



ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие



2009

ГОУ ВПО Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского

**Климов Б.Н., Штыков С.Н., Горин Д.А., Иноземцева О.А.,
Глуховской Е.Г., Яценко А.М., Колесникова Т.А.**

**ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие
для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий

Под общей редакцией
проф. *Климова Б.Н.* и проф. *Штыкова С.Н.*

2009

УДК 620.3+544-0.22.532 (075.8)

ББК 30.3.я73+24.5я73

К49

Климов Б.Н., Штыков С.Н., Горин Д.А., Иноземцева О.А., Ященко А.М., Колесникова Т.А.

К49 Физико-химия наноструктурированных материалов: Учеб. пособие для студ. фак. нано- и биомедицинских технологий / Под общ. ред. Климова Б.Н., Штыкова С.Н. - Саратов: 2009. – 217 с.: ил.

ISBN 978-5-98116-055-4

В учебном пособии кратко изложены основные теоретические положения в рамках учебного курса «Физико-химия наноструктурированных материалов».

Пособие ориентировано на студентов, обучающихся по специальностям «Нанотехнология в электронике», «Материаловедение и технология новых материалов» и направлений «Биомедицинская инженерия», «Электроника и микроэлектроника», и будет полезно аспирантам, преподавателям, инженерам и ученым, специализирующимся в области нанотехнологий.

Рекомендуют к печати:

Кафедра физики полупроводников
факультета нано- и биомедицинских технологий
Саратовского государственного университета,
доктор химических наук, профессор *И.Д. Кособудский*,
Саратовский государственный технический университет, кафедра химии

УДК 620.3+544-0.22.532 (075.8)

ББК 30.3.я73+24.5я73

ISBN 978-5-98116-055-4

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	10
1.1. Наносистемы.....	11
1.2. Характерные свойства организованных сред	16
1.3. Наноматериалы	17
1.4. Список использованных источников	20
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ	22
2.1. Химический потенциал. Свободная энергия Гиббса и Гельмгольца	22
2.2. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела.....	27
2.2.1. Поверхностная энергия и её анизотропия. Поверхностное натяжение	27
2.2.2. Процессы на поверхности и в приповерхностных слоях.....	31
2.2.2.1. Физическая и химическая адсорбция.....	31
2.2.2.2. Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнения изотермы Ленгмюра	37
2.2.2.3. Адсорбция на границе жидкий раствор - газ. Поверхностно-активные вещества	39
2.2.2.4. Адсорбция на границе твердое тело – жидкий раствор	46
2.2.2.5. Адгезия и смачивание	49
2.2.2.6. Свойства наноструктурированных поверхностей.....	51
2.2.3. Структура поверхности и межфазных границ. Уравнения и характеристики условий термодинамической стабильности межфазных границ в наносистемах.....	52
2.2.4. Обработка поверхности и условия сохранения ее свойств	53
2.2.5. Реконструкция и релаксация поверхностей	54
2.2.6. Особенности поверхностных процессов в микро- и наноструктурах. Размерные эффекты и фазовые переходы	55
2.3. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования. Механизмы образования твердой фазы.	57
2.4. Механизмы роста пленок на реальных подложках	60
2.4.1. Зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Хирса-Паунда.....	60
2.4.2. Послойный механизм роста по модели Коссея-Странского-Каишева	61
2.4.3. Спиральный (или дислокационный) механизм роста по модели Бартона-Кабреры-Франка.....	62
2.4.4. Эпитаксиальный рост	62
2.4.5. Самоорганизация наноразмерных упорядоченных структур. Механизм Странского-Крастанова	63
2.5. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества	67
2.6. Список использованных источников	69
3. ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ И ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ	70
3.1. Исследование монослоев поверхностно-активных веществ на водной поверхности	70
3.2. Исследование стабильности монослоев ПАВ на водной поверхности.....	76
3.3. Перенос монослоев на твердые подложки. Способы переноса. Коэффициент переноса.....	82
3.3.1. Способ Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.....	84
3.3.2. Особенности нанесения монослоев	87
3.3.3. Техника нанесения монослоев	89

3.4. Список использованных источников	92
4. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (Коллоидные кластеры и наноструктуры)	94
4.1. Классификации дисперсных систем	94
4.2. Наночастица и золи из наночастиц	95
4.3. Коллоидные растворы. Коллоидные состояния	97
4.4. Получение коллоидных систем	97
4.5. Лиофильность и лиофобность коллоидов	98
4.6. Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ	99
4.6.1. Классификация коллоидных ПАВ	99
4.6.2. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ	101
4.6.2.1. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз	101
4.6.2.2. Самопроизвольное мицеллообразование	102
4.6.2.3. Солюбилизация	103
4.6.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение	104
4.6.3.1. Факторы, влияющие на величину ККМ	104
4.6.3.2. Методы определения критической концентрации мицеллообразования	105
4.7. Лиофобные золи	105
4.7.1. Двойной электрический слой	106
4.7.1.1. Образование ДЭС путем ионной адсорбции	108
4.7.1.2. Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала электрического поля на границе фаз	109
4.7.2. Устойчивость коллоидных систем	111
4.7.2.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость	111
4.7.2.2. Термодинамические основы и факторы агрегативной устойчивости	112
4.7.2.3. Изменение агрегативной устойчивости с помощью электролитов	113
4.7.3. Пептизация	114
4.7.4. Седиментационное равновесие	115
4.7.5. Диффузия в коллоидных системах	116
4.7.6. Организация и самоорганизация коллоидных структур	116
4.8. Оптические свойства металлических коллоидов и плазмонные колебания	117
4.8.1. Поверхностный плазмонный резонанс	119
4.9. Магнитные свойства наноразмерных структур	122
4.9.1. Однодоменность и суперпарамагнетизм. Поверхностные и размерные эффекты, роль межчастичных взаимодействий	122
4.9.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование	125
4.9.3. Гигантское магнитосопротивление	126
4.9.3.1. Спин-поляризованное рассеяние носителей тока в металлических ферромагнетиках	127
4.9.3.2. Экспериментальное обнаружение и изучение гигантского магнитосопротивления	129
4.9.3.3. Объяснение гигантского магнитного сопротивления на основе зонной теории	131
4.10. Список использованных источников	133
5. ПОЛИИОННАЯ СБОРКА КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СЛОЕВ И МИКРОКАПСУЛ	135
5.1. Полиэлектролиты	136
5.2. Полиэлектролитные покрытия, сформированные по методу полиионной сборки на плоских подложках	138

5.2.1. Суть метода полиионной самосборки	138
5.2.2. Технология создания планарных наноразмерных покрытий	141
5.2.3. Структура и свойства многослойных ПЭ пленок	145
5.2.4. Применение пьезокварцевого микровзвешивания для исследования формирования планарных покрытий	148
5.3. Формирование полиэлектролитных микрокапсул	153
5.3.1. Технология создания микрокапсул	154
5.3.2. Микрочастицы, используемые в качестве ядер для формирования капсул	156
5.3.3. Методы исследования свойств микрокапсул	160
5.3.4. Физико-химические свойства микрокапсул. Проницаемость оболочек и методы капсуляции	161
5.3.4.1. Влияние pH	163
5.3.4.2. Влияние ионной силы и полярности растворителя	164
5.3.4.3. Влияние температуры	165
5.3.5. Нанокompозитные микрокапсулы и способы их получения	168
5.3.5.1. Адсорбция наночастиц	169
5.3.5.2. Химические методы синтеза наночастиц	170
5.3.6. Методы дистанционного воздействия на проницаемость оболочек микрокапсул	172
5.3.6.1. Лазерное излучение	173
5.3.6.2. Переменное магнитное поле	176
5.3.6.3. Микроволновое излучение	176
5.3.6.4. Ультразвук	178
5.4. Список использованных источников	187
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	189
Лабораторная работа № 1 Исследование монослоев поверхностно-активных веществ на водной поверхности	189
Лабораторная работа № 2 Исследование стабильности монослоев ПАВ на водной поверхности	192
Лабораторная работа № 3 Перенос монослоев на твердые подложки. Способы переноса. Коэффициент переноса	193
Лабораторная работа № 4 Получение магнитной жидкости на основе наночастиц магнетита	195
Лабораторная работа № 5 Получение планарных наноразмерных покрытий методом полиионной сборки	197
Лабораторная работа № 6 Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания для исследования процесса адсорбции нанокompозитных систем	202
Лабораторная работа № 7 Получение сферических микрочастиц карбоната кальция	206
Лабораторная работа № 8 Формирование полиэлектролитных микрокапсул	208
ПРИЛОЖЕНИЯ	211

ВВЕДЕНИЕ

На рубеже веков сформировалась, а в последнее десятилетие опережающими темпами развивается новая междисциплинарная область науки – нанонаука, изучающая явления, системы и материалы на нанометровом уровне, когда физические, химические и биологические свойства вещества радикально отличаются от таковых для обычного макроскопического состояния. Значительный прогресс в синтезе, модификации и методах исследования наноразмерных материалов привел к появлению в этой области самостоятельной дисциплины, получившей название «физико-химия наноструктурированных материалов». В настоящее время данная дисциплина входит в перечень предметов, предусмотренных государственным образовательным стандартом по специальности «Нанотехнологии в электронике».

В качестве основного учебного пособия по данному курсу рекомендуется книга Суздалева И.П. «Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов», основным недостатком которой является адресация больше к академическим работникам, чем к студенческой аудитории. Кроме того, часть материала, предусмотренного государственным образовательным стандартом, в данной книге отсутствует. Некоторые вопросы, например, технология формирования наноструктур методом последовательной адсорбции, в частности технология Ленгмюра-Блоджетт или метод полиионной сборки, рассмотрены недостаточно подробно. Отсутствует информация, касающаяся одного из новых объектов современного микромира – полиэлектролитных микро- и нанокапсул, имеющих перспективы применения в областях, связанных с биологией, медициной и тонкой химической технологией.

В настоящем пособии мы постарались устранить некоторые недостатки пособия И.П. Суздалева. Кроме того, нами подробнее изложены те разделы дисциплины, которые непосредственно связаны с научными интересами сотрудников факультета и обеспечены материально-технической базой для проведения как практических занятий, так и научных исследований. Особенностью данного пособия является также то, что представленный материал может служить хорошей основой для теоретической подготовки студентов, приступающих к выполнению практикума по данному курсу, и дополнять подготовленное ранее практическое руководство к лабораторным работам (Б.Н.Климов, С.Н. Штыков, Д.А.Горин, Е.Г. Глуховской, А.А. Невешкин, С.А. Портнов, А.М. Яценко, О. А. Иноземцева, А.Л. Карагайчев, С.С. Румянцева, Физико-химия наноструктурированных материалов: Руководство к лабораторному практикуму. Саратов, 2008, 97 с. ISBN 978-5-98116-005).

Учебное пособие Климова Б.Н., Штыкова С.Н., Горина Д.А., Иноземцевой О.А., Яценка А.М., Портнова С.А. «Физико-химия наноструктурированных материалов» включает в себя достаточно

подробное описание некоторых типов наноматериалов и наноструктур (тонкие пленки, нано- и микрокомпозиты, организованные среды, микрогетерогенные системы), их классификацию и физико-химические свойства. В пособии 203 страницы, оно содержит 5 глав, каждая из которых посвящена отдельной проблеме и имеет собственный список использованных источников.

Первая глава включает классификацию наносистем и наноматериалов. В данной главе приведены определения таких понятий как наноука, нанотехнологии, наноиндустрия, наносистемы и наноматериалы. Рассмотрены различные наносистемы и организованные среды на их основе, а также характерные свойства организованных сред. Кратко перечислены виды наноматериалов и их основные свойства.

Во второй главе пособия представлен теоретический материал, необходимый для понимания природы процессов, происходящих на поверхности и в приповерхностных слоях – адсорбции, адгезии, смачивания, рассмотрены структура и свойства поверхности и межфазных границ, их релаксация и реконструкция, механизмы роста эпитаксиальных слоев, а также механизмы зародышеобразования и самоорганизации в тонких пленках.

Третья глава пособия посвящена монослоям органических молекул на границе раздела жидкой и газообразной фаз, и технологии формирования моно- и мультислойных наноразмерных пленок Ленгмюра-Блоджетт, исследованию их свойств, а также основным параметрам, характеризующим эти структуры.

Четвертая глава пособия включает рассмотрение гетерогенных систем (коллоидных растворов твердых частиц, мицеллярных агрегатов и т.д.), их свойств и характеристик, способов получения и стабилизации. Достаточно подробно описаны специфичные для наноразмерных структур оптические и магнитные свойства, такие как поверхностный плазмонный резонанс, гигантское магнитосопротивление и суперпарамагнетизм.

Пятая глава посвящена методу полиионной сборки, применяемому для формирования планарных покрытий и полиэлектролитных микрокапсул. Особое внимание уделено созданию нанокомпозитных структур, позволяющих достаточно эффективно управлять физико-химическими свойствами данных систем. Подробно описаны возможности направленного изменения данных свойств в процессе реализации технологии капсулирования, контролируемой доставки и высвобождения капсулированного вещества.

Подготовка высококвалифицированных специалистов в области нанотехнологий невозможна без получения практических знаний, как в области создания наноструктурированных материалов, так и в методах исследования их физических и химических свойств. Выполнение практических работ является важной составляющей подготовки кадров, поскольку наряду с теоретическими знаниями помогает сформировать

профессиональные умения и навыки. Методические разработки, представленные в данном пособии, являются уникальными, поскольку фундаментом для их создания явился опыт собственной экспериментальной научной работы авторов в области молекулярных нанотехнологий, накопленный в течение 15 лет в Саратовском государственном университете, а также совместные исследования с учеными института коллоидов и поверхностей им. Макса Планка (Потсдам, Германия) и университета королевы Марии (Лондон, Великобритания).

В заключение следует отметить, что курс «Физико-химия наноструктурированных материалов» предусмотрен учебным планом дневного отделения по специальности **«Нанотехнология в электронике»** факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ. Данное пособие может быть также полезно студентам, обучающимся по следующим специальностям: «Микроэлектроника и твердотельная электроника», «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы», «Материаловедение и технология новых материалов», «Медицинская физика» и направлений «Электроника и микроэлектроника», «Биомедицинская инженерия» и «Нанотехнология», а также аспирантам и ученым, работающим в области создания наноразмерных покрытий и микрокапсул.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Согласованное понимание научным и образовательным сообществом новой области науки и технологии, обозначаемой термином “нано”, требует её ясного описания и классификационных обобщений, что важно для дальнейшего развития данного направления. Наиболее популярным на сегодняшний день является термин “*нанотехнологии*”, однако на самом деле он не раскрывает всех аспектов области, относящейся к области “нано”, а иногда и вводит в заблуждение, поскольку предполагает, что технологии должны развиваться впереди науки.

Для устранения неопределенности в этой новой междисциплинарной и широкой области деятельности специалистов разных направлений (физиков, химиков, биологов, материаловедов, технологов) необходимо разделить ее на несколько взаимосвязанных, но разных направлений. К ним следует отнести:

- *нанонауку;*
- *наноматериалы и наносистемы;*
- *нанотехнологии;*
- *наноиндустрию и нанобизнес.*

Дадим ряд определений, характеризующих эти термины.

Нанонаука – междисциплинарная фундаментальная наука, изучающая явления, системы и материалы на нанометровом уровне, когда физические, химические и биологические свойства вещества *радикально отличаются* от таковых для обычного макроскопического состояния. С этой точки зрения свойства, обусловленные наноразмерным состоянием материи, *более важны, чем сам размер*.

Это определение базируется на многочисленных примерах из области физики, химии, биологии, в которых показано, что переход от макро размеров к размерам в диапазоне 1-10 нм приводит к появлению *качественных* изменений физико-химических свойств вещества.

Наноматериалы – это объекты различного размера, формы, состава и морфологии, в которых, по крайней мере, один из трех размеров меньше 100 нм. Однако, опять следует помнить, что свойства важнее размера, и если свойства частиц с размером меньше 100 нм не отличаются от таковых для обычных макрочастиц этого вещества, то такие материалы не должны входить в категорию наноматериалов.

Наносистемы – это различные организованные в результате самосборки наноразмерные ансамбли или агрегаты, а также молекулы-рецепторы, образующие в растворе или на поверхности собственную *нанопсевдофазу* и способные существенно изменять свойства индивидуальных веществ, включенных в их структуру, а также веществ, являющихся компонентами химических или биохимических реакций. Поскольку наносистемы не существуют вне раствора или границы раздела

фаз, они не могут быть отнесены к наноматериалам, которые представляют собой индивидуальные вещества и могут быть товарным продуктом.

Нанотехнологии – это манипулирование индивидуальными атомами, молекулами и наноразмерными объектами для создания, производства и применения физических, химических или биологических материалов, структур, устройств и систем в масштабе 1-100 нм. Нанотехнологии можно рассматривать как мостик между академической нанонаукой, nanoиндустрией и бизнесом.

Наноиндустрия – производства, продукция которых обладает свойст-вами, определяемыми наноразмерным уровнем организации вещества.

Нанобизнес – бизнес, основанный на использовании нанотехнологий.

Известно, что на начало 2006 г. в мире существовало около 16 000 нанотехнологических компаний, число которых до этого времени удваивались каждые 1.5 года. В нанобизнесе участвует 50 стран. Общее финансирование бюджетное и внебюджетное в 2006 г. в мире составляло около 110 млрд. долл. Нанотехнологии используются в производстве 80 групп потребительских товаров, 600 видов сырьевых материалов, комплектующих изделий и промышленного оборудования, среди которых 35% - наноматериалы; 30% - наноэлектроника; 18% - фармацевтика; по 10% - катализаторы и экология; 7% - транспорт.

1.1. Наносистемы

Наносистемы существуют в растворе и образуют вместе с растворителем так называемые *организованные среды*. Согласно составу молекул, образующих наносистемы, и механизму их образования можно выделить два типа организованных сред:

- жидкие среды, содержащие самоорганизующиеся супрамолекулярные *мицеллярные* наносистемы;
- среды, содержащие *молекулы-рецепторы*, обладающие трехмерной внутренней полостью.

Мицеллярные системы представляют собой лиофильные коллоидного размера ансамбли (агрегаты) нескольких десятков (в среднем 20-150) гидрофильных молекул или ионов мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ), образующих дисперсную фазу, которая распределена в общей массе водного или неводного растворителя (дисперсионная среда). Кроме ПАВ, в их состав могут входить еще два-три других компонента. Мицеллярные системы могут образовываться и на твердой поверхности, образуя гемимицеллы (полумицеллы) и адмицеллы (адсорбционные бислои). В мицеллярных системах непрерывно протекают два противоположных процесса: их образование и распад. Так, период полураспада мицелл ПАВ лежит в интервале от нескольких миллисекунд до 1 секунды, а время жизни молекулы ПАВ в мицелле $10^{-5} - 10^{-7}$ сек.

Примерами мицеллярных систем являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии (вода/масло и масло/вода), везикулы, липосомы, дендримеры, функционализированные наночастицы металлов, пленки Ленгмюра-Блоджетт, жидкие кристаллы, образованные дифильными молекулами или ионами ПАВ, модели которых приведены на рис.1.1.

