

[548.737 + 539.2331(048)]

Ю. М. Львов, Л. А. Фейгин. П о л у ч е н и е и с т р у к т у р а
л э н г м ю р о в с к и х п л е н о к . 1. *Получение пленок.* Амфифильные
молекулы, помещенные на границу раздела вода — воздух, располагаются
таким образом, что их гидрофильные части находятся в воде, а гидрофобные—

— на воздухе. Если уменьшать площадь поверхности воды, на которой расположены молекулы (σ), контролируя при этом поверхностное давление (π), то на (π — σ)-диаграмме выделяются три характерных участка: «двумерный газ», когда амфифильные молекулы слабо взаимодействуют, «двумерная жидкость» и «двумерное твердое тело», когда на поверхности воды формируется двумерная кристаллическая решетка.

Если через поверхность со сформированной «двумерной жидкостью» медленно проводить подложку (рис. 1), то на ней формируется монослой амфифильных молекул. Затем подложка проходит в обратном направлении и формируется следующий монослой, молекулы в котором развернуты к

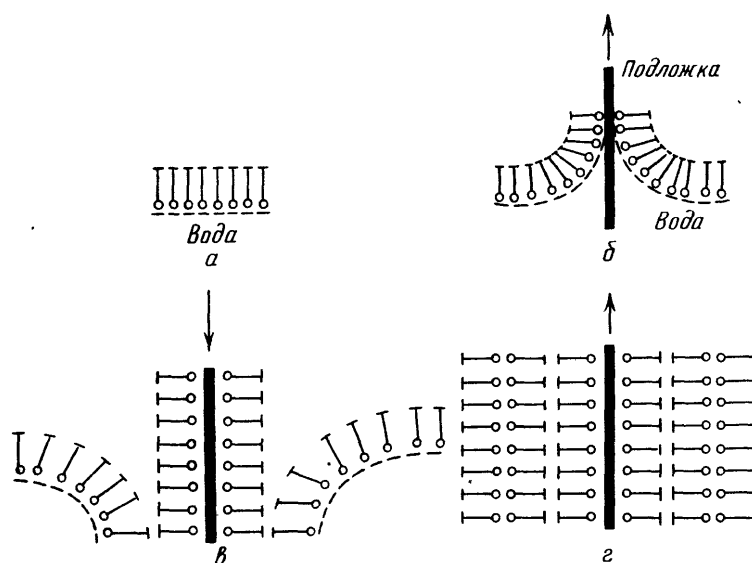


Рис. 1. Последовательность нанесения Л — Б-пленок Y-типа (a — d).
Стрелкой указано направление движения твердой подложки

подложке другим концом. Такие центросимметричные пленки называются пленками Y-типа, если же нанесение получается только при движении подложки в одну сторону, то образуются полярные пленки X- или Z-типа^{1,2}.

В изучение таких пленок на поверхности воды большой вклад внес американский физик И. Лэнгмюр, а его ученица К. Блоджетт развила методы переноса пленок на подложки, поэтому так полученные пленки на подложках называют пленками Лэнгмюра — Блоджетт или Л — Б-пленками. По своей сути Л — Б-метод является методом управляемой послойной кристаллизации амфифильных молекул, позволяющим получать на подложках точно 1, 2, 3, 4, 5, ... 25 и т. д. мономолекулярных слоев.

Л — Б-пленки получены из жирных кислот и их солей, из липидов, перфторированных соединений, а также из широкого класса молекул, обладающих донорно-акцепторными свойствами, и красителей с химически «пришитыми» к ним углеводородными цепочками. В настоящее время созданы диэлектрические, полупроводниковые и проводящие Л — Б-пленки^{3,4}.

