе лазерных поляритонных треков в мыльной пленке // Квантовая электроника. – 2004. – №6. – С. 569–571.

21\*. *Старцев А.В., Стойлов Ю.Ю.* Дополнение к свойствам треков в мыльных пленках и о природе их образования // Препринт №6. – М.: ФИАН, 2007. – С. 37.

## ГЛОССАРИЙ

**Адсорбция** [лат. *ad sorbere*] – поглощение вещества из газа или раствора, происходящее на поверхности твердого тела или жидкости; вообще, концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. При этом вещество, на котором происходит процесс адсорбции, называют *адсорбентом*, а поглощаемое – *адсорбатом*.

**Альтернатия** [лат. *alternatio*] – чередование

**Амфифильность**, иначе **дифильность** [греч. αμφι – с обеих сторон и φιλ – любить] – соединения, сочетающие в себе *гидрофильные* и *гидрофобные* свойства. Сравнительно плохо растворимы в воде в мономерном виде. При агрегации молекулы этих соединений не растворяются, а растекаются по поверхности воды, образуя мономолекулярный слой. Стремление полярных головок амфифильных молекул максимально взаимодействовать с водой придает им уникальные способности образовывать многообразные устойчивые структуры.

**Бактериородопсины** – семейство мембранных светочувствительных белков *археот* (например, *галобактерий*). Бактериородопсины осуществляют перенос протона через плазматическую мембрану; по строению сходны с родопсинами млекопитающих.

**Биомиметика** [др.-греч. βίος – жизнь и μιμησις – подражание] – подход к созданию технологических устройств, при котором идея и основные элементы устройства заимствуются из живой природы.

**Биосенсор** – аналитический прибор, в котором для определения состава химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реакции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях.

**Везикула** [лат. *vesicula*] – мешочек.

**Гидрофильность** – [греч. χίδωρ – вода и φιλία – любовь] – любящий воду, растворение.

**Гидрофобность** [греч. χίδωρ – вода и φόβος – страх] – боязнь растворения; *гидрофобы* – те, что разрушают водородные связи при их встраивании в структуру воды без энергетической компенсации.

**Дисперсионные силы** (**дисперсионное притяжение, лондоновские силы, лондоновские дисперсионные силы, LDF**) – силы электростатического притяжения между мгновенно индуцированными (наведёнными) диполями электрически нейтральных атомов или молекул.

**Дифильность** – то же, что **амфифильность**.

**Интенсивная физическая величина** – величина, значение которой не зависит от размеров системы (например, температура, давление, молекулярный вес).

**Истинно черная (ньютоновская) мыльная пленка** – пленка, состоящая только из двух кристаллических слоев покрывающих ее молекул общей толщиной около 5 нм.

**Капиллярная химия (химия поверхностных явлений)** – важный раздел коллоидной химии.

**Когезия** [лат. *cohaesus* – связанный, сцепленный] – сцепление молекул (ионов) физического тела под действием сил межмолекулярного притяжения водородных и (или) иных химических связей.

**Коллоидная химия** [др.-греч. от древнегреческого *κόλλα* – клей] – наука, занимающаяся дисперсными системами и поверхностными явлениями, изучает *адгезию*, *адсорбцию*, смачивание, *коагуляцию*, *электрофорез*. Находится на стыке химии, физики, биологии. В англоязычной литературе для нее используют названия «*коллоидная наука*» (*colloid science*) или «*наука о границах раздела*» (*interface science*). Является научным фундаментом для разработки нанотехнологий.

**Комплементарность** (в химии, молекулярной биологии и генетике) – взаимное соответствие молекул биополимеров или их фрагментов, обеспечивающее образование связей между пространственно взаимодополняющими (комплементарными) фрагментами молекул или их структурных фрагментов вследствие образования водородных связей, гидрофобных взаимодействий, электростатических взаимодействий заряженных функциональных групп и т. п.

**Ленгмюровские пленки** – мономолекулярные слои *поверхностно-активных* органических веществ, находящихся на границе раздела жидкой (как правило, это вода) и газообразной (воздух) фаз.