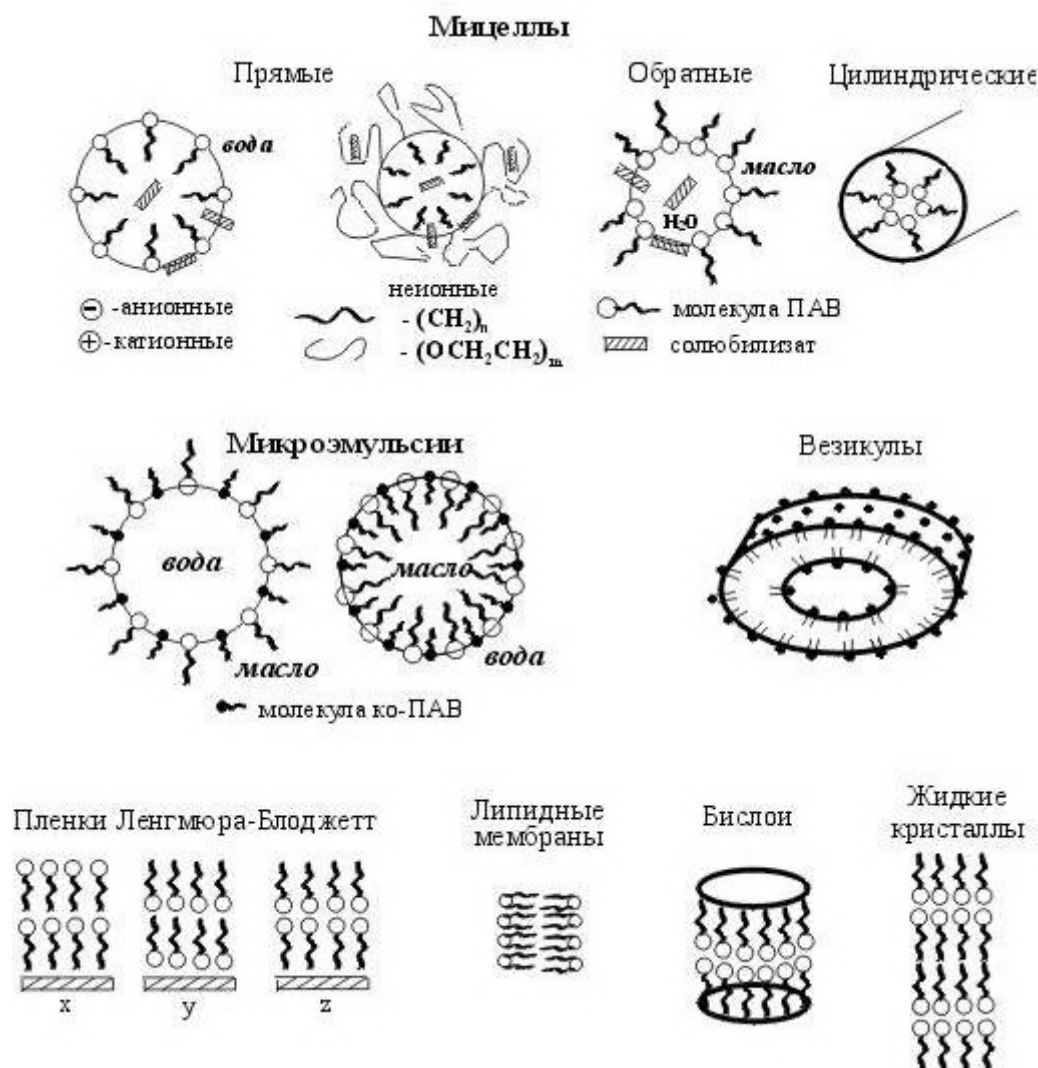


Рис.1.1. Модели мицеллярных систем, образующихся в растворе

Микрофаза *прямых* мицелл отделена от дисперсионной среды (воды) слоем, содержащим полярные головные группы ПАВ (см. рис.1.1), и оболочкой из сильно удерживаемых молекул воды. Этот слой часто называют межфазной поверхностью раздела, а в случае ионных ПАВ, слоем Штерна. Свойства межфазного слоя (жесткость, гибкость, проницаемость для воды, локальная ионная сила или электростатический потенциал и pH) можно изменять, добавляя электролиты, органические растворители или коПАВ.

Мицеллообразование является самопроизвольным процессом, т.е. изменение потенциала Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Основной вклад в образование прямых мицелл ПАВ в водной среде вносит не энтальпийный

(ΔH), а энтропийный ($T\Delta S$) фактор. Это связано с тем, что при образовании ансамбля молекул ПАВ изменяется не только их состояние, но и состояние воды. Термодинамической движущей силой образования прямых мицелл ПАВ в воде является гидрофобное взаимодействие (гидрофобный эффект), выражающийся в выталкивании неполярных углеводородных радикалов молекул (ионов) ПАВ из воды и их объединении в ядре мицеллярной системы (рис.1.1.). В результате устраняется их контакт с водой и уменьшается её структурированность.

Мицеллы и микроэмульсии термодинамически устойчивые системы. Чем длиннее углеводородный радикал, тем больше выигрыш энергии и тем меньшая концентрация молекул (ионов) ПАВ требуется для их объединения. Концентрация, при которой в растворе начинают образовываться мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Кроме величины ККМ, мицеллы характеризуются *числом агрегации*, т.е. числом молекул (ионов) ПАВ, образующих мицеллу. Число агрегации прямых мицелл зависит от многих факторов и может изменяться в среднем от 40 до 150.

В органических растворителях лиофобными становятся полярные группы дифильных молекул ПАВ. Поэтому в растворе формируются *обратные* мицеллы, в которых полярные группы направлены в ядро, а углеводородные радикалы - в сторону неводного растворителя (см. рис.1.1). Присутствие небольших количеств воды стимулирует образование обратных мицелл и увеличивает размер водного полярного ядра и самих мицелл. Движущие силы и механизм образования обратных мицелл в неполярных растворителях отличаются от прямых мицелл, образующихся в воде, числа их агрегации также меньше (20-80).

Форма прямых и обратных мицелл, в зависимости от концентрации ПАВ, присутствия электролитов или других добавок, может быть сферической, цилиндрической, пластинчатой (см. рис. 1.1), однако эти модельные представления не столь однозначны. При фазовом описании мицеллы используется модель двухфазной системы с внутренней мицеллярной фазой, внешней фазой растворителя и поверхностью их раздела.

Микроэмульсиями называют гомогенные, прозрачные, оптически изотропные и термодинамически устойчивые дисперсные системы, самопроизвольно образующиеся при смешивании нерастворимых друг в друге воды и углеводорода (масла) в присутствии ПАВ. Если дисперсионная среда микроэмульсий - вода, их относят к типу масло/вода (м/в), если углеводород - к типу вода/масло (в/м). Существует и промежуточная биконтинуальная форма микроэмульсий, обладающая большой вязкостью, в которой друг с другом соседствуют протяженные области воды и масла. В большинстве случаев в состав микроэмульсий входит еще четвертый компонент – коПАВ, молекулы которого встраиваются в поверхность раздела мицелла/растворитель. Примерами

коПАВ являются алифатические спирты или амины с числом углеродных атомов в неполярном радикале от четырех до восьми. Размеры микроэмульсий (5-50 нм) существенно больше мицелл (2-10 нм). Наиболее важным преимуществом микроэмульсий перед мицеллами является их большая солюбилизационная емкость, что обычно используют в методах разделения и концентрирования веществ.

Микроэмульсии нельзя рассматривать как эмульсии с каплями очень маленького размера, их свойства различаются на фундаментальном уровне. Эмульсии не образуются самопроизвольно, они являются нестабильными дисперсными системами, в которых капли будут обязательно коалесцировать (объединяться) и произойдет разделение исходных несмешивающихся фаз. Примерами эмульсий «масло в воде» являются краски, клеи, фармацевтические или нефтяные эмульсии. Эмульсией «вода в масле» является маргарин.

В *везикулах* роль поверхности раздела с водой выполняет замкнутый бислой молекул ПАВ, содержащих, как правило, два углеводородных радикала (см. рис.1.1). Внутри везикулы также находится вода. В зависимости от способа получения, везикулы могут быть однослойными с диаметром 20–50 нм или 100-1000 нм, а также многослойными с диаметром от 0.5 до 10 мкм, когда внутри одной везикулы содержится ещё одна или несколько других. *Липосомами* называют везикулы, роль ПАВ в которых выполняют природные фосфолипиды, например дипальмитоилфосфатидилхолин. Если липид не содержит фосфор, то такие везикулы называют *наносомами*.

Поверхностно-активные вещества липидной или полимерной природы, а также полиэлектролиты применяют для целей капсулирования различных жидких и твердых гидрофобных веществ, например фармпрепаратов, и последующей адресной доставки к пораженному органу. Примерами капсул-контейнеров являются липосомы и везикулы.

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) получают последовательным многократным переносом организованных монослоев дифильных молекул с поверхности раздела вода/воздух на твердую подложку в специальной ванне Ленгмюра. Монослой на поверхности воды может быть смешанным, т.е. содержать, например, хромофорный реагент, люминофор или хелат металла, которые, таким образом, также переносятся на подложку при получении многослойной ПЛБ.

Образование мицеллярных систем в результате *самопроизвольной ассоциации* молекул (ионов) ПАВ в растворе, происходящей при определенных условиях (концентрации, температуре или соотношении компонентов) и не связанной с возникновением межмолекулярных химических связей, позволяет отнести их к *супрамолекулярным* структурам. Такие спонтанно агрегированные ансамбли молекул коллективно образуют в растворе собственную специфическую микро- или нанофазу, характеризующуюся более или менее определенной

организацией на микроскопическом уровне и характерными макроскопическими свойствами. В то же время, своеобразность такой микрофазы состоит в том, что она практически не имеет макроскопического аналога.

Представителями *второй группы* организованных сред являются растворы различных молекул-рецепторов (циклодекстринов, каликсаренов, циклофанов, циклопептидов, кавитандов, карцерандов и т.д.), образующих в пространстве жесткие трехмерные полости (рис. 1.2.).

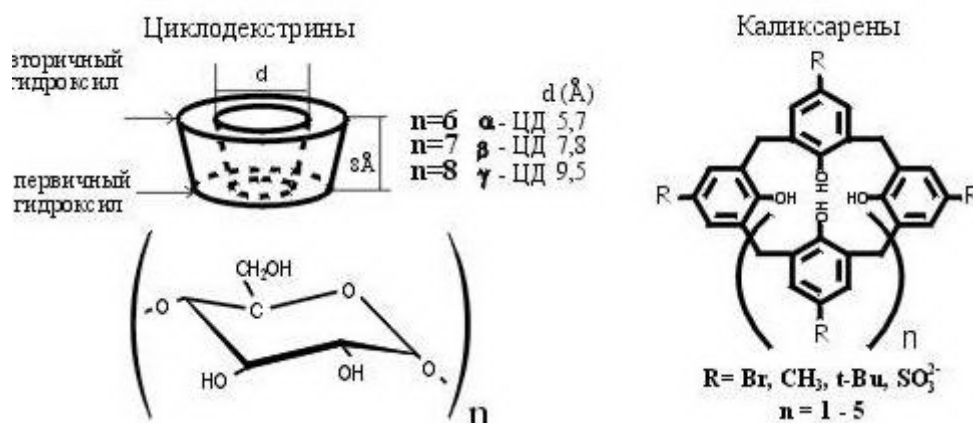


Рис. 1.2. Примеры молекул-рецепторов

Такие полости выступают в роли “хозяев” (рецепторов) для солюбилизованных органических реагентов или анализируемых молекул – “гостей” (субстратов). Согласно определению нобелевского лауреата Ж.-М. Лена, систему “гость-хозяин” называют супермолекулой, а её образование лежит в основе принципа *молекулярного распознавания* в аналитической химии и биохимии. В ряде случаев, включая протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные реакции и процессы адсорбции веществ или дезактивации и переноса энергии в возбужденном состоянии, полость внутри указанных молекул-рецепторов может также рассматриваться в качестве микросевдофазы с присущими ей локальными свойствами среды.

В целом, термин *организованные среды* относят к прозрачным, оптически изотропным растворам, в которых в основной массе растворителя (водного или неводного) присутствуют супра- или супермолекулярные системы, образующие собственную микросевдофазу (нанофазу). Таким образом, жидкие организованные среды гомогенны и однофазны в макромасштабе, но микрогетерогенны и двухфазны на наноуровне.

Если химическая реакция протекает не в основной массе раствора, а в такой наноразмерной микрофазе, то последнюю называют микрореактором или *нанореактором*.

1.2. Характерные свойства организованных сред

Принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от обычных гомогенных растворов (водных, неводных или водно-органических) состоит в том, что определяющую роль в них играет *локальный эффект*. Это означает, что изменение свойств веществ, солюбилизированных в организованных системах, обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем растворителе. Можно выделить ряд основных признаков организованных сред (систем).

1. Способность солюбилизировать (растворять) вещества нерастворимые в растворителе, образующем дисперсионную среду.

2. Способность сближать и концентрировать компоненты аналитической реакции в микрофазе организованной системы, даже если они значительно различаются по гидрофобности.

3. Многоцентровое и многофункциональное (электростатическое, донорно-акцепторное, ван-дер-ваальсовое, гидрофобное) взаимодействие компонентов или частей микрофазы с солюбилизированным субстратом, среди которых гидрофобное играет доминирующую роль.

4. Ярко выраженные ориентированная сорбция и эффект полости, при которых природа и геометрическое соответствие хозяина и гостя являются определяющими факторами связывания субстрата-аналита.

5. Значительная микрогетерогенность среды внутри микропсевдофазы в направлении от межфазной поверхности раздела с водой (растворителем) к её центру, выражающаяся в резком изменении диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и других физико-химических свойств среды.

Спектроскопическими методами с помощью различных молекулярных зондов установлено, что солюбилизированные вещества, в том числе и компоненты химической реакции, в зависимости от своей природы и природы мицеллярной системы или молекулы-рецептора, могут локализоваться в самых различных местах организованной системы. При этом гидрофильные компоненты реакции концентрируются на/вблизи полярной поверхности раздела мицелла-вода, а гидрофобные в различных частях гидрофобного ядра, т.е. реализуется их вынужденное концентрирование, сближение и последующее взаимодействие. В связи с этим уникальные свойства водной среды, необходимые для приведения в активное состояние гидрофильных компонентов химической реакции, сочетаются с гидрофобным и ориентирующим микроокружением мицеллярных систем для неполярных реагентов.

Эффективные физико-химические параметры среды в различных частях организованной системы, определяемые с помощью спектральных зондов, (локальная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{эфф.}$), микрополярность, микровязкость, микрокислотность) будут сильно различаться. Так величина $\epsilon_{эфф}$ в микроокружении солюбилизированного

реагента при его переходе из водной фазы в мицеллярную на расстоянии 1-1.5 нм может изменяться от 78 до 5-6. Такой резкий градиент указанных параметров вместе с возможностью изменять место локализации реагента позволяют направленно влиять на свойства каждого из компонентов химической реакции.

Солюбилизация участников химической реакции в микрофазе организованной системы существенно изменяет их гидрофобные свойства, гидратацию, “жесткость” и конформацию молекул, а, вследствие этого, целый ряд физико-химических, спектроскопических, электрохимических и адсорбционных свойств. Происходит изменение характера распределения заряда в молекуле, эффективности внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения и электрона, межфазного распределения частиц, растворимости, скорости, направления и состояния равновесия химических реакций.

Указанные особенности лежат в основе механизма физико-химического действия организованных сред как на свойства компонентов химических реакций, так и процессы разделения веществ. Отмечается, что перечисленные свойства организованных сред во многом подобны таковым для активных центров ферментов. Это позволяет провести формальную аналогию между реакциями в организованных средах и биологических системах и назвать первые *биоподобными*.

1.3. Наноматериалы

Наноматериалы – собирательный термин, объединяющий обширные классы веществ, размеры структурных элементов которых лежат в диапазоне от 1 до 100 нм. Рассмотрим их наиболее характерные свойства, к которым относятся:

1. **Высокое отношение доли поверхностных атомов к объемным.** Так при размере частиц 3 нм на их поверхности находится около 50%, а 1.5-2 нм - около 80% составляющих их атомов. Именно это является главной причиной высочайшей каталитической активности наночастиц в химических и биохимических реакциях.

2. **Квантово-размерные эффекты**, которые особенно велики, когда размеры частиц сопоставимы с корреляционным радиусом физического явления (длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами магнитного домена).

«Внутренние атомы» наночастиц формируют *непрерывную* энергетическую зону, а энергетические уровни «поверхностных» атомов *дискретны* и четко выражены. Наиболее сильно эффект проявляется для полупроводниковых наночастиц (меньше 10 нм) с большим радиусом экситона, в которых электроны ведут себя как в изолированном атоме.

3. **Отсутствие дефектов кристаллической решетки**, обуславливающее высокую прочность наноматериалов, например углеродные нанотрубки в десятки раз прочнее стальных.

Наноматериалы обладают уникальными *оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами*, имеют разнообразный *состав и функции* (органические, неорганические соединения; металлы, полупроводники, магнитные материалы, оксиды, халькогениды и т.д.), *форму* (наносферы, наностержни, нанопроволоки, наноленты, нанотрубки, нанокубики, трехгранные нанопризмы, нанопористые материалы, наномембраны, нанопленки, нановолокна, нанокольца, квантовые точки и т.д.), позволяют *легко функционализировать поверхность* частиц (физическим, химическим, биологическим путем), что является основой создания различных функциональных наноразмерных устройств, например химических сенсоров.

Общепринятой классификации наноматериалов пока не существует. Одни авторы выделяют 3 типа наноструктур: *квантовые ямы* (двумерные объекты типа графена), *квантовые нити* (одномерные объекты) и *квантовые точки* – нульмерные объекты. Другие делят наноматериалы по их морфологии или предназначению.

Рассмотрим примеры некоторых наноматериалов несколько подробнее.

Квантовыми точками обычно называют нанокристаллы полупроводников CdS, CdSe, CdTe; ZnS, ZnSe; PbS, PbSe, PbTe диаметром 2-8 нм. Оптический аналитический сигнал квантовых точек формируется в результате эффектов *поверхностного плазмонного резонанса и усиленной поверхностью КР-спектроскопии*. При этом наблюдается усиление поглощения и рассеяния света, усиление или тушение флуоресценции, происходит флуоресцентный резонансный перенос энергии (FRET) и другие процессы.

Характеристические свойства квантовых точек (в растворе или при включении в полимер):

- сверхвысокий квантовый выход люминесценции;
- зависимость положения полосы поглощения и люминесценции от природы, размера и формы частиц; так при изменении размера частиц CdS от 3 до 7 нм максимум спектра поглощения сдвигается примерно с 500 до 700 нм, а частицы ZnS или PbS размером 3 нм поглощают в растворе примерно при 400 и 1000 нм, соответственно;
- относительно узкие спектральные полосы (7 - 40 нм).

Первая публикация по применению квантовых точек в качестве биологических меток впервые появилась в 1998 г. (Nie et. al).

Биоконъюгаты на основе квантовых точек имеют следующие преимущества над органическими красителями:

- 10-100 раз большая яркость люминесценции по сравнению с Родамином 6G;
- в 100 раз большая устойчивость к фотообесцвечиванию;

- длительная стабильность фотолюминесценции (несколько месяцев);
- узкая ширина спектров поглощения и флуоресценции (7-40 нм).

Применение квантовых точек требует предварительной модификации поверхности полупроводника. Основная область применения - сенсоры на катионы (Zn, Cu, Ag, Ni, Mn(II)); анионы (CN, J), низкомолекулярные комплексы аминов, раковые ДНК, гепатит В, гепатит С, детектирование мутаций хромосом и т.д.

Среди других типов наночастиц наибольшее применение нашли *золотые наночастицы* и нанотрубки, получение которых стало достаточно доступным, причем они имеются и в коммерческой продаже.

Наночастицы на основе Au, Ag, Au-Ag применяют в основном для *оптического* (Mirkin et. al., 1996 г.) (поглощение, флуоресценция, рассеяние света), *электрического и электрохимического детектирования* биомолекул (олигонуклеотиды, ДНК). Их также необходимо предварительно модифицировать. Чувствительность фотометрического детектирования при каталитическом осаждении серебра на поверхности золота растет в 200 000 раз (сканер позволяет детектировать 50 фемтомолей (10^{-15} моля), а комбинирование золотых и магнитных наночастиц + осаждение серебра позволяет определять 500 зептомолей для ДНК (10^{-21} моля). Описаны фантастические величины молярных коэффициентов поглощения модифицированных золотых наночастиц, равные $3 \cdot 10^{11}$ л·моль·см⁻¹, а Релеевское рассеяние в некоторых случаях растет на 14-15 порядков!

Магнитные наночастицы получают на основе Fe₃O₄, Fe₃S₄, MeO·Fe₂O₃ (где Me: Ni, Co, Mg, Zn, Mn и т.д.) и используют в *оптических и электрохимических* (иммунных) биосенсорах. Сверхпарамагнитные частицы являются идеальными метками, так как легко намагничиваются до больших величин магнитных моментов.