2. *Структурный анализ Л — Б-пленок.* Основные методы изучения структуры Л — Б-пленок — рентгеновский малоугловой анализ и электронография^{5,6}. Рентгеноструктурный анализ позволяет получать информацию об общей толщине пленки на подложке, количестве в ней молекулярных слоев, периоде повторяемости, рассчитать профиль электронной плотности поперек слоя, локализовать расположение тяжелых атомов и характерных групп молекул, определить величину наклона углеводородных цепочек в слоях и тип упаковки молекул в двумерную решетку. С помощью электронографии полу-

чают параметры упаковки молекул в решетку, в том числе даже при анализе образцов, содержащих всего один мономолекулярный слой.

Для Л — Б-пленок Y-типа солей жирных кислот $\text{CH}_3[(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-]_2\text{Me}^{2+}$ периоды повторяемости бислоев (D) лежат от 44,1 Å для пальмиатов ($n = 14$) до 64,0 Å для лигноцератов ($n = 22$), причем при увеличении длины углеводородной цепочки на 2 звена период увеличивается на 5,0 Å. Между бислоями остатков жирных кислот расположены ионы металлов, получены пленки с прослойками: Mg, Ca, Mn, Cd, Ba, Pb, Tl.

Кривые интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния от Л — Б-пленок содержат 10—20 рефлексов типа 001, а также осцилляции между рефlekсами — вторичные максимумы функции Лауэ, возможность регистрации которых обусловлена наличием малого числа элементарных

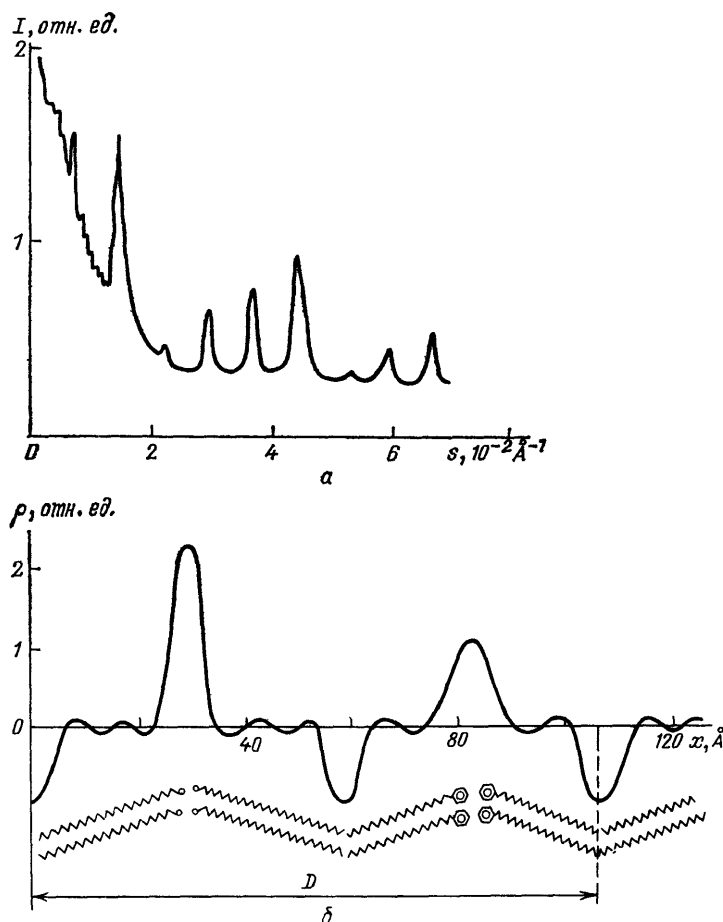


Рис. 2. Интенсивность рентгеновского малоуглового рассеяния в меридиональном направлении от Л — Б-сверхрешетки: (бислой октадецилфенола + бислой бегената Ba)₁₀ (а), профиль ее электронной плотности и схема расположения молекул (б)

ячеек в образцах (рис. 2). Из периода осцилляции (ΔS) рассчитывается общая толщина пленки: $L = 1/\Delta S$, $S = 2 \sin \theta/\lambda$, а анализ набора интегральных интенсивностей рефлексов $I(h)$ позволяет рассчитать профиль электронной плотности:

$$\rho(x) \approx \bar{\rho} + \frac{2}{D} \sum_{h=1}^{h_{\max}} \pm (I(h)h)^{1/2} \cos \frac{2\pi hx}{D}.$$

3. *Молекулярная архитектура*. Л — Б-пленки получают не только одноконтинентными; они могут быть синтезированы из чередующихся слоев различных молекул, что позволяет реализовывать идеи молекулярной архитектуры, т. е. построения различных устройств из молекулярных элементов. Такие пленки называют Л — Б-сверхрешетками.