**Ленард-Джонса потенциал** – простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Эта модель достаточно реалистично передает свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул и поэтому широко используется при расчетах и компьютерном моделировании. Впервые этот вид потенциала был предложен Дж. Ленард-Джонсом в 1924 году. Потенциал Ленард-Джонса записывается в следующем

виде: 
$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
, где  $r$  – расстояние между центрами частиц;  $\varepsilon$  – глубина

потенциальной ямы;  $\sigma$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  являются характеристиками атомов данного вещества.

**Липид** [греч. *λίπος* ] – жир.

**Лиофильность** и **лиофобность** [греч. λύω – растворяю, φίλέω – люблю и φόβος – страх] – качественные характеристики межмолекулярного взаимодействия вещества и среды, в которой оно находится. Если молекулы вещества и среды близки по строению или молекулы вещества сильно взаимодействуют со средой (например, образуют водородные связи), то говорят о *лиофильности*; при слабом взаимодействии вещества и среды – о *лиофобности*. В случаях, когда средой является вода, используют обычно термины *гидрофильность* и *гидрофобность*.

**Мицелла** – [лат. *mīsa* – крошка, крупинка] – дисперсная фаза золя.

**Молекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт** – нерастворимые мономолекулярные слои *амфифильных веществ* на поверхности водной субфазы, а также одно- и многослойные пленки *амфифильных молекул* на твердой подложке. Эти пленки получают путем неоднократного переноса с поверхности воды на твердые подложки одного мономолекулярного слоя молекул за другим посредством повторяющегося прохождения подложки сквозь покрытую монослоем поверхность жидкости. В настоящее время этот метод является единственным, с помощью которого можно наносить на гладкие подложки сплошные ориентированные органические пленки заданной толщины с точностью до одного монослоя.

**Пенетрация** [лат. *penetrare* – проникать] – проникновение частиц из водного раствора в пленку.

**Первапарация** [лат. *pervaporate*] – технология разделения жидких смесей различных веществ, при которой поток жидкости, содержащей в себе два или более смешивающихся компонента, находится с одной стороны в контакте с полимерной мембраной или молекулярно-пористой неорганической мембраной (типа *цеолитной* мембраны), а с другой стороны подвергается вакуумной или газовой продувке. Компоненты жидкого потока абсорбируются на (или в) мембране, проникают через мембрану и испаряются в паровую фазу. Образующийся пар, названный *пермеатом*, затем конденсируется. Вследствие различия сродства питающих смесей к мембране и различные скорости диффузии через мембрану, компонент, находящийся даже в малой концентрации питающей среды, может быть обогащён с высокой степенью в пермеате. Таким образом, состав растворенного вещества может сильно отличаться от того, который находится в виде пара в равновесном состоянии жидкость–пар. Коэффициенты обогащения, степень *пермеирования* концентрации питающей смеси находятся в диапазоне от единиц до нескольких тысяч, в зависимости от состава, мембраны и условий протекания процесса.

**Пленки Ленгмюра-Блоджетт** – ленгмюровские пленки, перенесенные на твердые подложки, не обязательно способом, предложенным Блоджетт.

**Поверхностно активные вещества (ПАВ)** – вещества, присутствие которых на границе раздела фаз приводит к уменьшению величины поверхностного натяжения.

**Поверхностное натяжение** – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью.

**Субфаза** – под этим термином понимается раствор, на котором находится монослой.

**Фотохромизм** – процесс, при котором некоторые *амфифильные* органические молекулы, в частности из класса *спиропиранов* претерпевают обратимую структурную перестройку под действием ультрафиолетового и видимого излучения. При этом спектр поглощения молекулы сильно изменяется.

**Центр инверсии** – особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через нее, встретит по обе стороны от нее и на равных расстояниях одинаковые (соответственные) точки фигуры.

**Эксимер** [англ. *excimer* – сокращение от англ. *excited dimer*] – короткоживущая димерная или гетеродимерная молекула, сформированная из двух видов атомов, по крайней мере, один из которых находится в электронном возбужденном состоянии. Эксимеры (зачастую двухатомные) формируются между двумя атомами или молекулами, которые не образовывали бы химическую связь, если бы оба были в основном состоянии. Время жизни эксимеров очень мало и составляет обычно считанные наносекунды. Используются в качестве рабочего тела эксимерного лазера.

**Экстенсивная физическая величина** – величина, обладающая свойством аддитивности (по массе или объёму).

# ПУСТАЯ СТРАНИЦА

ВЫХОДНЫЕ ДАННЫЕ