Существуют *наночастицы и пористые материалы* на основе кремния (тушение люминесценции), наночастиц лантаноидов, а также оксидов и карбонатов металлов (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SrCO₃), применяемых в качестве хемилюминесцентных сенсоров газов.

Описано несколько видов *нанотрубок*, например углеродные, оксидные (Co₃O₄, Fe₂O₃, SnO₂, TiO₂), металлические (Pt). Основная область применения - газовые сенсоры.

Наностержни (nanorods, ZnO, Mo₂O₃), нановолокна, нанонити и вис커еры-усы (Ba₆Mn₂₄O₄₈) имеют отношение длины к диаметру более 1000. Примерами наноремней (nanobelts) являются ZnO SnO₂, V₂O, а нанопроволок (nanowires) – наночастицы палладия.

Следует отметить, что терминология в области наноматериалов пока не устоялась, поэтому одни и те же материалы часто имеют разные

названия. В связи с этим приведем несколько определений, встречающихся в литературе:

- *нанокластеры* – наночастицы упорядоченного строения, содержащие до 1000 атомов (1-5 нм);
- *нанокристаллы* – наночастицы размером 5-100 нм ($10^3 - 10^8$ атомов);
- *наноструктуры* – наночастицы сложной формы;
- *нанокомпозиты* – массивы различных наноматериалов.

Вопросы к главе:

1. Дайте определения понятий «нанонаука», «наноматериалы», «наносистемы», «нанотехнологии».
2. Дайте определение термину «организованные среды». Какие типы организованных сред вы знаете? Приведите примеры.
3. Что представляют собой мицеллярные системы? В чем отличие прямой мицеллы от обратной?
4. Что такое микроэмульсии? В чем их отличие от эмульсий?
5. Приведите примеры молекул-рецепторов. В чем их особенность?
6. Характерные свойства организованных сред. Почему их называют биоподобными?
7. Какие характерные свойства присущи наноматериалам? Приведите примеры наноматериалов.

1.4. Список использованных источников

1. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
3. Мальцев П.П. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. - М.: Техносфера, 2006.
4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурированные материалы. - М.: Академия, 2005. – 192 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. 2-е изд. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
6. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. – М.: Техносфера РИЦ, 2006.
7. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие. 2-е изд. – М.: КДУ, 2007. – 336 с.
9. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.

10. *Щукин Е.А., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
11. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
12. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57(10). С.1018.
13. *Штыков С.Н., Русанова Т.Ю.* // Российский химический журнал. 2008. Т.52(2). С.92.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ

2.1. Химический потенциал. Свободная энергия Гиббса и Гельмгольца

Как отмечалось в предыдущем разделе, наиболее характерные свойства наноразмерных дисперсных систем определяются явлениями, происходящими на поверхности разных по форме частиц, пленок, ансамблей или твердых тел, т.е. *поверхностными явлениями*. Молекулы, атомы или ионы, находящиеся на поверхности раздела, обладают избыточной *поверхностной энергией* по сравнению с такими же элементами системы в её объеме. Доля этой поверхностной энергии в общей энергии системы тем больше, чем меньше размер частиц (больше дисперсность вещества). Прежде чем рассматривать нанообъекты, необходимо понять природу поверхностных явлений и их отличие для термодинамически устойчивых макрообъектов и неустойчивых наноразмерных объектов. В связи с этим в настоящей главе рассмотрены основные положения термодинамики поверхности, а также приведены фундаментальные термины и определения, которыми оперирует химическая термодинамика поверхности.

Химическая термодинамика, являясь разделом физической химии, изучает законы взаимных превращений различных видов энергии, влияние различных факторов на состояние равновесия химических реакций и процессов, фазовые переходы, направление и условия протекания самопроизвольных и вынужденных процессов. Термодинамический подход применим только к термодинамическим системам, состоящим из очень большого числа частиц. Химическая термодинамика базируется на четырех законах (постулатах) и использует понятия о *типах термодинамических систем* (гомогенная, гетерогенная, закрытая, открытая, изолированная), *термодинамических параметрах состояния* (давление, температура, химический потенциал), *термодинамических функциях* (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса) и *термодинамических потенциалах*.

Термодинамическая система – это любое тело или совокупность тел способных обмениваться между собой и с другими телами энергией и веществом, т.е. взаимодействовать между собой. Термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружением делят на *открытые*, *закрытые* и *изолированные*. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой массой и энергией. У закрытых систем наблюдается обмен с окружающей средой лишь энергией. Для изолированных систем исключен обмен с окружающей средой как массой, так и энергией. Системы делят также на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Совокупность **термодинамических параметров** характеризует состояние (свойство) термодинамической системы, которое *не зависит* от

способа достижения данного состояния. Например, температура, давление и объем являются параметрами, характеризующими состояние (свойства) газа. Термодинамические параметры являются *функциями состояния* системы, поскольку их изменение в любом процессе перехода между двумя состояниями определяется лишь начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Функция называется *характеристической*, если с помощью этой функции или её частных производных можно определить все термодинамические свойства системы в данном состоянии. Так *внутренняя энергия* является характеристической функцией системы при постоянстве таких параметров как энтропия и объем, *энтальпия* – при постоянстве давления и энтропии, *энергия Гельмгольца* – при постоянстве объема и температуры, а *энергия Гиббса* – при постоянстве давления и температуры. Указанные постоянные параметры состояния называют *естественными переменными*.

Под **термодинамическим процессом** понимают всякое изменение состояния термодинамической системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров состояния. Процессы классифицируют, используя разные признаки. В зависимости от того, какой параметр остается постоянным, различают *изотермический* (температура), *изобарный* (давление) и *изохорный* (объем) процессы. Если тепло выделяется, то это *экзотермический*, а поглощается – *эндотермический* процессы. Процесс может быть *самопроизвольным* и *вынужденным*, т.е. происходить при поступлении энергии от внешних тел.

Фазой в термодинамике называют однородную по химическому составу и физическому состоянию систему или часть системы, ограниченную поверхностью раздела. Фазы могут быть *гомогенными* или *гетерогенными*. Гомогенные системы состоят из одной фазы, в отличие от гетерогенных, в состав которых входят, по крайней мере, две фазы, разграниченные поверхностями раздела.

Термодинамические параметры, не зависящие от массы вещества, являются *интенсивными*. Примером интенсивных параметров являются температура, вязкость, химический потенциал и т.д. Параметры, зависящие от количества вещества в системе, называются *экстенсивными*. Примерами экстенсивных параметров являются внутренняя работа, объем, масса, концентрация. Экстенсивный параметр, отнесенный к объему вещества, становится интенсивным.

Важным интенсивным термодинамическим параметром веществ, входящих в состав многокомпонентных систем, является *химический потенциал* μ , характеризующий состояние химического или фазового равновесия в макроскопической системе.

Если рассмотреть гетерогенную систему, которая состоит из n различных веществ с массами m_1, m_2, \dots, m_n , то изменение внутренней энергии dU некоторой гомогенной части должно быть пропорционально изменениям масс вещества dm_1, dm_2, \dots, dm_n

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n, \quad (2.1)$$

где S - энтропия, V - объем системы, а p - давление в системе.

Коэффициенты в уравнении при dm представляют собой химические потенциалы μ отдельных i -тых компонентов системы. Согласно определению, химический потенциал i -го вещества равен изменению энергии Гиббса при добавлении 1 моль этого вещества в условиях постоянного давления и температуры к настолько большому количеству смеси, чтобы состав её при этом не изменился.

Уравнение 2.1 можно записать в более общем виде

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (2.2)$$

где N_k - число молей в системе.

Согласно *первому закону* термодинамики, выражающему закон сохранения энергии для термодинамической системы, внутренняя энергия представляет собой сумму энергий всех видов движения (кинетическая энергия) и энергии взаимодействия (потенциальная энергия) всех частиц, составляющих систему, за исключением указанных энергий, относящихся ко всей системе в целом. В макроскопических системах изменение ΔU происходит в виде теплоты Q и работы A , что в интегральной форме для конечных изменений выражается уравнением:

$$\Delta U = Q - A \quad (2.3)$$

Если понимать работу как величину, включающую изменение объема при постоянном давлении и работу по выполнению химического процесса (A_{ch}), то первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$\Delta U = Q - pdV - A_{ch} \quad (2.4)$$

Второй закон термодинамики определяет направление, в котором в данных условиях может самопроизвольно совершаться процесс в системе, и лежит в основе учения о химических и фазовых равновесиях. Для обратимого процесса

$$Q = T\Delta S, \quad (2.5)$$

тогда

$$- A_{ch} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \quad (2.6)$$

A_{ch} характеризует часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу при постоянном давлении и температуре. Эта величина называется *свободной энергией Гиббса* G или *изобарно-изотермическим потенциалом*.

В общем случае:

$$G = U - TS + pV = H - TS, \quad (2.7)$$

где H - энтальпия (скрытая теплота).

Знак энергии Гиббса определяет самопроизвольность прохождения химической реакции, которая зависит от dH и dS .

Для процессов в тепловом равновесии с окружающей средой справедлива формула:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.8)$$

В общем случае:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (2.9)$$

Если $\Delta G < 0$, то процесс является самопроизвольным.

Для процессов при постоянном объеме используется энергия Гельмгольца F (изохорно-изотермический потенциал).

$$F = U - TS \quad (2.10)$$

Если процессы идут в конденсированной фазе или при постоянном объеме, то G и F совпадают.

Увеличение энтропии при эндотермическом растворении веществ ведет к уменьшению энергии Гиббса и, соответственно, свидетельствует о самопроизвольности подобных процессов.

Характер изменения свободной энергии Гиббса зависит от полноты и степени превращения вещества и определяет обратимость и необратимость процесса. Если производная потенциала Гиббса по степени приращения вещества после ее уменьшения обращается в ноль ($\Delta G = 0$), а затем начинает расти, то любые колебания состава приводят к увеличению энергии, что должно возвращать систему в исходное состояние. Это случай для обратимых превращений. Если процессы необратимы, то:

$$Q > T\Delta S \text{ и } \Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V < 0$$

Энергия в данном процессе все время убывает и не имеет минимума. Минимизация свободной энергии Гиббса или Гельмгольца – распространенный метод исследования химических процессов. Такой подход помогает понять и описать такие сложные процессы, как образование зародышей твердой фазы и процессы нуклеации.

Параметры, применяемые для описания свободной энергии Гиббса и Гельмгольца, делятся на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные определяются количеством вещества в системе (объемом или массой) и эти параметры могут быть непосредственно изменены. Интенсивные параметры – температура и давление – могут быть определены лишь опосредованно через некоторую величину. Для химической системы с измененным компонентом реакции, экстенсивным параметром является количество вещества, а интенсивным – химический потенциал. Для реакций при p и $T = \text{const}$:

$$-A_{ch} = \Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \sum \mu_i \Delta n_i \quad (2.11)$$

n_i – число молей i -ой компоненты.

Тогда можно получить выражение для химического потенциала i -го компонента как первой производной энергии Гиббса системы по числу молей n_i этого компонента при постоянстве числа молей всех остальных компонентов, а также температуры и давления:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (2.12)$$

Таким образом, химический потенциал есть парциальная молярная энергия Гиббса.

В общем виде химический потенциал компонента равен приросту любой функции состояния (изменению любого термодинамического потенциала) при постоянстве её естественных переменных и состава раствора, если к бесконечно большому количеству раствора определенного состава добавить 1 моль этого компонента, т.е. в строго равновесных условиях.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \quad \text{при } j \neq i \quad (2.13)$$

В химических процессах обычно происходит изменение количеств нескольких веществ, при этом суммарную свободную энергию можно записать в виде:

$$\Delta G = \sum (\nu_i G_i), \quad (2.14)$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент реакции.

Производная энергии Гиббса по давлению дает объем вещества:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (2.17)$$

так как для идеального газа

$$PV = nRT, \quad (2.18)$$

то

$$G(p_2) = G(p_1) + \int V dp = G(p_1) + \int \frac{nRT}{p} dp = G(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.19)$$

Таким образом, для одного моля идеального газа можно записать, что

$$\mu(p_2) = \mu(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.20)$$

где $p_1 = 1$ при атмосферном давлении, $\mu(p_1 = 1) = \mu_0$ – стандартный химический потенциал. Тогда:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p \quad (2.21)$$

Используя уравнения Менделеева-Клайперона

$$PV = RTm/M, \quad (**)$$

запишем:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c, \quad (2.22)$$

здесь μ_0 – химический потенциал при единичной концентрации.

Таким образом, важнейшей термодинамической закономерностью является концентрационная зависимость химического потенциала. Другим важным свойством химического потенциала является то, что вещество может самопроизвольно переходить из фазы, в которой его химический потенциал больше в фазу, в которой он меньше. В состоянии равновесия $dG = 0$, тогда для любого из компонентов химический потенциал будет одинаков во всех фазах системы, где этот компонент присутствует.

2.2. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела

2.2.1. Поверхностная энергия и её анизотропия. Поверхностное натяжение

Устойчивые конденсированные тела самопроизвольно не распадаются на части. С физической точки зрения причиной устойчивости является необходимость совершить работу для образования новых поверхностей раздела. Таким образом, энергия тела, имеющего более протяженную границу с окружающей средой, оказывается больше, чем тела, имеющего менее протяженную границу. Эту дополнительную энергию относят к площади поверхности тела и называют *поверхностной энергией*. Термодинамика поверхностных явлений объясняет изменение поверхностного натяжения в присутствии растворенных веществ, адсорбцию на твердых поверхностях, природу гетерогенного катализа, явления, на которых основан хроматографический метод разделения смесей веществ, образование микроэмульсий и другие процессы.

В равновесии тело должно принять такую форму, при которой поверхностная энергия минимальна. Для жидкостей это требование сводится к минимальности площади поверхности при заданном объеме тела. Как известно из математики, наименьшую поверхность при заданном объеме имеет шар, поэтому любой конечный объем жидкости в свободном состоянии должен принять форму шара.

Твердые кристаллические тела имеют более сложную равновесную форму, так как поверхностные энергии различных кристаллографических граней не одинаковы. В этом случае минимум поверхностной энергии достигается не при минимальной общей площади поверхности, а при такой форме, которая обеспечивает большую долю для тех кристаллографических граней, которые обладают меньшей поверхностной энергией. Если зависимость поверхностной энергии от направления в кристалле известна, то равновесную форму кристалла можно получить с помощью построения Вульфа. Из произвольной точки, принятой за центр кристалла, во всех направлениях откладываются отрезки, пропорциональные поверхностной энергии тех плоскостей, которые перпендикулярны данному направлению. Затем строится внутренняя огибающая поверхность всех таких плоскостей, проведенных через концы соответствующих отрезков. Если одна из граней кристалла имеет поверхностную энергию намного меньшую, чем другие грани, то почти вся поверхность кристалла (за исключением небольших закруглений вблизи ребер) будет образована именно такими гранями. Хорошим примером являются кубические кристаллы поваренной соли, у которых все шесть граней образованы плоскостями, имеющими одинаковое строение и обладающими наименьшей поверхностной энергией. Форма реальных кристаллов не всегда совпадает с телом, полученным описанным выше

способом, так как рост кристаллов часто происходит в условиях очень далеких от равновесных. В этом случае на форме кристалла сказывается не только величина поверхностной энергии той или иной грани, но и скорость доставки к ней материала для роста.

Во взаимодействии любой системы со своим окружением преимущественно участвуют те частицы, которые находятся вблизи поверхности. Относительное количество таких частиц невелико по сравнению с их полным числом в системе и быстро падает с увеличением ее размеров. Следовательно, для системы больших размеров энергия ее взаимодействия с внешним окружением пренебрежимо мала по сравнению с внутренней энергией. Это позволяет с достаточной точностью считать энергию всей системы равной сумме энергий ее частей. Свойство *аддитивности* экстенсивных характеристик системы начинает нарушаться при уменьшении размеров входящих в нее частей, когда становятся сравнимыми количества «приповерхностных» и «объемных» частиц, например, для систем, содержащих зародыши новой фазы, адсорбированные поверхностью частицы, мелкодисперсные частицы в коллоидных средах и т.д.

Состояние частицы (молекулы, атома, иона) в приповерхностном слое конденсированной фазы отличается от состояния той же частицы внутри объема этой фазы. В последнем случае любые парные взаимодействия между частицами уравновешены аналогичными взаимодействиями со стороны других соседних частиц, что и определяет минимум свободной энергии в объеме фазы. В отличие от этого у частицы, находящейся на границе раздела фаз, взаимодействия со своими соседями не уравновешены по всем направлениям из-за различия физических свойств смежных фаз. Это приводит к тому, что в межфазном (приповерхностном) слое возникает дополнительное поле межмолекулярных (межатомных или межионных) сил, изменяющее термодинамические свойства этого слоя по отношению к объемным свойствам смежных фаз. Возникающие изменения проявляются двояко:

во-первых, в дополнительном силовом поле запасается избыточная поверхностная (или межфазная) энергия, характеризующаяся *поверхностным натяжением* σ ;

во-вторых, это поле изменяет концентрацию частиц в поверхностном (межфазном) слое.

Для выяснения физического смысла новой термодинамической величины σ будем следовать Гиббсу, который предложил рассматривать

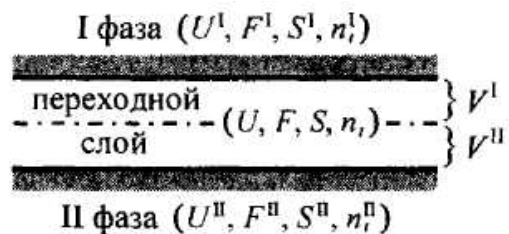


Рис. 2.1. К выводу поверхностных термодинамических соотношений. Штрих-пунктирная линия соответствует резкой межфазной границе в отсутствие переходного слоя

межфазный переходной слой, показанный на рис. 2.1, в качестве самостоятельной фазы, термодинамические свойства которой отличаются от свойств смежных объемных фаз I и II. В частности, отличаются внутренняя энергия U , свободная энергия F , энтропия S и число молей n для каждого i -го компонента. Эти отличия задаются в виде соответствующих избытков:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U - (U^I + U^{II}), & \Delta F &= F - (F^I + F^{II}), \\ \Delta S &= S - (S^I + S^{II}), & \Delta n_i &= n_i - (n_i^I + n_i^{II}),\end{aligned}\quad (2.23)$$

где верхние индексы I и II характеризуют значения величин в объемах V^I и V^{II} , занимаемых фазами I и II до возникновения на их месте межфазного слоя (см. рис. 2.1.).

Следовательно, объем переходного слоя равен $V = V^I + V^{II}$, тогда:

$$\Delta V \equiv V - (V^I + V^{II}) = 0. \quad (2.24)$$

Поверхностное натяжение вводится как удельная поверхностная энергия:

$$\sigma = \frac{\Delta U}{\Delta A} = \frac{\Delta F}{\Delta A} \quad (\text{Дж/м}^2) \quad (2.25)$$

где ΔA - изменение площади поверхности раздела.

Поверхностное натяжение (σ) возникает на границе раздела фаз, оно является центральным понятием физики и химии поверхностных явлений и их важнейшей характеристикой. Поскольку молекулы, находящиеся в поверхностном слое, имеют избыточную энергию, то для образования новой поверхности требуется совершить работу. Поэтому *величина σ может быть интерпретирована как работа обратимого изотермического образования единицы поверхности раздела фаз. Другое определение поверхностного натяжения рассматривает его как избыточную тангенциальную силу на единицу длины периметра поверхности.*

Не скомпенсированность сил, действующих на молекулы (ионы, атомы) в поверхностном слое, вызывает появление результирующей силы P , направленной в сторону той фазы, в которой силы межмолекулярного взаимодействия больше. P часто называют *внутренним давлением*. Чтобы переместить молекулу из объема фазы на поверхность, надо совершить работу против этого внутреннего давления. Еще раз подчеркнем, что молекулы поверхностного слоя по сравнению с внутрифазными молекулами обладают избытком свободной энергии. Мерой ее и является поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение – *основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости* на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с собственным паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных низкокипящих газов до нескольких

тысячных миллиджоулей на 1 м^2 для расплавленных тугоплавких веществ (табл.2.1).