Если имеется два типа амфифильных молекул: \vec{A} и \vec{B} (стрелки указывают их полярность), то возможны следующие чередования их слоев в Л — Б-пленках: $\vec{A}\vec{A}\vec{A}\vec{A}\vec{A}$, $\vec{B}\vec{B}\vec{B}\vec{B}\vec{B}$, $\vec{A}\vec{A}\vec{A}\vec{A}\vec{A}$, $\vec{B}\vec{B}\vec{B}\vec{B}\vec{B}$, $\vec{A}\vec{B}\vec{A}\vec{B}\vec{A}$, $\vec{A}\vec{B}\vec{B}\vec{A}\vec{B}\vec{B}$, $\vec{A}\vec{A}\vec{B}\vec{B}\vec{A}\vec{A}\vec{B}\vec{B}$. Элементарная ячейка поперек таких пленок включает 1, 2, 3 и 4 слоя молекул, и период повторяемости лежит от 25 до 110 Å. Все указанные варианты чередования молекулярных слоев реализованы^{5,7,8} (в позициях, обозначенных нами \vec{A} и \vec{B} , использованы различные амфифильные молекулы с важными для применений свойствами). На рис. 2 приведена кривая рентгеновского малоуглового рассеяния от Л — Б-сверхрешетки с элементарной ячейкой, включающей бислой октадецилфенола + бислой бегената Ва, ее профиль электронной плотности, и расположение молекул.

Дальнейшим шагом в развитии молекулярной архитектуры явилась разработка методик избирательного воздействия на определенный тип молекул в Л — Б-сверхрешетках. Так, в⁸ развита методика послойной полимеризации в сверхрешетках с рентгеновским и электронографическим контролем процесса. Бислой октадецилфенола полимеризовался облучением электронами с энергией 100 эВ, затем сверху наносился бислой молекул бегената Ва, затем опять наносился и полимеризовался бислой октадецилфенола, затем опять бислой бегената Ва и т. д. Таким образом удалось получить сверхрешетки с полимерными прослойками, сохраняющие тем не менее дальний порядок в укладке слоев (радиус корреляции около 1000 Å, что соответствует 40 молекулярным слоям).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts G. G. // *Adv. Phys.* 1985. V. 34. P. 475.
2. Блинов Л. М. // *Усп. химии*. 1983. Т. 52. С. 1263.
3. Bagroud A., Lesieur P., Ruaudel-Teixier A., Vandevyver M. // *Thin. Sol. Films*. 1985. V. 134. P. 195.
4. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. С. 550.
5. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. С. 751.
6. Троицкий В. И. // *Ibidem*. С. 997.
7. Блинов Л. М., Палто С. П., Юдин С. Г. // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 60. С. 756.
8. Троицкий В. И., Львов Ю. М., Фейгин Л. А. // *ДАН СССР*. 1987. Т. 295, С. 733.

[548.737 + 539.2331(048)]

Л. М. Блинов. Физические свойства и применение лэнгмюровских пленок. Лэнгмюровские пленки или пленки Лэнгмюра — Блоджетт представляют собой стопки мономолекулярных слоев поверхностно-активных веществ, перенесенных с водной поверхности на твердую подложку. Эти пленки являются квазидвумерными частично упорядоченными структурами и обладают уникальным набором электрических, магнитных, оптических и других свойств¹⁻³.

Пленки Лэнгмюра — Блоджетт 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, и их свойства сильно различаются для продольного и поперечного направлений относительно нормали к пленке;