Таблица 2.1

Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе раздела с воздухом или паром

Жидкость	σ , мДж/м ² Температура измерения 20°C
Ртуть	485
Вода	72,75
Глицерин	66,0
Этиленгликоль	46,7
Анилин	42,9
Бензол	28,9
Хлороформ	27,1
Ацетон	23,7
Этиловый спирт	21,6
Диэтиловый эфир	17,0

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры хорошо выполняется линейная зависимость:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot (T - T_0), \quad (*)$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение при температурах T и T_0 соответственно; величина $a \approx 0,1 \text{ мДж/м}^2, \text{ К}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения. При критической температуре исчезает различие между жидкостью и ее паром, и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Поверхностное натяжение непосредственно можно измерить только в условиях обратимого изменения поверхности раздела фаз, т. е. при достаточной подвижности этой поверхности, например, на границах жидкость-пар или жидкость-жидкость при не слишком высокой вязкости жидкостей. Методы определения поверхностного натяжения на границе жидкость-пар разработаны наиболее хорошо и детально рассмотрены в монографии Русанова А.И. и Прохорова В.А. Поверхностное натяжение твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами.

2.2.2. Процессы на поверхности и в приповерхностных слоях

2.2.2.1. Физическая и химическая адсорбция

Как отмечалось в предыдущей главе, нескомпенсированность межмолекулярных сил на межфазной поверхности приводит к образованию вблизи поверхности силового поля. В результате в поверхностном слое должны концентрироваться компоненты, понижающие энергию системы в целом. Это явление самопроизвольного повышения (изменения) концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, называют *адсорбцией*. Движущей силой процесса адсорбции является стремление системы к уменьшению поверхностного натяжения. Различают адсорбцию газа на твердом теле, адсорбцию растворенного вещества на границе раствор – газ и на границе твердое тело – раствор. Следует отметить, что следствием существования избыточной энергии поверхности является не только адсорбция, но также *смачивание* поверхности, *растекание* жидкости на поверхности, *капиллярные явления*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, которое может поглощаться из объемной фазы – *адсорбтивом*, а уже поглощенное – *адсорбатом*. Количественной мерой адсорбции i -го компонента по Гиббсу, служит величина Γ_i , определяемая как избыток (в молях) компонента, приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз, чаще как моль/м². На практике площадь поверхности не всегда известна и данные по адсорбции выражают через количество газа, адсорбированного единицей массы адсорбента, например, моль/г. Из этого следует, что адсорбция растет с увеличением дисперсности твердой фазы адсорбента, поэтому важнейшим параметром является *удельная поверхность*, т.е. площадь, приходящаяся на единицу массы, доступная адсорбтиву.

Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*. Если газ проникает в объем адсорбента, то процесс называют *абсорбцией*, а если механизм неизвестен, то применяют общий термин – *сорбция*.

В зависимости от характера силовых взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию (*физадсорбцию*) и химическую адсорбцию (*хемосорбцию*). Часто они составляют два последовательных этапа единого сорбционного процесса. Физическая адсорбция и хемосорбция термодинамически неразличимы, но характеризуются различными значениями дифференциальной молярной теплоты адсорбции.

Физическая адсорбция обусловлена неспецифическими (универсальными) силами межмолекулярного взаимодействия, в основном силами *Ван-дер-Ваальса*. Отличительная черта физической адсорбции – обратимость, которая обусловлена низкими величинами теплот адсорбции (4 – 40 кДж/моль или 1 – 10 ккал/моль). По своей природе эти

взаимодействия относятся к типу электростатических диполь-дипольных взаимодействий и включают:

а) *дисперсионные силы*, порожденные синхронными осцилляциями взаимодействующих диполей, – характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на неполярных адсорбентах (типа графита и угля);

б) *индукционные силы*, порожденные взаимодействием диполя с другим наведенным им диполем, – характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.) и для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на неполярных адсорбентах и металлах;

в) *ориентационные силы*, порожденные взаимной ориентацией взаимодействующих диполей, – характерны для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.).

Кроме диполь-дипольных, в физической адсорбции участвуют ион-дипольные и квадрупольные взаимодействия.

Хемосорбция, наоборот, - необратима и характеризуется высокими тепловыми эффектами (40 – 400 кДж/моль или 10 – 100 ккал/моль), обусловленными образованием поверхностных химических соединений с валентной связью. Хемосорбцию иногда представляют как двумерную химическую реакцию, не выходящую за пределы поверхностного слоя. Например, в результате хемосорбции кислорода на поверхности железа или алюминия образуется пленка продуктов взаимодействия – оксидов, которая защищает металл от дальнейшего окисления.

Между физической и химической адсорбцией существуют промежуточные случаи, например, адсорбция, обусловленная образованием водородной связи. *Водородная связь*, в отличие от сил Ван-дер-Ваальса, является *специфической*, т.е. локальной, поскольку обусловлена невалентным взаимодействием атома водорода протонодонорной группы (OH , NH_2 , $COOH$) с электроотрицательными атомами O , N , F , S , Cl , имеющими неподеленную электронную пару (акцепторы протонов). Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов с



Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма для процесса физической адсорбции на поверхности твердого тела

гидроксильными группами OH или кислородом (типа стекол, силикагелей и цеолитов). Распределение электронной плотности в гидроксильных группах, прочно связанных с атомами кремний-кислородного остова, таково, что отрицательный заряд в них смещен к атому кислорода. Следовательно, гидроксильная группа OH представляет собой электрический диполь с положительным зарядом у атома водорода, выдвинутым наружу.

Этот положительный заряд и обеспечивает связь с отрицательными зарядами других молекул, например, молекул воды. Именно этим обусловлены высокие сорбционные свойства по отношению к H_2O у стекол, силикагелей (гелей кремниевой кислоты H_2SiO_3) и цеолитов (кристаллических алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов).

При физической адсорбции адсорбированная молекула сохраняет свою структуру, не теряя индивидуальности, т. е. молекула и адсорбент представляют собой независимые подсистемы, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Так как прочность межмолекулярных связей невелика, то физически адсорбированная молекула может быть относительно легко удалена с поверхности.

Энергетическое состояние адсорбированной частицы принято изображать в виде диаграммы $U(x)$, показывающей зависимость энергии взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела от расстояния до этой поверхности. На энергетической диаграмме устойчивому состоянию физической адсорбции соответствует положение молекулы в потенциальной яме глубиной U_ϕ , расположенной на расстоянии x_ϕ от поверхности. Величина U_ϕ определяется силой взаимодействия молекулы с поверхностью и называется *энергией физической адсорбции*. Данный процесс всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* Q_ϕ :

$$Q_\phi = U_\phi N_A, \quad (*)$$

где N_A – число Авогадро.

Адсорбированная молекула, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в потенциальной яме, совершает тепловые колебания по нормали к поверхности. Для нахождения частоты этих колебаний разложим потенциальную энергию $U(x)$ в ряд Тейлора по малому смещению $u = x - x_\phi$ частицы из потенциального минимума, ограничиваясь квадратичным слагаемым:

$$U(x) = U(x_\phi) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=x_\phi} (x - x_\phi)^2 + \dots = U_\phi + \frac{1}{2} f u^2 + \dots \quad (**)$$

Здесь вторая производная, обозначенная как f , характеризует кривизну потенциального минимума и называется *коэффициентом упругости*.

В соответствии со вторым законом механики $m \cdot d^2x/dt^2 = F$,

сила $F = -dU/dx = -f/U$, действующая на частицу, позволяет получить уравнение движения молекулы в форме:

$$m \frac{d^2U}{dt^2} = -f * U \quad (***)$$

Это уравнение описывает гармонические колебания типа $U(t) = A \sin \omega_0 t$, частота которых $\omega_0 = (f/m)^{1/2}$ определяется упругостью связи молекулы с поверхностью.

Тепловые колебания в направлении нормали к поверхности, совершаемые молекулами в потенциальной яме, приводят к тому, что наиболее энергичные из них покидают поверхность. Среднее время τ_a жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_ϕ . Оно определяется соотношением, полученным для диффузионных скачков частицы в периодическом поле кристаллической решетки:

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right) \quad (****)$$

Здесь τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний молекулы в потенциальной яме, определяемому упругостью ее связи с поверхностью, и может быть принята равной $1/\omega_0$, где ω_0 – указанная выше частота колебаний. Так как для разных адсорбционных пар упругость связи примерно одинакова, то полагают $\tau_0 \sim 10^{-13}$ сек. Теплота физической адсорбции Q_ϕ обычно не превышает 10 ккал/моль, тогда величина τ_a , вычисленная по формуле (****), при комнатной температуре измеряется микросекундами, уменьшаясь с ростом температуры.

Время жизни адсорбированной молекулы является одним из основных параметров, определяющих постоянную времени процесса физической адсорбции. Количественной характеристикой процесса служит степень заполнения адсорбционных центров, определяемая как $\theta(t) = N_a(t) / N_u$, где $N_a(t)$ – концентрация занятых адсорбционных центров (т. е. адсорбированных молекул) в момент времени t , а N_u – общее число адсорбционных центров на единице площади. Адсорбция происходит не на всей поверхности твердого тела, а только на активных центрах.

Физической адсорбцией начинается и заканчивается сорбционный процесс только для инертных газов, молекулы которых, имея завершенную электронную конфигурацию, способны удерживаться у поверхности лишь межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы других газов и паров металлов, пройдя этап физической адсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеопольной и гетеропольной связи. Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции.

Энергетическая диаграмма для сорбционного процесса, включающего физическую адсорбцию и хемосорбцию как последовательные этапы, изображена на рис. 2.3. Пунктирная кривая 1 описывает процесс физической адсорбции и аналогична кривой на рис. 2.4, а кривая 2 – процесс химической адсорбции двух атомов, возникающих в результате диссоциации исходной молекулы; где E_{mc} – энергия диссоциации.

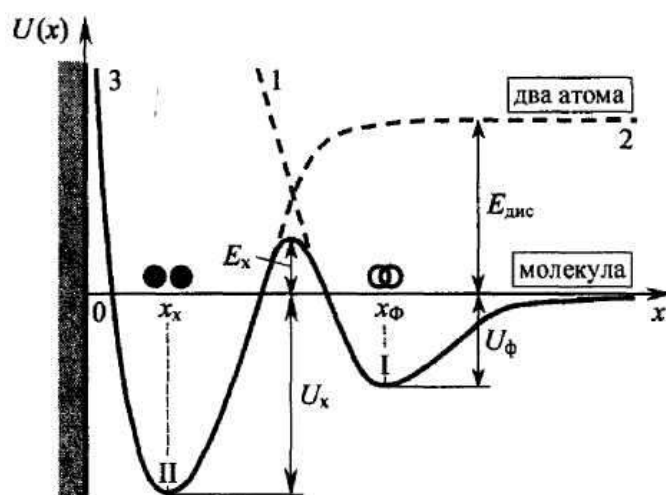


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела

Сплошная кривая 3 описывает результирующий процесс адсорбции молекулы следующим образом. Приближающаяся к поверхности молекула самопроизвольно физически адсорбируется, т. е. скатывается в потенциальную яму I глубиной U_ϕ и располагается на расстоянии x_ϕ от поверхности. Дальнейший переход такой молекулы в хемосорбционную потенциальную яму II глубиной U_x в виде двух атомов, расположенных на расстоянии x_x , требует преодоления потенциального барьера высотой E_x , который разделяет ямы I и II. На это способны лишь молекулы, обладающие достаточным запасом энергии, превышающим энергию диссоциации $E_{дис}$. Высота E_x хемосорбционного потенциального барьера называется *энергией активации процесса хемосорбции*. В этом смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

Поскольку межатомные силы в 5–10 раз превышают силы Ван-дер-Ваальса, то *теплота химической адсорбции* $Q_x = U_x N_A$ достигает 40–100 ккал/моль. Это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

Энергетическая диаграмма позволяет дать, подтвержденное экспериментом, объяснение температурного хода стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 , качественно показанного на рис. 2.4, которое приведено ниже.

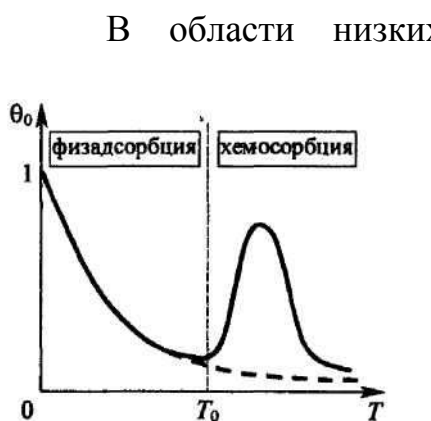


Рис. 2.4. Температурная зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров

В области низких температур энергия тепловых колебаний физически адсорбированных молекул недостаточна для их отрыва от поверхности. В результате возникает адсорбционный монослой со степенью заполнения θ_0 , близкой к единице. С повышением температуры величина θ_0 падает из-за увеличения вероятности выброса молекул наружу из потенциальной ямы I (см. рис. 2.3). По мере роста температуры вступает в действие конкурирующий процесс переброса молекулы (в форме двух атомов) через активационный барьер E_x в яму II. Следовательно, при достаточно большой

температуре процесс превращения физически адсорбированных молекул в хемосорбированные атомы начинает преобладать над процессом теплового выброса первых наружу из потенциальной ямы I. Это объясняет рост θ_0 , начинающийся с некоторой температуры T_0 на рис.2.4. Однако при еще более высокой температуре хемосорбированные атомы имеют настолько высокую энергию тепловых колебаний, что выбрасываются наружу из потенциальной ямы II глубиной $(U_x + E_x)$ и, соединившись в молекулы, испаряются с поверхности. В результате этого появляется хемосорбционный максимум на кривой (рис 2.3.). Количественные соотношения, подтверждающие температурную зависимость $\theta_0(T)$ для процесса физической адсорбции, будут получены в следующем параграфе.

Термоактивационная природа делает процесс хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, необратимым: изменение температуры от T_1 до T_2 с последующим возвратом к исходной температуре T_1 не оставляет неизменным количество адсорбированного газа.

Из-за существенного различия в энергиях адсорбции хемосорбированные газы высвобождаются значительно труднее, чем физически адсорбированные инертные газы; при этом химические элементы выделяются в измененном виде, т.е. в виде других соединений. Например, кислород с вольфрама удаляется в виде WO_3 , а с графита – в виде CO и CO_2 , так как прочность связей в этих молекулах превышает силы когезии между атомами W или C. На многих металлах такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 , сорбируются сильнее, чем H_2 , поскольку имеют большую теплоту адсорбции. Следовательно, они сорбционно вытесняют водород с поверхности этих металлов. Все это существенно усложняет процессы сорбции, и теоретически полученные закономерности в большинстве своем носят качественный характер.

2.2.2.2. Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнения изотермы Ленгмюра

Как уже отмечалось, количественной характеристикой процесса адсорбции является степень заполнения адсорбционных центров $\theta(t) = N_a(t)/N_u$ где N_a и $N_u(t)$ – концентрация адсорбционных центров и адсорбированных молекул в момент времени t .

Будем изучать кинетику монослойной адсорбции, при которой $N_a < N_u$ так что $\theta \leq 1$. Скорость изменения концентрации адсорбированных молекул равняется разности между плотностями потока адсорбируемых частиц dN^-/dt и потока десорбируемых частиц dN^+/dt

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt}. \quad (2.26)$$

Как известно из молекулярно-кинетической теории газов, при температуре T из парогазовой фазы, имеющей для рассматриваемого компонента парциальное давление p , на любую поверхность падает поток молекул с массой m , имеющий плотность

$$\nu = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.27)$$

Часть этих молекул отражается от поверхности, а другая часть адсорбируется ею, что феноменологически учитывается коэффициентом конденсации α , характеризующим вероятность закрепления падающей молекулы на поверхности. Естественнo предположить, что зависимость коэффициента конденсации от степени заполнения адсорбционных центров описывается функцией $\alpha(\theta) = \alpha_o(1-\theta)$, такой, что $\alpha = \alpha_o < 1$ для свободной поверхности (при $\theta = 0$) и $\alpha = 0$ для полностью заполненного монослоя (при $\theta = 1$). Тогда плотность потока адсорбируемых молекул равняется

$$\frac{dN^+}{dt} = \alpha(\theta)\nu \quad (2.28)$$

Число молекул, десорбируемых с единицы площади в единицу времени (т. е. плотность потока dN^-/dt), прямо пропорционально концентрации молекул $N_a = N_u\theta$, адсорбированных в данный момент на поверхности, и обратно пропорционально среднему времени τ_a их жизни в адсорбированном состоянии, даваемому формулой (2.29):

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{N_u\theta}{\tau_a} \quad (2.29)$$

Подстановка (2.28) и (2.29) в равенство (2.26) дает уравнение для $\theta(t)$:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{\alpha_o\nu}{N_u}\right)\theta(t) + \frac{\alpha_o\nu}{N_u}. \quad (2.30)$$

Использование выражения (2.27) для ν позволяет привести уравнение (2.30) к окончательной форме:

$$\frac{d}{dt} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} \right) = - \frac{1}{\tau_{эфф}} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} \right), \quad (2.31)$$

которая имеет вид уравнения релаксации, описывающего кинетику процесса физической адсорбции. Уравнение (2.31) содержит две постоянные времени:

а) постоянную τ_p , зависящую от давления p в форме:

$$\tau_p \equiv \frac{N_u}{\alpha_0 \nu} = \frac{N_u}{\alpha_0} \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p} \equiv \frac{\tau_a}{bp} \quad (2.32)$$

где с учетом (****) введена температурно-зависимая константа

$$b(T) = \frac{\alpha_0}{N_u} \frac{\tau_a(T)}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{\alpha_0}{N_u} \frac{\tau_0}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right) \quad (2.33)$$

б) эффективное время релаксации процесса адсорбции

$$\tau_{эфф} = \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_p} \right)^{-1} = \frac{\tau_a}{1 + bp} \quad (2.34)$$

Зависимость этих постоянных времени, рассчитанных по формулам (2.32) и (2.34) в нормированном виде τ_p / τ_a и $\tau_{эфф} / \tau_a$, от параметра bp . Отсюда видно, что с увеличением давления p обе постоянных уменьшаются. Влияние температуры проявляется более сложным образом, так как нормировочная величина τ_a в форме (**) сама зависит от T . Согласно (2.32), возрастающая зависимость $\tau_p(T) \propto (kT)^{1/2}$ незначительна во всем температурном диапазоне. Как видно из (2.34), для эффективного времени релаксации ситуация иная: $\tau_{эфф} \approx \tau_p(T) \propto (kT)^{1/2}$ слабо возрастает в области низких температур, где $\tau_p \ll \tau_a$, и $\tau_{эфф} \approx \tau(T) \propto \exp(Q_\phi/RT)$ экспоненциально убывает в области высоких температур, где $\tau_a \ll \tau_p$.

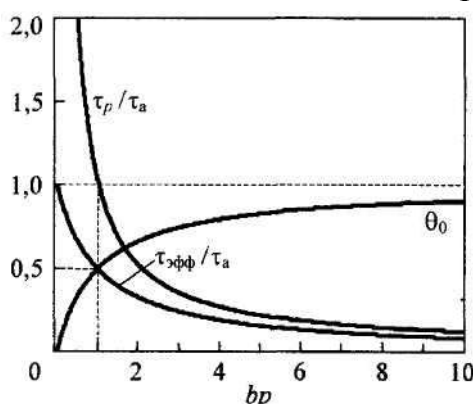


Рис. 2.5. Зависимости стационарной степени заполнения адсорбционных центров и нормированной постоянной времени τ_p / τ_a и эффективного времени релаксации $\tau_{эфф}/\tau_a$ от параметра bp .

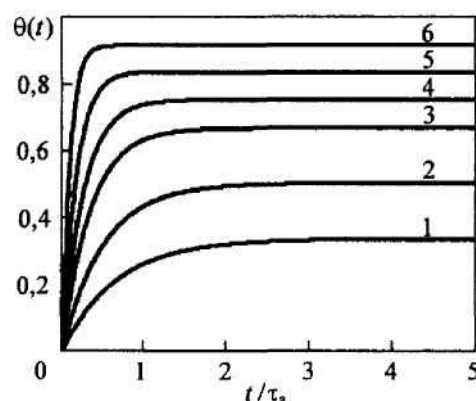


Рис. 2.6. Временная зависимость нестационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 при разных значениях параметра bp - 0,5 (кривая 1), 1 (кривая 2), 2 (кривая 3), 3 (кривая 4), 5 (кривая 5), 10 (кривая 6).

Решение уравнения (2.31) при начальном условии $\theta(0) = 0$ имеет вид

$$\theta(t) = \theta_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{эфф}}\right) \right], \quad (2.35)$$

где стационарная степень заполнения θ_0 , достигаемая при $t \rightarrow \infty$, дается выражением

$$\theta_0(T, p) = \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} = \frac{b(T)p}{1 + b(T)p}, \quad (2.36)$$

которое является функцией температуры T и давления p . Соотношение (2.36) принято называть уравнением Ленгмюра.

Зависимость θ_0 от параметра bp , рассчитанная по формуле (2.36), приведена на рис. 2.6. Таким образом, с ростом давления в газовой фазе стационарная степень заполнения θ_0 возрастает, стремясь к единице, в то время как эффективное время релаксации $\tau_{эфф}$ уменьшается от значения τ_a , приближаясь к нулю. Следовательно, при более высоких давлениях адсорбционные центры заполняются до больших значений θ_0 за более короткое время.

2.2.2.3. Адсорбция на границе жидкий раствор - газ. Поверхностно-активные вещества

Адсорбция на границе жидкий раствор - газ заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа.

Для таких систем характерны следующие особенности:

1. поверхность жидкости равноценна для адсорбции, так как однородна;
2. молекулы растворенного вещества не закреплены на определенных участках поверхности и могут свободно передвигаться;
3. силы взаимодействия между молекулами газа малы, и ими можно пренебречь;

Гиббсовская адсорбция Γ_i равняется удельному избытку числа молей i -го сорта в поверхностном слое:

$$\Gamma_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta A} \text{ (моль/м}^2\text{)}, \quad (2.37)$$

где ΔA – площадь элемента поверхности границы раздела фаз.

Следует иметь в виду, что молекулярное силовое поле в переходном слое всегда запасает избыточную энергию, что дает $\sigma > 0$. В то же время это поле может одни частицы втягивать в слой, а другие выталкивать из него, обеспечивая алгебраические избытки Δn_i разных знаков, что дает $\Gamma_i > 0$ или < 0 .

Образование межфазного слоя происходит в условиях постоянного объема, т.о. термодинамической функцией, подходящей для описания, является изохорный потенциал F . На основании вышесказанного, избыток ΔF для поверхностного слоя можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\Delta F = \sigma \Delta A + \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (2.38)$$

Первое слагаемое учитывает увеличение свободной энергии за счет сил поверхностного натяжения ($\sigma > 0$), а второе слагаемое – ее изменение за счет алгебраического избытка числа молей в поверхностном слое ($\Delta n_i > 0$ или < 0), при этом μ_i – химический потенциал частиц i -го сорта. Разделив левую и правую части равенства (2.38) на ΔA , получим выражение для удельной свободной энергии поверхностного слоя $F_s = F / \Delta A$:

$$\Delta F = \sigma + \sum_i \mu_i \Delta \Gamma_i. \quad (2.39)$$

Поверхностное натяжение σ и гиббсовская адсорбция Γ_i должны быть связаны между собой, поскольку их образование вызвано общей причиной – силовым полем поверхностных молекулярных сил. Для установления этой связи рассмотрим поверхность раздела фаз площадью A и запишем для межфазного слоя дифференциал полной свободной энергии $F_s A$, используя выражение (2.39):

$$d(F_s A) = d(\sigma A) + d \sum_i \mu_i \Delta \Gamma_i A = \sigma dA + A d\sigma + \sum_i \mu_i d(\Gamma_i A) + \sum_i \Gamma_i A d\mu_i. \quad (2.40)$$

Выразим дифференциал $d(F_s A)$ другим способом, исходя из известного выражения для объемной фазы, а именно:

$$dF = -SdT + (-PdV) + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.41)$$

где второе слагаемое $(-PdV) > 0$ отражает работу, производимую над системой при ее сжатии ($dV < 0$), что увеличивает энергию системы. По аналогии с этим выражением для межфазного слоя записываем

$$d(F_s A) = -SdT + \sigma dA + \sum_i \mu_i d(\Gamma_i A), \quad (2.42)$$

где работа $\sigma dA > 0$, производимая при увеличении поверхности слоя ($dA > 0$), приводит к увеличению энергии, запасенной в этом слое.

Приравняв выражения (2.40) и (2.42), получаем равенство

$$SdT + A d\sigma + A \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad (2.43)$$

которое является аналогом соотношения Гиббса-Дюгема, относящимся к поверхности. Отсюда для изотермических условий ($T = \text{const}$) получаем соотношение:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.44)$$

называемое *адсорбционным уравнением Гиббса*.

Из выражения (2.44) как полного дифференциала следует искомая связь между гиббсовской адсорбцией частиц i -го сорта и поверхностным натяжением в виде:

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T=\text{const}}. \quad (2.45)$$

Рассмотрим жидкий раствор, содержащий растворенное i -е вещество в достаточно малой концентрации c_i , так, что его химический потенциал равен:

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i. \quad (2.46)$$

Перепишем выражение (2.45) с учетом производной, получаемой из формулы (2.46), в следующей форме:

$$\Gamma_i = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} = -\frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial \mu_i} = -\frac{c_i}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \quad (2.47)$$

и получаем уравнение *Гиббса* (2.47), широко используемое для адсорбции неэлектролитов. Уравнение Гиббса не позволяет однозначно описать концентрационную зависимость адсорбции при постоянной температуре, т.е. *изотерму* адсорбции. Рассмотрим физические следствия, вытекающие из соотношения (2.47).

1. Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение раствора снижается, т.е. $\partial \sigma / \partial c_i < 0$, то гиббсовская адсорбция такого вещества положительна: $\Gamma_i > 0$ или $n_i > (n_i^I + n_i^{II})$. Следовательно, концентрация вещества в поверхностном слое превышает его концентрацию в растворе. Такие вещества, накапливаемые на поверхности, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). К растворам с подобными свойствами относятся растворы с положительным отклонением от закона Рауля. Для них процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H > 0$). Это является следствием того, что взаимодействие между одинаковыми молекулами растворителя сильнее, чем между разнородными молекулами растворителя и растворенного вещества. Поэтому энергетически невыгодно введение в растворитель такого вещества, его молекулы преимущественно вытесняются из раствора на поверхность ($\Gamma_i > 0$). Вследствие накопления адсорбированных молекул на поверхности жидкости межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение падает.

Примером ПАВ являются молекулы линейных углеводов, на одном конце молекул которых имеются полярные группы. Примером ПАВ являются соли высших жирных кислот, водные растворы которых

используются для очистки различных поверхностей от загрязнения. Их молекулы в форме длинного углеводородного радикала, несмачиваемого водой, имеют на конце полярную группу типа COOH , сильно взаимодействующую с полярными молекулами воды. Однако, в целом, взаимодействие вода - вода сильнее, чем вода – ПАВ. Поэтому вода вытесняет гидрофобные радикалы ПАВ из своего объема, и молекулы ПАВ располагаются на поверхности раствора полярными группами вниз, а неполярными вертикально вверх в сторону воздуха. Выталкивание и концентрирование молекул ПАВ на поверхности воды уменьшает интенсивность силового поля и снижает поверхностное натяжение воды.

2. Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение жидкого раствора повышается, т. е. $\partial\sigma/\partial c_i > 0$, то гиббсовская адсорбция такого вещества отрицательна: $\Gamma_i < 0$ или $n_i < (n_i^I + n_i^{II})$, т. е. его концентрация в поверхностном слое меньше, чем в растворе. Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными веществами*. К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Ионы, образующиеся при диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора. Оставшиеся на поверхности раствора ионы создают силовое поле и повышают поверхностное натяжение. Для таких поверхностно-инактивных веществ характерно отрицательное отклонение от закона Рауля вследствие экзотермичности процесса растворения ($\Delta H < 0$).

Вещества, растворение которых не приводит к изменению поверхностного натяжения, называются *поверхностно-неактивными веществами*. Это органические вещества, у которых много полярных групп, например, сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при постоянной температуре $\sigma = f(c)$ называется *изотермой поверхностного натяжения*. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, ПИВ и ПНВ представлены на рис. 2.7.

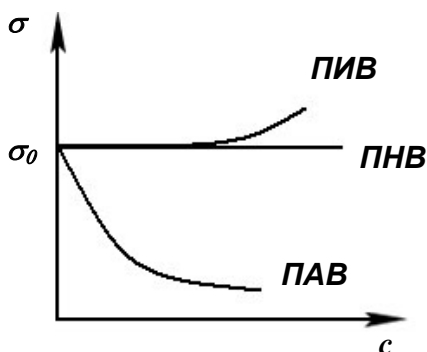


Рис.2.7. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ, ПИВ и ПНВ, где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя

Для того, чтобы рассчитать избыточную адсорбцию по уравнению Гиббса, надо знать производную $d\sigma / dc$, которая имеет различные численные значения при различных концентрациях раствора. Чтобы было удобней сравнивать влияние различных ПАВ на данную поверхность раздела, сравнивают производные $(-d\sigma / dc)$ при $c \rightarrow 0$.

Величина $(-d\sigma / dc)_{c \rightarrow 0}$ называется *поверхностной активностью ПАВ*, которая обозначается g (в честь Дж. Гиббса) и измеряется в Дж·м·моль⁻¹.

Поверхностная активность определяется графически путем построения касательной к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ в точке ее пересечения с осью ординат (σ_0) (рис. 2.8).

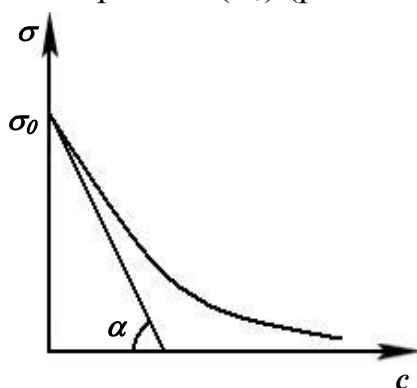


Рис.2.8. Графическое определение поверхностной активности ПАВ

В соответствии с геометрической трактовкой первой производной:
 $g = (-d\sigma / dc)_{c \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha$.

Величина поверхностной активности зависит от длины углеводородного радикала. Об этом говорит эмпирическое **правило Дюкло-Траубе**: Поверхностная активность ПАВ на границе их водных растворов с газом увеличивается в 3 – 3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу $-CH_2$. Графически это правило продемонстрируем на примере гомологического ряда спиртов (рис. 2.9).

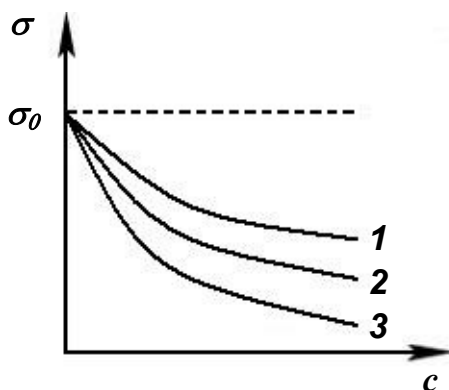


Рис.2.9. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов: 1 - изопропилового спирта, C_3H_7OH ; 2 - бутилового спирта, C_4H_9OH ; 3 - гексилового спирта, $C_6H_{13}OH$

Из рис. 2.9 видно, что чем круче кривая, тем больше поверхностная активность:

$$g(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) < g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) < g(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}).$$

Если известна кривая $\sigma = f(c)$, то можно вычислить избыточную адсорбцию Γ_i для нескольких концентраций c_i и построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$. Для этого необходимо провести касательные к точкам (c_i, σ_i) на кривой $\sigma(c)$, определить $\text{tg} \alpha_i = -d\sigma_i/dc_i$ и рассчитать Γ_i по уравнению Гиббса.

Определив значения избыточной адсорбции не менее, чем для пяти различных концентраций, строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 2.10).

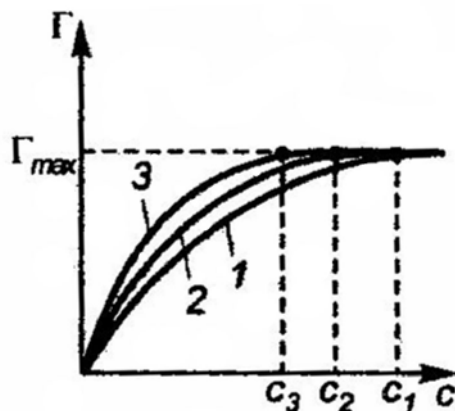


Рис. 2.10. Изотермы адсорбции водных растворов: 1 – изопропилового спирта; 2 – бутилового спирта; 3 – гексилового спирта

Из рисунка 2.10 видно, что по мере увеличения концентрации спирта его адсорбция возрастает вначале резко, затем все медленнее, приближаясь к некоторой величине, называемой предельной адсорбцией Γ_{max} . Из рис. 2.10 видно также, что

$$\Gamma_{max}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = \Gamma_{max}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \Gamma_{max}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}),$$

но эти значения предельных адсорбций достигаются при разных концентрациях

$$c(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) < c(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) < c(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}).$$

То, что Γ_i во всех случаях стремится к Γ_{max} , можно объяснить тем, что адсорбция является мономолекулярной. Тот факт, что предельная адсорбция внутри гомологического ряда не зависит от длины углеводородного радикала можно объяснить строго определенным расположением молекул в поверхностном слое, которое представлено на рис. 2.11.

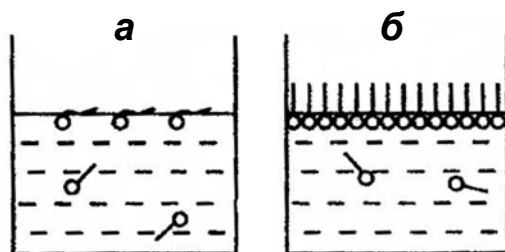


Рис.2.11. Ориентация молекул ПАВ на поверхности водный раствор-газ: *а* – в разбавленных растворах; *б* – в концентрированных растворах

Из-за вертикальной ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое максимальная адсорбция Γ_{\max} не зависит от длины углеводородного радикала, а определяется только размерами поперечного сечения молекулы, которые в гомологическом ряду остаются неизменными.

Предельная избыточная адсорбция ПАВ равна:

$$\Gamma_{\max} = \frac{\nu_{\max}^s}{S_{1,2}}, \quad (2.47)$$

где ν_{\max}^s – количество ПАВ в насыщенном поверхностном слое; $S_{1,2}$, м² – площадь межфазной поверхности.

Так как поверхность полностью заполнена молекулами ПАВ, то:

$$S_{1,2} = S_0 \cdot \nu_{\max}^s \cdot N_A, \quad (2.48)$$

где S_0 , м² – площадь поперечного сечения одной молекулы, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул – постоянная Авогадро.

$$\Gamma_{\max} = \frac{\nu_{\max}^s}{S_0 \nu_{\max}^s N_A} \text{ или } \Gamma_{\max} = \frac{1}{S_0 N_A}. \quad (2.49)$$

Зависимость величины адсорбции ПАВ от концентрации раствора $\Gamma = f(c)$ хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (2.50)$$

где Γ_{\max} , моль/м² – константа, значение которой соответствует максимальной адсорбции ПАВ поверхностным слоем; K , м³/моль – константа, величина которой зависит от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ (при увеличении длины цепи на 1 группу (-CH₂-) K увеличивается в 3 – 3,5 раза); Γ , моль/м² – равновесная избыточная адсорбция ПАВ из раствора с концентрацией c , моль/дм³.

Константы Γ_{\max} и K в уравнении Ленгмюра определяют графически, приводя это уравнение к линейному виду. Для этого правую и левую части уравнения надо «перевернуть»:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} Kc}. \quad (2.51)$$

Умножим обе части уравнения (2.51) на c :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\max}} + \frac{c}{\Gamma_{\max} Kc}. \quad (2.52)$$

На рис. 2.12 показан график $c/\Gamma = f(c)$. Тангенс угла наклона β прямой к оси абсцисс имеет вид:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{\Gamma_{\max}} = \frac{y}{x}; \quad \Gamma_{\max} = x / y. \quad (*)$$

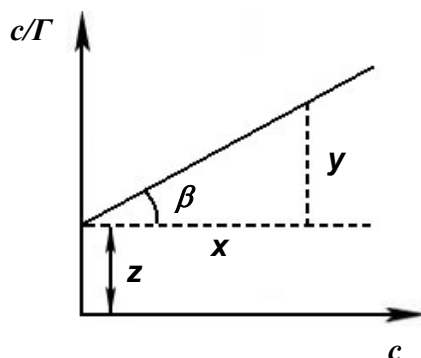


Рис.2.12. Зависимость c/Γ от c .

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат описывается формулами:

$$z = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot K}; \quad K = \frac{1}{z \cdot \Gamma_{\max}} = \frac{y}{xz}. \quad (**)$$

Решая совместно уравнение Гиббса и Ленгмюра, можно получить уравнение Шишковского, найденное эмпирически:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc), \quad (2.53)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ — поверхностное натяжение раствора; B , Дж/м² — константа для данного гомологического ряда, не зависящая от длины углеводородного радикала.

2.2.2.4. Адсорбция на границе твердое тело – жидкий раствор

Адсорбция на границе раздела твердое тело – жидкий раствор – это процесс самопроизвольного увеличения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Этот вид адсорбции осложняется не только особенностями твердой поверхности адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из растворов происходит одновременная адсорбция как растворителя, так и растворенного вещества.

На границе твердое тело – раствор различают два вида адсорбции – молекулярную, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбтива, и адсорбцию ионную, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Количественно адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте оценивают следующим уравнением:

$$a = \frac{V(c_0 - c_s)}{m}, \quad (2.54)$$

где a – количество вещества, адсорбированного одним граммом адсорбента, моль/г; m – масса адсорбента, г; c_0 – начальная концентрация раствора, моль/дм³; c_s – равновесная концентрация раствора после адсорбции, моль/дм³; V – объем раствора адсорбтива, дм³.

В области средних концентраций адсорбтива адсорбция растворенного вещества на твердом адсорбенте описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = \beta c_s^{1/n}, \quad (2.55)$$

где β , $1/n$ – эмпирические константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, значения которых находят экспериментально. Для того чтобы определить значения β и $1/n$, уравнение Фрейндлиха логарифмируют, преобразуя его в линейное:

$$\lg a = \lg \beta + 1/n \cdot \lg c_s. \quad (*)$$

Тогда, построив график зависимости $\lg a = f(\lg c_s)$, получают прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg \beta$, а тангенс угла β равен $1/n$ (рис. 2.13).

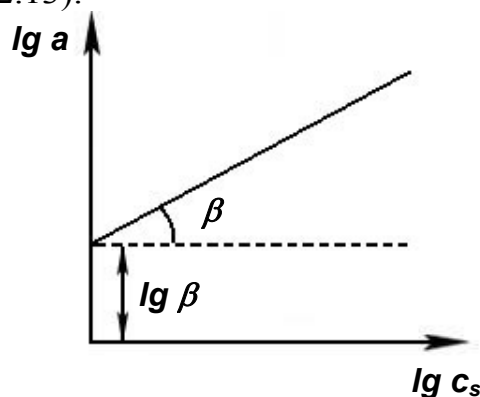


Рис.2.13. Зависимость $\lg a$ от $\lg c_s$

Для описания адсорбции из раствора на твердом адсорбенте применимо также уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{Kc_s}{1 + Kc_s}. \quad (2.56)$$

Наряду с концентрацией раствора на адсорбцию из раствора на твердом адсорбенте влияют природа растворителя, растворенного вещества, адсорбента, время адсорбции и температура.

Так как молекулы растворителя и растворенного вещества конкурируют при адсорбции, то, чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. **Правило Шилова** гласит: *чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже это вещество адсорбируется из раствора.*

Для прогнозирования адсорбции с учетом влияния природы растворителя и растворенного вещества используют **правило уравнивания полярностей Ребиндера**, которое говорит о том, что *процесс адсорбции*

протекает в сторону уравнивания полярности фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. Таким образом, чем больше разность полярностей между растворителем и адсорбентом, тем лучше растворенное вещество будет адсорбироваться. Именно на этом свойстве основано практическое применение полярных адсорбентов (силикагель, оксид алюминия) для адсорбции малополярных дифильных молекул (спиртов, карбоновых кислот) из неполярных сред и неполярных адсорбентов (уголь) для адсорбции тех же веществ из полярных сред. Например, масляную кислоту из бензола необходимо адсорбировать на силикагеле, а из воды – на угле или гидрофобном силикагеле с привитыми алкильными группами.

Кроме полярности, важнейшей характеристикой адсорбента является *пористость*. Объемная пористость – это отношение суммарного объема пор к общему объему дисперсной системы. Адсорбенты делят на пористые (корпускулярные, губчатые, кристаллические, которые отличаются структурой) и непористые (грубодисперсные и высокодисперсные). В непористых сорбентах поры существуют между зернами сорбента. Пористость твердых адсорбентов и размер молекул адсорбтива должны быть соизмеримы, т. е., если поры малы, а молекулы велики, адсорбция может происходить только на поверхности адсорбента.

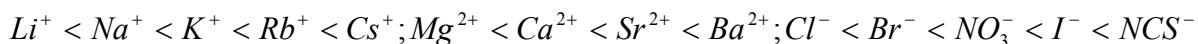
Адсорбция из растворов процесс более сложный, чем адсорбция газов, так как на него влияют межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе и на адсорбцию вещества накладывается адсорбция растворителя. Адсорбция из раствора протекает достаточно медленно и ускоряется при перемешивании. Повышение температуры уменьшает адсорбцию. Различают адсорбцию нейтральных молекул (неэлектролитов) и адсорбцию ионов (электролитов).

Для ионной адсорбции характерны следующие особенности.

1. В основе ионной адсорбции лежат как электростатические, так и химические силы взаимодействия между молекулами адсорбента и частицами адсорбтива, что приводит иногда к кинетической необратимости процесса (при вхождении адсорбированных ионов в кристаллическую решетку адсорбента).
2. Адсорбируются ионы адсорбтива, а не молекулы.
3. Адсорбция протекает только на полярных адсорбентах и является избирательной, т. е. на данном адсорбенте адсорбируются либо катионы, либо анионы.
4. Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).
5. Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции, т.е. вхождение в ДЭС новых ионов и выходом в объем раствора части ионов из двойного слоя.

На ионную адсорбцию влияет, прежде всего, полярность адсорбента: чем полярнее адсорбент, тем лучше адсорбируются ионы из раствора.

Ионная адсорбция зависит также от химической природы адсорбтива, т. е. от кристаллического радиуса иона и величины его заряда. Чем больше кристаллический радиус иона, тем больше его поляризуемость и больше адсорбция. В соответствии с этим ионы располагают в *лиотропные ряды*, или *ряды Гофмайстера*:



Адсорбционная способность возрастает →

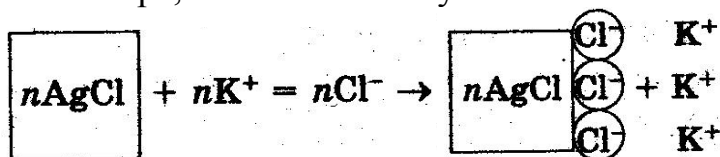
Чем больше заряд иона адсорбтива, тем сильнее он притягивается к противоположно заряженной поверхности адсорбента и тем сильнее адсорбция.



→
Усиление адсорбции

Если твердый адсорбент представляет собой кристаллическую структуру, тогда согласно **правилу Панета – Фаянса** на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достроить кристаллическую решетку или образуют малорастворимые соединения с ионами, входящими в кристалл.

Если в качестве адсорбента используют кристалл хлорида серебра, а адсорбтивом является раствор хлорида калия, тогда на кристалле будут адсорбироваться ионы хлора, но ни в коем случае не ионы калия.



Особенностью ионной адсорбции считают способность к ионному обмену между ионами адсорбента и ионами адсорбтива. Такой процесс называют *ионообменной диссоциацией*.

Твердые адсорбенты, предназначенные для ионообменной адсорбции, называют *ионитами*. Обычно их классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов на *катиониты*, *аниониты* и *амфолиты*.

2.2.2.5. Адгезия и смачивание

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют явление соединения приведенных в контакт разнородных конденсированных фаз (тел) при их молекулярном контакте (т.е. по всей межфазной площади). К конденсированным телам относят жидкости и твердые тела. Фазы, приводимые в контакт, называют *субстратами*, а вещества, обеспечивающие соединение - *адгезивами*. Обычно субстраты – твердые тела (металлы, керамика, стекла, полимеры), а адгезивы - жидкости.

Адгезия относится к поверхностным явлениям, которые протекают самопроизвольно, т. е. сопровождаются уменьшением поверхностной энергии. В результате адгезии удельная свободная поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует *работу адгезии* ($A_{ад}$):

$$A_{ад} = -\Delta G. \quad (2.57)$$

Работа адгезии – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м². Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь S контакта тел равна:

$$A_S = A_{ад} \cdot S. \quad (2.58)$$

Адгезия жидкости – один из видов адгезионного взаимодействия, реализуется при контакте жидкости с твердой поверхностью или с другой несмешивающейся жидкостью. На рис. 2.14 представлена схема взаимодействия жидкой и твердой поверхностей.

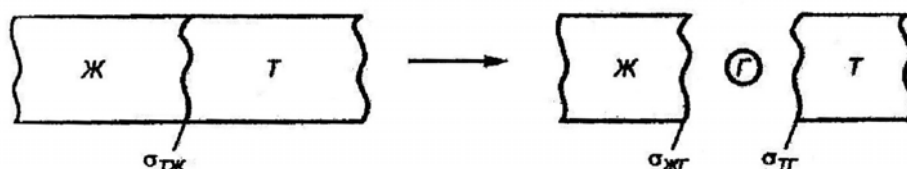


Рис.2.14. Взаимодействие жидкой и твердой поверхностей во время адгезии (слева) и после адгезии (справа)

Работу адгезии в этом случае можно определить по *уравнению Дюпре*:

$$A_{ад} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}, \quad (2.59)$$

где $\sigma_{ТГ}$ – поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой; $\sigma_{ЖГ}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой; $\sigma_{ТЖ}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело-жидкость.

Значение $\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ (поверхностное натяжение твердого тела) экспериментально определить не представляется возможным, а $\sigma_{ЖГ}$ измерить довольно просто. Поэтому равновесную работу адгезии жидкости выражают через величины, поддающиеся экспериментальному определению. В связи с этим рассматривают положение капли жидкости на твердой поверхности, которое будет зависеть от значений $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$. Равновесие капли определяется одновременным воздействием этих трех поверхностных натяжений, которые по периметру контакта капли с твердым телом представлены на рис. 2.15 в виде векторов.

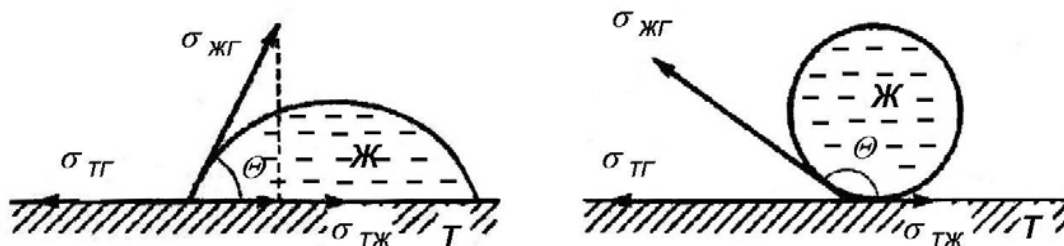


Рис.2.15. Положение капли воды на гидрофильной поверхности (слева) и на гидрофобной поверхности (справа)

Положение капли воды определяется величиной угла θ , который называют *краевым углом смачивания*. *Краевой угол* равен углу между поверхностью, с которой контактирует жидкость, и касательной к контуру капли. Вершина этого угла лежит в точке контакта трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, а его значение всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы.

Если капля воды на твердой поверхности образует угол $\theta < 90^\circ$, такую поверхность называют *гидрофильной*, если $\theta > 90^\circ$ - *гидрофобной*.

В соответствии с уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (2.60)$$

Тогда:

$$\sigma_{жг} \cdot \cos \theta = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}, \quad (2.61)$$

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos \theta. \quad (2.62)$$

Подставляя значение $\sigma_{тг}$ в уравнение Дюпре, получим:

$$A_{ад} = \sigma_{жг} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (2.63)$$

По значениям $\sigma_{жг}$ и измеренному краевому углу рассчитывают работу адгезии.

2.2.2.6. Свойства наноструктурированных поверхностей

В практических приложениях поверхностных явлений (адсорбции, смачивания, растекания, капиллярности) большой интерес представляют поверхности, обладающие как явно выраженной способностью смачиваться определенными жидкостями, например, водой, так и такие поверхности, которые не смачиваются. В качестве примера можно указать на то, что внутренняя поверхность лобового стекла автомобиля должна хорошо смачиваться водой, быть *гидрофильной*, так как это препятствует образованию на поверхности мелких капель, рассеивающих свет, и тем самым, решает проблему запотевания. Наружная же поверхность стекла должна не смачиваться водой, быть *гидрофобной*, чтобы капли дождя не задерживались на ней, а немедленно скатывались с нее. Возможности выбора материалов, обладающих желаемыми свойствами, ограничены, поэтому важное значение приобретают попытки использования различных композитных и наноструктурированных материалов. Если поверхность твердого тела не однородна, а составлена из чередующихся маленьких участков с различными контактными углами θ_1 , и θ_2 , то контактный угол композитной поверхности θ можно определить согласно *закону Кассье*:

$$\cos(\theta) = x_1 \cos(\theta_1) + x_2 \cos(\theta_2) \quad (2.64)$$

где x_1 и x_2 – доли поверхности, занятые составляющими ее компонентами. Естественно, что выполняется условие $x_1 + x_2 = 1$. Перспективная возможность резко увеличить контактный угол состоит в создании на поверхности чередующихся наноразмерных выступов и впадин. Если сам

по себе материал не смачивается жидкостью, а расстояние между выступами мало, то в местах впадин жидкость контактирует только с газом, для которого контактный угол равен почти 180° . Если площадь выступов заметно меньше площади впадин, то, согласно закону Кассье, контактный угол на такой поверхности будет приближаться 180° . Такой *супергидрофобной* поверхностью обладают листья многих растений, в частности, лотоса. Лотос, известный как символ чистоты, сохраняет ее благодаря тому, что вода образует на его поверхности шарики с контактным углом близким к 180° . В месте контакта с каплей загрязняющие поверхность частицы смачиваются водой и удаляются вместе с легко скатывающимися с супергидрофобной поверхности каплями воды. Технические применения «эффекта лотоса» только начинаются.

2.2.3. Структура поверхности и межфазных границ. Уравнения и характеристики условий термодинамической стабильности межфазных границ в наносистемах

Как уже обсуждалось ранее, поверхность фазы или межфазных границ имеет повышенную энергию по сравнению с внутренней частью твердого тела. Для образования системы с минимальной избыточной свободной энергией поверхность перестраивается. Растворенные вещества, которые понижают поверхностную энергию, имеют тенденцию концентрироваться на поверхности. Точно так же ориентируются и диполи на поверхности, чтобы соответствовать минимальной энергии.

Структура поверхности зависит от условий формирования и последующей обработки твердой фазы. Например, известно, что свежесколотые поверхности оксидов имеют большую энергию и большую химическую реакционную способность по сравнению с теми же поверхностями после выдерживания на воздухе или нагреве при высоких температурах. Свежесколотая поверхность слюды в условиях вакуума обладает энергией, значительно превышающей энергию той же поверхности, но сколотой на воздухе. Подобно этому, брусок железа, сломанный под поверхностью ртути, серебрится, в то время как тот же брусок, сломанный на воздухе, а затем сразу же погруженный внутрь ртутной ванны, не серебрится. Эти эффекты показывают тенденцию поверхности перестраивать свою структуру, чтобы понизить энергию либо за счет миграции атомов, либо за счет адсорбции добавочных компонент. Ионы могут организовывать поверхность с низкой энергией, если они поляризуют свои электронные оболочки, причем число катионов равно числу анионов.

Когда оксиды, например оксид кремния, раскалываются при низких температурах, скол идет не по определенным кристаллографическим ориентациям, а просто рвется большое число Si—O связей с образованием

ионов Si^{4+} и O^{2-} . При этом появляется высокоэнергетическая и реакционноспособная поверхность, которая адсорбирует кислород из воздуха, понижающий её энергию. Подобная адсорбция кислорода также происходит на поверхности металлов и карбидов металлов. После легкого и быстрого формирования на металле оксидного слоя удаление кислорода – дело гораздо более трудное. В атмосфере, содержащей кислород, поверхностная энергия понижается с увеличением адсорбции кислорода. Подобный, но более заметный эффект, отмечен для более высокоэнергетической поверхности жидкого железа.

Поверхностная энергия оксида кремния составляет $0,3 \text{ Дж/м}^2$, его поверхность уже покрыта ионами кислорода, и добавление различных примесей не столь эффективно, как для металлов. Более существенный эффект наблюдается при добавлении жидких оксидов, имеющих большую поверхностную энергию, например, оксида железа или оксида кальция. Подобно свободным поверхностям и границам между двумя зернами одного и того же материала, межфазные границы твердое тело – твердое тело, жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость и жидкость – пар характеризуются энергией межфазных границ, необходимой для формирования новой единицы поверхности в межфазной системе. Энергия этой межфазной границы всегда меньше, чем сумма отдельных энергий двух фаз за счет взаимодействия между фазами. Возникновение силы притяжения затрудняет определение поверхностной энергии, поскольку существует химическое взаимодействие и взаимное растворение межфазных границ. Адсорбция на межфазных границах подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция на поверхности.

2.2.4. Обработка поверхности и условия сохранения ее свойств

Любая поверхность всегда в той или иной степени гетерогенна, причем эта гетерогенность включает в себя как структурную, так и химическую неоднородность, неоднородность электронных эффектов, полей деформации и фононов. В эксперименте обычно исследуется два типа объектов: «атомарно-чистая» и «реальная» поверхность. В первом случае сведена к минимуму только химическая неоднородность, во втором – присутствуют все виды гетерогенности и приходится строго стандартизировать условия обработки поверхности [6].

Возможно два подхода к исследованию реальных поверхностей. Один путь исходит из всесторонних исследований атомарно-чистых поверхностей с последующим синтезом на них в контролируемых условиях тех или иных химических комплексов или новых фаз, в какой-то мере моделирующих реальную поверхность. Другой подход – прямой анализ состояния реальной поверхности путем привлечения всех доступных спектроскопических, электрофизических и адсорбционных методов.

В качестве критерия чистоты атомарно-чистых поверхностей иногда используют *коэффициент загрязнения*, равный отношению числа молекул в газовой фазе к полной площади поверхности образца. При работе с поверхностью монокристаллов в вакууме 10^{-8} Па (данное значение принято считать нижним пределом, с которого можно уверенно проводить эксперименты с атомарно-чистыми поверхностями; при таком давлении для адсорбции одного молекулярного слоя требуются сутки) величина данного коэффициента составляет обычно 10^8 - 10^9 см⁻². При переходе к дисперсным частицам удается снизить коэффициент загрязнения до 10^5 см⁻². Следует заметить, что величина последнего в действительности существенно меньше, т.к. в вакууме 10^{-8} Па давление активных газов более чем на порядок меньше. Существует три наиболее распространенных метода получения чистой поверхности:

- 1) метод ионного травления поверхности пучком ионов инертного газа от 0,1 до 1 кэВ;
- 2) раскол кристалла в сверхвысоком вакууме с помощью соответствующего механического устройства;
- 3) молекулярно-лучевая эпитаксия.

2.2.5. Реконструкция и релаксация поверхностей

Представление о телах, не имеющих границ, оказалось чрезвычайно плодотворным в изучении объемных свойств конденсированной материи. Теория твердого тела, построенная для модели, в которой тело считается бесконечно протяженным или на его границах искусственно ставятся циклические граничные условия, превращающие его в бесконечное повторение одного и того же фрагмента, приобретает законченность и простоту. Расплатой за эти упрощения является сложность, а порой и невозможность описания тех явлений, в которых роль поверхности раздела тел разной природы существенна. В то же время все реальные тела ограничены, а поверхностные явления играют важнейшую роль, как в природных, так и в технологических процессах. Современное развитие техники в сторону миниатюризации всех устройств и увеличения роли нанотехнологий делает понимание процессов на поверхности особенно актуальным. Первым шагом на пути описания пространственно-ограниченных тел является представление о бесконечно-протяженной плоской границе раздела двух фаз: твердого тела и вакуума. Разумеется, такое состояние не является равновесным с термодинамической точки зрения, так как с поверхности должно происходить испарение. Однако, принимая, что давление равновесных паров мало и этот процесс медленный, им можно временно пренебречь. Тогда для кристаллического твердого тела на первый план выступают два явления, связанные с наличием поверхности: *релаксация* поверхности и ее *реконструкция*.

Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными

плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. В противном случае, когда атомы последней плоскости смещены из тех положений, которые они занимают в других плоскостях в объеме материала, говорят, что произошла реконструкция поверхности. Одной из распространенных причин реконструкции поверхности является появление на ней «оборванных связей».

Так, кремний образует кристаллы, в которых все атомы связаны со своими четырьмя ближайшими соседями валентными связями. Атомы кремния, находящиеся на поверхности, лишены соседей, которые должны были бы находиться в вышележащих слоях. Оказавшиеся свободными валентные связи приводят к более сильному взаимодействию между атомами, находящимися по соседству с поверхностью. В результате поверхностные атомы разбиваются на пары, причем расстояние между атомами в паре меньше, чем расстояние между атомами, принадлежащими соседним парам. Таким образом, реконструкция поверхности может приводить не только к значительному смещению поверхностных атомов, но и к увеличению (в данном случае к удвоению) периода повторения сходных элементов по сравнению с периодом объемной решетки. В ряде случаев происходит также изменение симметрии расположения атомов по сравнению с той, которая имеется в объеме.

2.2.6. Особенности поверхностных процессов в микро- и наноструктурах. Размерные эффекты и фазовые переходы

Реконструкция поверхностной фазы, большие амплитуды колебаний атомов и затрудненный обмен колебательной энергией с объемом создают благоприятные условия для всякого рода структурных перестроек.

В 1910 г. Линдеман высказал предположение, что кристалл начинает плавиться, когда среднеквадратичное смещение его атомов $\langle x^2 \rangle$ достигнет некоторой критической величины:

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} \approx cd_0,$$

где коэффициент c , в зависимости от типа решетки, принимает значения от 0.1 до 0.2. В дебаевском приближении

$$T_m = (cd_0)^2 \times \frac{Mk\theta_D}{3\hbar^2} \quad (2.65)$$

где T_m – температура плавления, d_0 – период решетки, M – масса атома, k – постоянная Больцмана, θ_D – температура Дебая.

Температура Дебая поверхностной фазы почти вдвое меньше объемной, поэтому и $T_m^s < T_m^v$. В дальнейшем эта простая формула подвергалась уточнениям, которые, однако, не меняют заложенный в нее механизм

процесса. Плавление начинается с поверхности, и фронт расплава движется внутрь кристалла. Наглядное представление о траекториях атомов при таком разупорядочивающем переходе дают численные методы молекулярной динамики, основанной на интегрировании классических уравнений движений атомов-шаров при заданном законе взаимодействия между ними (рис. 2.16.)

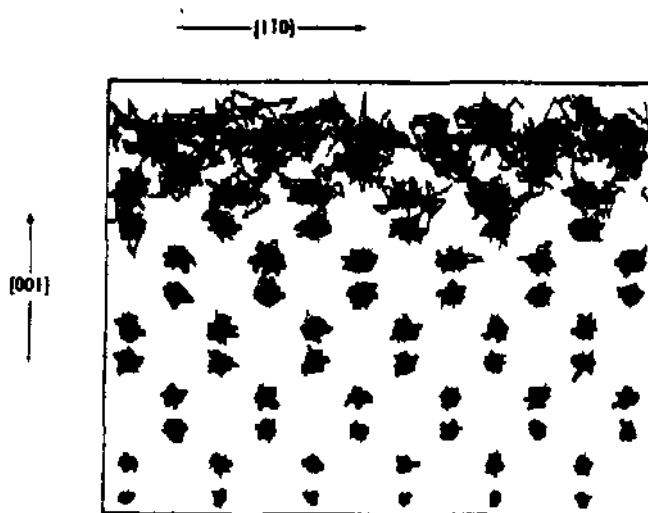


Рис. 2.16. Картина начала поверхностного плавления кремния (100) согласно данным молекулярно-динамического моделирования

Оказалось, что заметное разупорядочение наблюдается только для "рыхлых" граней кристалла. Зависимость толщины расплавленного слоя d от температуры описывается для металлов соотношением;

$$d \sim \ln(T_m - T)^{-1} \quad (2.66)$$

для молекулярных кристаллов

$$d \sim \ln(T_m - T)^{-1/2} \quad (2.67)$$

Тамман и Линдеман связывают понижение T_m на поверхности только с большими амплитудами колебаний атомов и меньшей дебаевской температурой. Ряд исследователей справедливо отмечают несовершенство такого подхода к фазовому переходу. Необходимо рассматривать динамические параметры обеих соприкасающихся фаз — твердое тело-жидкость. К сожалению, большинство методов позволяет судить только о структурных изменениях твердого тела и не дает информацию о подвижных разупорядоченных фазах. В этом отношении они уступают методу ЯМР, который четко фиксирует появление подвижной фазы, например, в случае поверхностного плавления льда при $T < T_m$.

2.3. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования. Механизмы образования твердой фазы.

Рост тонких пленок на подложках при кристаллизации из жидкой или паро-газовой фазы обычно начинается со стадии зародышеобразования. Эти процессы идут на границе раздела двух фаз.

1. Физические методы осаждения основаны на принципе нарушения условий фазового равновесия при кристаллизации из:

- расплава осаждаемого вещества.
- раствора расплава, содержащего растворимое вещество.
- паро-газовой фазы, содержащей осаждаемое вещество.

2. Химические методы осаждения основаны на принципе нарушения условий химического равновесия при кристаллизации из химически активной газовой фазы.

Как уже говорилось, образование твердой фазы может происходить из газа, жидкости и расплава. Кратко остановимся на образовании твердой фазы при осаждении вещества из его раствора. Согласно классическим представлениям образование осадка проходит через стадию образования *зародышей* новой фазы (центров кристаллизации). Под зародышем понимают минимальное (больше критического) количество новой фазы, способное находиться в термодинамическом равновесии с жидкой фазой. Образование зародышей может быть *спонтанным* (гомогенное осаждение) или *индуцированным* (гетерогенное осаждение). В первом случае в пересыщенном растворе под действием химических сил образуются скопления ионов (ионных пар) или молекул (стадия *нуклеации*), размер которых достаточен для кристаллизации в данных условиях. Формирование зародышей новой фазы – это не столкновение сразу большого числа молекул (ионов), поскольку оно маловероятно, а постепенное «дорастание» частиц до размера, превышающего критический. Химический потенциал вещества в зародыше размером больше критического (т.е. после преодоления энергетического барьера) ниже химического потенциала этого вещества в исходной (маточной) жидкой фазе. При гетерогенном осаждении ионы собираются вокруг *посторонней твердой частицы* (затравки, например, пылинки или на стенках стеклянного стакана); при этом ионы диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней.

По мере увеличения размера частицы химический потенциал продолжает уменьшаться и разность химических потенциалов между частицей и жидкой фазой (движущая сила её роста) продолжает увеличиваться. Если рост размера образовавшихся частиц в какой-то момент прекращается и их размер меньше 100 нм, то осадок не выпадает, а образуется *коллоидный* раствор, частицы которого нельзя отделить от

раствора фильтрованием. Для получения коллоидного раствора необходимо, чтобы частицы дисперсной фазы не соединялись между собой, т.е. не коагулировали. Их устойчивость в растворе обусловлена наличием у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов за счет адсорбированных из раствора ионов или образованием сольватных (гидратных) оболочек, препятствующих агрегации частиц. Коллоидный раствор переводят в осадок нагреванием раствора (происходит дегидратация коллоидных частиц) и ли добавлением электролитов (компенсация заряда частиц). Процесс образования осадка из коллоидного раствора называют *коагуляцией*.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к их поверхности, когда скорость роста лимитируется скоростью диффузии ионов (молекул) из раствора к частице и кристаллизацию, когда скорость роста лимитируется процессами на поверхности частицы. Какая из этих стадий будет лимитирующей, зависит от природы вещества (его растворимости) и концентрации реагирующих ионов в растворе или, что более важно, - относительного пересыщения. При медленном осаждении лимитирующей стадией является кристаллизация, частица при этом окружена однородным слоем осаждающихся ионов, и в результате получают кристаллы более или менее правильной формы. При высоких концентрациях ионов лимитирующей стадией может стать диффузия. Тогда подвод вещества к углам и ребрам будет больше, чем к граням. В результате получают нити, усы, дендриты, кристаллы неправильной формы с большой поверхностью.

После образования осадка с ним происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению энергии и структурным изменениям, называемых *старением осадка*. Важнейшими из этих процессов являются *перекристаллизация* первоначально получившихся частиц, переход метастабильных состояний в стабильные, термическое старение вследствие теплового движения ионов, химическое старение в результате изменения состава осадка. Все эти процессы в большинстве случаев благоприятно влияют на форму и чистоту осадков.

При перекристаллизации мелкие кристаллы растворяются, и ионы осаждаются снова, как правило, на нерастворившихся более крупных частицах. Такой перенос вещества от мелких частиц к бóльшим по размеру частицам называется *оствальдовским созревaniem*. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий осаждения. Величина поверхностного натяжения у мелких частиц больше, чем для крупных, поэтому мелкие частицы растворяются, а крупные – растут за их счет, так как система стремится к минимуму поверхности раздела фаз. При перекристаллизации структура кристалла совершенствуется, исправляются дефекты кристаллической решетки, удаляются механически захваченные при кристаллизации примеси.

Различают два вида осадков: кристаллические и аморфные. Условия получения их различаются. При получении кристаллических осадков нужно замедлить скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов, т.е. уменьшить относительное пересыщение.

Условия получения кристаллического осадка.

1. Вести осаждение из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
2. Добавлять осадитель медленно, по каплям, особенно в начале осаждения.
3. Непрерывно перемешивать раствор для устранения местного пересыщения.
4. Вести осаждение из горячего раствора.
5. Использовать чистые растворы, не содержащие примесей твердых частиц, которые могут играть роль затравок, способных индуцировать нуклеацию.
6. Оставлять осадок под маточным раствором для улучшения его структуры за счет процесса старения (перекристаллизации).
7. Отфильтровывать осадок только после охлаждения раствора.

Условия получения скрытокристаллических (или аморфных) осадков.

Такие осадки образуются, когда растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь в осаждаемом веществе ковалентная или малополярная. Для таких соединений высока вероятность образования коллоидных растворов, поэтому необходимо создавать условия, способствующие их коагуляции. В этом случае для получения легко фильтруемого чистого осадка следует соблюдать следующие условия:

1. Вести осаждение из горячих концентрированных растворов концентрированным осадителем, при перемешивании и в присутствии постороннего электролита в количестве, достаточном для коагуляции осадка.
2. Для уменьшения адсорбции примесей к раствору с осадком по окончании осаждения прибавить большой объем горячей воды и перемешать.
3. Скоагулированный осадок отфильтровывать сразу или оставить его не более чем на 1 час в горячем маточном растворе. При этом осадок становится более плотным.

Твердотельные кластеры формируются в ходе химических реакций в газовой и твердой фазах, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, с помощью механохимических реакций, путем воздействий высоких давлений со сдвигом и т.д. При этом под *кластерами* понимают наночастицы упорядоченного строения, имеющие заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму, содержащие до 1000 атомов (1-5 нм), хотя устоявшегося определения этого термина нет.

Число атомов в плотноупакованном кластере, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, в зависимости от его размера, составляет 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057 и т.д. Эти числа отвечают наиболее устойчивым формам кластеров, получаемых в синтезе, и носят название «магических». Чаще всего речь идет о кластерах металлов или многоядерных комплексных соединениях – молекулярных кластерах металлов, а также матричных кластерах и твердотельных нанокластерах. Кластерами иногда называют зародыши твердой фазы или ассоциаты в жидкости.

В процессе твердотельных химических реакций происходит образование первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличиваются до нанокластеров и далее спекаются в массивную структуру, например керамику. Рассмотрим образование нанокластеров и наноструктур на примере термического разложения солей или комплексов металлов. При температуре выше некоторой критической или пороговой начинает формироваться подвижная активная реакционная среда, в которой происходит зарождение нанокластеров. При этом формирование кластеров можно уподобить образованию зародышей в растворе или расплаве в ограниченном объеме (объем клетки, поры). Этим размером может служить диффузионное ограничение, которое за время нуклеации не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвинуться дальше, чем на расстояние $L \sim (Dt)^{1/2}$, где D - коэффициент диффузии, t - время нуклеации. Именно этот размер можно считать в данном случае размером окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды проникнуть не могут.

2.4. Механизмы роста пленок на реальных подложках

Формирование тонких пленок на поверхности подложки часто происходит в две стадии:

1. образование зародышей.
2. рост пленки.

Рассмотрим *три механизма роста пленок*:

1. зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Хилса-Паунда.
2. послойный механизм роста по модели Косселя.
3. спиральный или дислокационный механизм роста по модели Бартена-Кабреры-Франка.

2.4.1. Зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Хилса-Паунда

Зародышевый механизм роста тонких пленок реализуется на атомарно гладких, плотноупакованных гранях совершенного кристалла.

Рост пленок в этом случае происходит через образование двумерных и трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Вероятность образования зародышей ничтожно мала вплоть до пересыщений, достигающих единиц и десятков процентов.

Этапы последовательного роста пленки для зародышевого механизма:

1. Адсорбционные атомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a , взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют кластеры – скопления слабосвязанных атомов. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют критические зародыши с энергией образования ΔG , концентрация которых зависит от температуры по формуле:

$$N_i = N_u \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2.68)$$

где N_i – концентрация критических зародышей, N_u – количество адсорбционных центров на поверхности подложки.

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними атомов, присоединяемых в результате диффузии. По мере разрастания зародыши переходят в островки, форма которых зависит от свойств подложки и условий роста. Малые островки могут мигрировать по поверхности подложки. Энергия образования ориентированных зародышей меньше, чем разориентированных, поэтому первые растут быстрее. В результате этого большие островки ориентированы по отношению к кристаллографическим направлениям подложки более правильно, чем островки и зародыши малых размеров.

3. При соприкосновении островков происходит их коалесценция (слияние), в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. *Эпитаксия* – рост монокристаллических пленок на поверхности подложек. Коалесценция двух сильно разориентированных островков может давать на их границе дислокации несоответствия. На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.

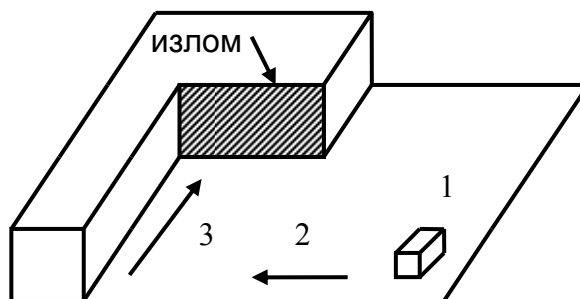
4. Заполнение пустот островной сетки. В результате возникает сплошная сетка.

2.4.2. Послойный механизм роста по модели Косселя-Странского-Каишева

Этот механизм реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является естественная шероховатость. При

послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей. Поэтому процесс роста пленки состоит из следующих стадий:

1. адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адсорбированных атомов.
2. поверхностная диффузия адсорбированных атомов к ступени, с закреплением в ее углу.
3. миграция атома вдоль ступени с окончательным закреплением в изломе. В процессе осаждения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступенек является новый атомарный слой.



2.4.3. Спиральный (или дислокационный) механизм роста по модели Бартона-Кабреры-Франка

Реализуется на подложках, имеющих на своей поверхности выходы винтовых дислокаций (специфических линейных дефектов). Такая дислокация кристалла превращает параллельные плоскости кристалла в единую спираль-геликоид и рост кристалла связан не с возникновением новых зародышей или атомных плоскостей, а с продолжением наращивания спирали. При этом на поверхности кристалла все время остается ступенька, к которой новым атомам присоединяться выгоднее, чем к плоской поверхности кристалла.

2.4.4. Эпитаксиальный рост

Эпитаксиальный рост означает процесс ориентированного наращивания монокристаллического слоя, продолжающего в процессе роста кристаллографическую ориентацию подложки. Различают *автоэпитаксию* (гомоэпитаксию) – ориентированное наращивание материала на собственной подложке, и *гетероэпитаксию* – ориентированное наращивание материала на чужеродной подложке. Термин ввел Руайе. Он сформулировал правило, согласно которому эпитаксиальный рост возможен лишь в том случае, если срастающиеся кристаллы имеют одинаковый тип химической связи и являются изоструктурными с расхождением решеток не более 15%. Однако, позже экспериментально было установлено, что эпитаксиальным образом могут

срастаться кристаллы различной симметрии с несоответствием периодов до 100%. Но в этом случае наблюдается *псевдоморфизм* – вынужденная деформация пленки, обеспечивающая сопряжение ее кристаллографической решетки с решеткой подложки. Отклонение от собственной кристаллографической симметрии с изменением периода решетки приводит к следующим явлениям:

1. снижению межфазной энергии границы пленка – подложка;
2. увеличению энергии механических напряжений.

Противоборство этих двух факторов, проявляющееся в пределах переходного слоя, называется псевдоморфным.

2.4.5. Самоорганизация наноразмерных упорядоченных структур. Механизм Странского-Крастанова

Самоорганизация наноразмерных упорядоченных структур используется для создания наноструктурных объектов, которые, как считается, составят основу технологии опто- и микроэлектроники: нанокластеров (квантовых точек), квантовых проволок и других нанобъектов.

Рассмотрим способы образования данных структур, для этого обратимся к рассмотрению механизмов эпитаксии из паровой фазы. Существуют следующие возможные механизмы эпитаксии – *слоевой рост*, который используется для выращивания большинства традиционных слоистых гетероструктур (*механизм Франка Ван Ден Мерве*). Такой рост реализуется, когда сумма поверхностной энергии осаждаемой плёнки и энергии гетерограницы меньше, чем поверхностная энергия подложки. По аналогии с жидкостью говорят, что происходит смачивание поверхности слоем осаждаемого материала.

Существует *рост по Фольмеру-Веберу*, когда осаждаемый материал собирается в трёхмерные кристаллиты на поверхности, т. е. не смачивает поверхность подложки. Есть *рост по механизму Странского-Крастанова*. Фольмер был профессором Технического Университета Берлина, тогда называвшегося Технической Высшей Школой, а болгарский учёный Иван Странский стал его преемником. В случае роста по механизму Странского-Крастанова изначально образуется однородная тонкая плёнка из осаждаемого материала, и уже на ней формируются трёхмерные островки. Этот механизм наблюдается при смачивании и в то же время значительном рассогласовании решеток (несколько процентов). Движущей силой образования островков, а не плоского слоя является стремление системы к минимуму энергии. При несовпадении параметров решетки возникают упругие деформации, как возникающего островка, так и подложки. Если в процессе роста поверхность остается плоской, то энергия упругой деформации растёт, а энергия поверхности не изменяется (рис. 2.17 а). При определенной толщине (обычно несколько монослоев) такая ситуация

становится энергетически невыгодной. Минимуму энергии системы будет соответствовать образование трехмерных островков-пирамидок, в которых основание будет сильно деформировано на подложке, но деформация будет убывать по мере удаления от подложки к вершине пирамидки.

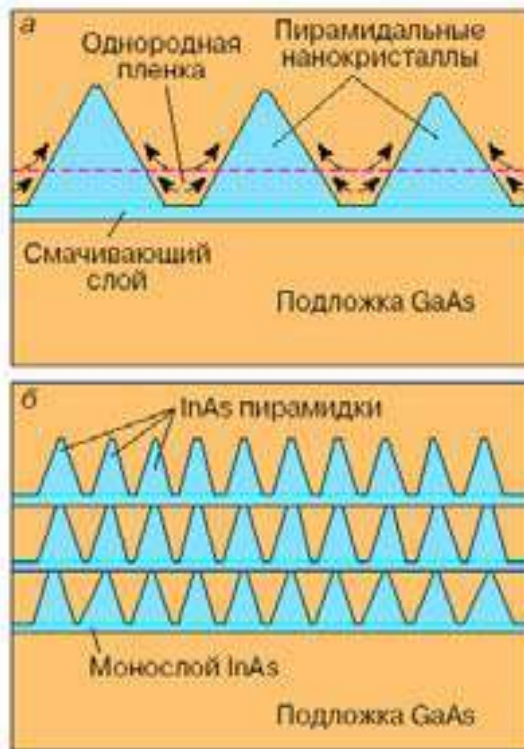
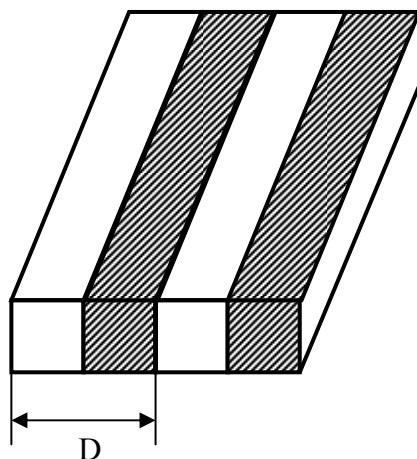


Рис.2.17 а - образование пирамидальных островков InAs в результате трансформации плоских слоев этого полупроводника (пунктир), выращиваемых на подложке GaAs с отличающимися параметрами решетки; б - система связанных вертикально квантовых точек InAs

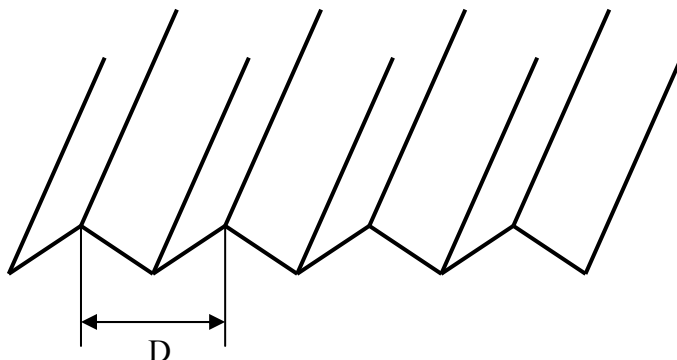
Таким образом, движущей силой образования квантовых точек в процессе самоорганизации является уменьшение энергии деформации. Так, если на подложке из арсенида галлия растить слой арсенида индия, параметры решетки которого больше, то возникнут упругие напряжения, приводящие к росту островков (квантовых точек) InAs на поверхности GaAs. Поверхность покрывается пирамидками InAs с размерами в несколько десятков ангстрем. Оказывается более выгодным формирование островков по сравнению с однородно-напряженной поверхностью. Рост пирамид происходит до полного снятия упругого напряжения на вершине пирамиды (рис. 2.17 а). Образование согласованно-напряженных островков на поверхности зависит от двух параметров: рассогласования решеток и количества осажденного на поверхность материала. Минимум энергии соответствует образованию одинаковых по форме и размерам островков. Таким способом удастся вырастить не только монослой пирамид на поверхности арсенида галлия, но и последовательные слои, как это показано на (рис. 2.17 б). При этом вершины пирамид являются зародышами образования пирамид в новом слое.

Возможное спонтанное возникновение упорядоченных наноструктур на поверхности твердых тел и в эпитаксиальных пленках можно классифицировать, используя достаточно условное деление данных структур на четыре группы:

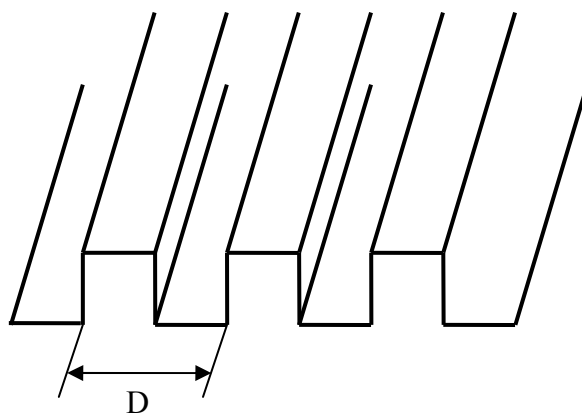
1. Наноструктуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников:



2. Периодические фасетированные поверхности:



3. Периодические структуры с участием плоских поверхностных доменов:



4. Упорядоченные структуры из трехмерных, когерентно напряженных островков (нанокластеров) в гетероэпитаксиальных наноструктурах на поверхности подложки (рис. 2.18):

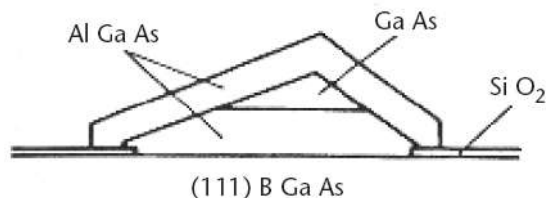
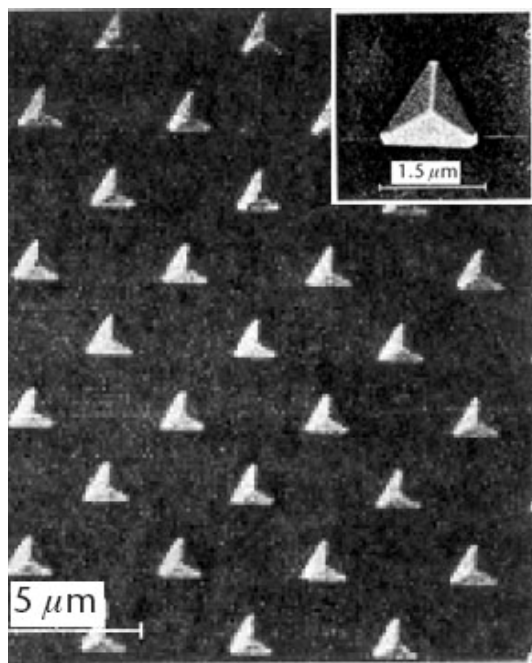


Рис 2.18. Квантовые точки арсенида галлия, выращенные на поверхности арсенида галлия путем осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (MOCVD)

Общая причина упорядочения в таких наноструктурах связана в той или иной степени с влиянием дальнodelствующиx упругиx напряжений. Для первой группы возможность спонтанного возникновения структур связана с неустойчивостью однородного твердого раствора. Неустойчивость однородного твердого раствора относительно изменения состава возникает, когда энтальпия образования твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ из бинарных компонентов AC и BC больше нуля. Тогда при $T \rightarrow 0$ двухфазная смесь AC и BC имеет меньшую свободную энергию, чем твердый раствор $A_{1-x}B_xC$. Повышение температуры приводит к увеличению энтропийного вклада, что ведет к перемешиванию компонентов и стабилизирует однородный твердый раствор. Упругая энергия зависит от соотношения параметров решетки твердого раствора a и состава раствора c . Так как в однородном твердом растворе $E_{упр} = 0$, то упругая энергия также стабилизирует однородный твердый раствор.

Для второй группы наноструктур причиной спонтанного фасетирования является ориентационная зависимость поверхностной энергии. Плоская поверхность имеет тенденцию самопроизвольно трансформироваться в систему впадин и гребней. Поверхностное натяжение на поверхности кристалла вызывает действие, аналогичное действию поверхностного натяжения над искривленной поверхностью жидкости. В то же время скачок поверхностных натяжений на кристаллическом ребре приводит к возникновению полей упругиx деформаций. Эти поверхности дают возможность получения массивов квантовых проволок и сверхрешеток квантовых проволок.

Третья группа возникает, когда на поверхности могут существовать различные фазы (островки монослойной высоты). Соседние домены имеют различные значения тензора поверхностных натяжений, что вызывает упругие деформации на поверхности. В данном случае общая энергия системы складывается из:

$$E = E_{\text{ПОВЕРХНОСТИ}} + E_{\text{ГРАНИЦЫ}} + \Delta E_{\text{УПРУГОЕ}},$$

где $E_{\text{ПОВ}}$ – не зависит от периода структуры, $E_{\text{ГР}} \sim \frac{1}{D}$, $\Delta E_{\text{УПР}} \sim \frac{1}{D} \ln\left(\frac{D}{a}\right)$, a – период решетки.

Четвертая группа отличается от всех предыдущих и подробно описана в начале данного раздела (по механизму Странского-Крастанова). Кратко охарактеризовать данный механизм можно следующим образом: наличие двух источников полей упругих напряжений (рассогласование по постоянной решетке между осаждаемым материалом и подложкой и скачок тензора поверхностных натяжений на ребрах островков) приводит к суммированию объемной упругой энергии и упругой энергии на ребрах. Зависимость поверхностной энергии от деформации определяется капиллярным эффектом. Соотношение изменения поверхностной энергии при образовании островка и вклада энергии ребер определяет оптимальный размер и условия получения отдельных нанокластеров островков на поверхности, при нарушении которого происходит коалесценция островков в один массив. Такие массивы когерентных островков InAs на поверхности GaAs были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Эти системы используются для создания лазерных структур с вертикальным выходом.

2.5. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества

Нуклеация и рост нанокластеров из отдельных атомов представляет собой известную и активно развиваемую область применения химической термодинамики. Здесь сходятся параметры плоской и искривленной поверхности, а также изменения концентрации и химического потенциала. Нуклеация может проходить в порах и на поверхности адсорбентов и пористых систем, например оксидов кремния и алюминия, цеолитов, в порах полимеров, ионообменных смол и полисорбов, в пористых углях. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе.

Образование нанокластеров или зародышей из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в бесконечном объеме широко исследовалось и обсуждалось, в том числе в термодинамическом аспекте. Эти эффекты, так или иначе, связаны с гетерогенными процессами, с взаимодействием жидкой и твердой фаз. Они играют большую роль не только при кристаллизации и замораживании системы, но и во многих

других процессах – в электрохимии, адсорбции, гетерогенном катализе, ферментативных реакциях и т. д. Образование кластеров ферригидрата железа исследовалось в органических сорбентах (сополимерах стирола и дивинилбензола (полисорбах)) с удельной поверхностью до сотен м²/г и размером пор от 7 нм до 50÷100 нм. Поверхности полисорбов не содержат функциональных групп, поэтому влияние хемосорбции на образование кластеров не учитывается. Подобная наносистема позволяет рассматривать слабо взаимодействующие между собой и с матрицей кластеры ферригидрата и прослеживать применение всех термодинамических параметров. Полисорбы пропитывались растворами хлорного железа с различной концентрацией и продувались воздухом, содержащим примесь аммиака (0,08-0,008%). В результате в поре проходила необратимая химическая реакция типа



и образовывались отдельные молекулы гидроксида железа. Увеличение концентрации аммиака приводило к увеличению числа пор, в которых прошло образование кластеров из раствора. В процессе нуклеации инициатором образования и роста кластеров служит поверхность поры. Кроме уменьшения критических размеров кластера, при перенесении реакции нуклеации в пору возрастает скорость нуклеации, что связано со снижением энергетического барьера образования стабильного кластера в поре сорбента. Этот барьер связан как с изменением разности химических потенциалов в поре, так и с возрастанием фактора гетерогенности.

Вопросы к главе:

1. Что изучает химическая термодинамика, что такое термодинамическая система, термодинамический процесс?
2. Какие термодинамические параметры характеризуют состояние термодинамической системы? Какие параметры называют естественными переменными, интенсивными, экстенсивными?
3. Перечислите термодинамические функции состояния системы, какие функции называют характеристическими?
4. Дайте определение химического потенциала. Какова его важная термодинамическая закономерность?
5. Сформулируйте условие самопроизвольности протекания процесса.
6. Дайте определение поверхностного натяжения.
7. Запишите выражение для поверхностного натяжения через энергию Гиббса и энергию Гельмгольца.
8. Объясните зависимость поверхностного натяжения от температуры.
9. Какое значение принимает поверхностное натяжение при достижении критической температуры?
10. Дайте определение адсорбции. Чем она отличается от абсорбции?

11. Объясните различие между понятиями адсорбент, адсорбтив и адсорбат.
12. Какой тип взаимодействий определяет физическую адсорбцию?
13. Объясните различие между физической и химической адсорбцией.
14. Объясните температурную зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров.
15. Запишите уравнение Гиббса и дайте определения поверхностно-активных веществ, поверхностно-инактивных веществ, поверхностно-неактивных веществ.
16. Изобразите ход зависимостей поверхностного натяжения от концентрации для поверхностно-активных веществ, поверхностно-инактивных веществ, поверхностно-неактивных веществ.
17. Объясните суть графического метода определения поверхностной активности.
18. Сформулируйте правило Дюкло-Траубе.
19. Сформулируйте правило Шилова.
20. Сформулируйте правило Ребиндера.
21. Сформулируйте правило Фаянса.
22. Запишите уравнение Дюпре.
23. Используя уравнение Юнга, запишите работу адгезии через поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой.
24. Сформулируйте закон Кассье и объясните термин «супергидрофобная поверхность».
25. Перечислите методы получения чистой поверхности.
26. Что означают понятия релаксации и реконструкции поверхности.
27. Перечислите механизмы роста пленок.
28. Дайте определение эпитаксиального роста. Объясните различие между гомоэпитаксией и гетероэпитаксией.
29. Расскажите о механизме Странского-Крастанова и приведите пример его реализации.

2.6. Список использованных источников

1. Химическая энциклопедия: в 5 т.: М.: Большая Российская энцикл., т.1. 1988. - С.39; т.4. 1995. – С.540; т.5. 1998. - С.236.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 383 с.
3. Казаринов И.А., Коноплянцева Н.А., Гамаюнова И.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие. Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та, 2006. - 188 с.
4. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учеб. для ун-тов и химико-технолог. вузов. - М.: Высш. шк., 2004. - 445 с.

5. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. – 3-е изд., исправл. – СПб: Химия, 1995. – 400 с.
6. *Русанов А.И., Прохоров В.А.* Межфазная тензиометрия. – СПб: Химия, 1994. – 440 с.
2. *Барыбин А.А., Сидоров В.Г.* Физико-технологические основы электроники. – СПб.: Издательство «Лань», 2001. – 272 с.
3. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. Изд 5-е, стереотипное. – М.: Химия, 1978. – 624 с.
4. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
5. Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. *М.И. Гельфмана*. – СПб.: Издательство «Лань», 2005. – 256 с.
6. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В.* Основы физики поверхности твердого тела. – М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999. – 284 с.
7. *Перлин Е.Ю., Вартанян Т.А., Федоров А.В.* Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. – С. 216.
8. *Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р.Андерс*, Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
9. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию Пер. с япон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
10. *Усанов Д.А., Яфаров Р.К.* Исследование самоорганизации нанокристаллитов в плазме СВЧ газового разряда низкого давления: Учеб. пособие для студ. фак. нано- и биомедицинских технологий. – Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 23 с.
11. *Кульбачинский В.А.* Полупроводниковые квантовые точки. // Соросовский Образовательный Журнал. 2001. Т. 7(4). С. 984.
12. *Леденцов Н.Н.* Наноструктуры как это делает природа (Лекторий Научно-Образовательного Центра ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 13 октября 2000 г. <http://edu.ioffe.ru/lectures/leden/>)
13. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. – М.: Мир, 1990.

3. ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ И ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

3.1. Исследование монослоев поверхностно-активных веществ на водной поверхности

Развитие нанoeлектроники возродило новую волну интереса к технологии и пленкам Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Привлекают, прежде всего, специфические возможности технологии ЛБ, позволяющие обеспечивать контролируемое последовательное перенесение отдельных мономолекулярных слоев (МС) с поверхности раздела жидкость-воздух на поверхность твердых тел, и создавать разнообразные новые

наноматериалы. При создании как монослоев, так и пленок ЛБ принимаются во внимание и реализуются принципы супрамолекулярной химии, основанные на “самосборке” молекул с заданным строением, функциональными свойствами и геометрическим расположением на подложке, решаются проблемы межмолекулярного информационного обмена (обеспечение взаимодействия молекул с ближним и дальним окружением, выстраивание функциональных связей, адресный доступ к молекуле или ее фрагменту), а также технологические задачи (управление свойствами объектов “наномира” средствами “макромира”). Вызывают интерес перспективы практического применения пленок ЛБ в элементах микро- и наноэлектроники.

Для получения пленок ЛБ с заданными свойствами важно знать закономерности и особенности формирования МС, принципы управления их химическим составом, а также условия, при которых в монослое могут протекать те или иные физические процессы или химические реакции. В связи с этим большое значение имеют исследования, связанные с формированием МС на поверхности водной субфазы, которые позволяют судить о его состоянии, закономерностях формирования и реализации последующего получения наноразмерных пленок с набором необходимых электрофизических, оптических, электрохимических или химических свойств.

Напомним некоторые понятия и термины физики и химии поверхности.

Разность поверхностного натяжения чистой воды ($\sigma_0 = 72,88$ мН/м при $t = 20^\circ\text{C}$) и установившегося поверхностного натяжения σ при внесении ПАВ на поверхность водной субфазы называют *поверхностным давлением* (π):

$$\pi = \sigma_0 - \sigma, \quad (3.1)$$

Рассмотрим МС органических молекул на границе раздела вода-воздух как квазидвумерную термодинамическую систему, которая, как и трехмерная, может находиться в одном из фазовых состояний: газообразном, жидком, твердом.

Для формирования МС на поверхность водной субфазы вносят небольшой объем раствора молекул ПАВ (V) (см. примеры на рис. 3.1.) в легколетучем растворителе заданной объемной концентрации (c). Зная значения V и c , а также геометрические размеры ванны b и l при любом положении барьера, можно рассчитать площадь ванны, приходящуюся на одну молекулу ПАВ (A):

$$A = \frac{b \cdot l}{c \cdot V \cdot N_A}, \quad (3.2)$$

где N_A – постоянная Авогадро.

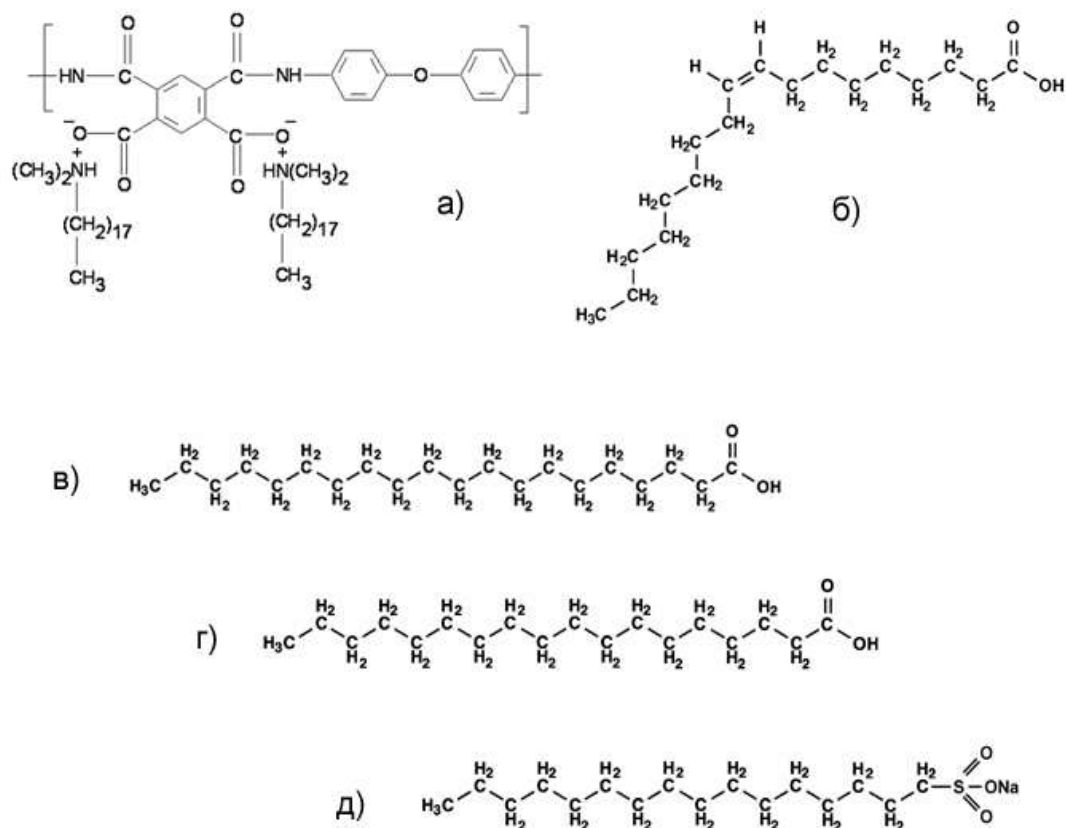


Рис. 3.1. Примеры химических веществ, обладающих свойствами ПАВ

- а) – октадецилдиметиламмониевая соль полипиромеллитамида;
- б) – олеиновая кислота;
- в) – арахиновая кислота;
- г) – стеариновая кислота;
- д) – гексадецилсульфонат натрия

Изменяя площадь ванны с помощью подвижного барьера, и фиксируя, таким образом, значения π , рассчитывают A и получают зависимость π от A при постоянной температуре – *изотерму сжатия*, которая содержит информацию об универсальных взаимодействиях, происходящих в монослое, а также о специфике поведения дифильной молекулы при изменении поверхностного давления.

При изменении площади, занимаемой монослоем, в нем происходит перестройка молекул: смена конформации, ориентации и взаимного расположения молекул. При этом можно говорить о смене фазовых состояний квазидвумерной системы молекул, каждое из которых характеризуется набором *термодинамических параметров*, связанных с *реологическими параметрами* (вязкостью, сжимаемостью, модулем сжатия и пр.) и параметрами кристаллической структуры.

Для небольших концентраций ПАВ на поверхности водной субфазы (как видно из рис. 3.2) межмолекулярные расстояния таковы, что

латеральным¹⁾ взаимодействием можно пренебречь, либо при высоких температурах монослой можно сравнивать с *двумерным идеальным газом*, подчиняющимся уравнению:

$$\pi A = kT, \quad (3.3)$$

где π – выражается в Н/м; A – выражается в м².

С увеличением поверхностного давления π в монослое (когда латеральное взаимодействие становится ощутимым) для описания можно использовать двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2} \right) (A - b) = kT, \quad (3.4)$$

где a – коэффициент, учитывающий поправку к давлению из-за межмолекулярного взаимодействия; b – минимальная площадь, занимаемая молекулой в сплошном слое.

При более низкой температуре увеличение поверхностного давления приводит к переходу газообразной фазы в *двумерную изотропную жидкую фазу*. Переход сопровождается изменением сжимаемости монослоя δ и модуля сжатия χ , которые рассчитывают по формулам:

$$\delta = -\frac{1}{A} \left(\frac{dA}{d\pi} \right)_{T=\text{const}} \quad \text{и} \quad \chi = \frac{1}{\delta}, \quad (3.5)$$

где dA – приращение площади, $d\pi$ – приращение давления.

Дальнейшее уменьшение площади поверхности резко увеличивает давление из-за низкой сжимаемости твердой фазы, состоящей из ориентированных молекул ПАВ. При продолжении сжатия монослой не выдерживает нагрузки и ломается: происходит наслоение монослоев с образованием складок. Такое явление называют *коллапсом монослоя*, а давление, достигаемое в монослое, называют *давлением коллапса* π_k . При дальнейшем сжатии монослоя значение поверхностного давления меняется слабо, а в некоторых случаях наблюдается даже его спад.

¹⁾ Латеральное взаимодействие – имеется в виду взаимодействие между молекулами в монослое

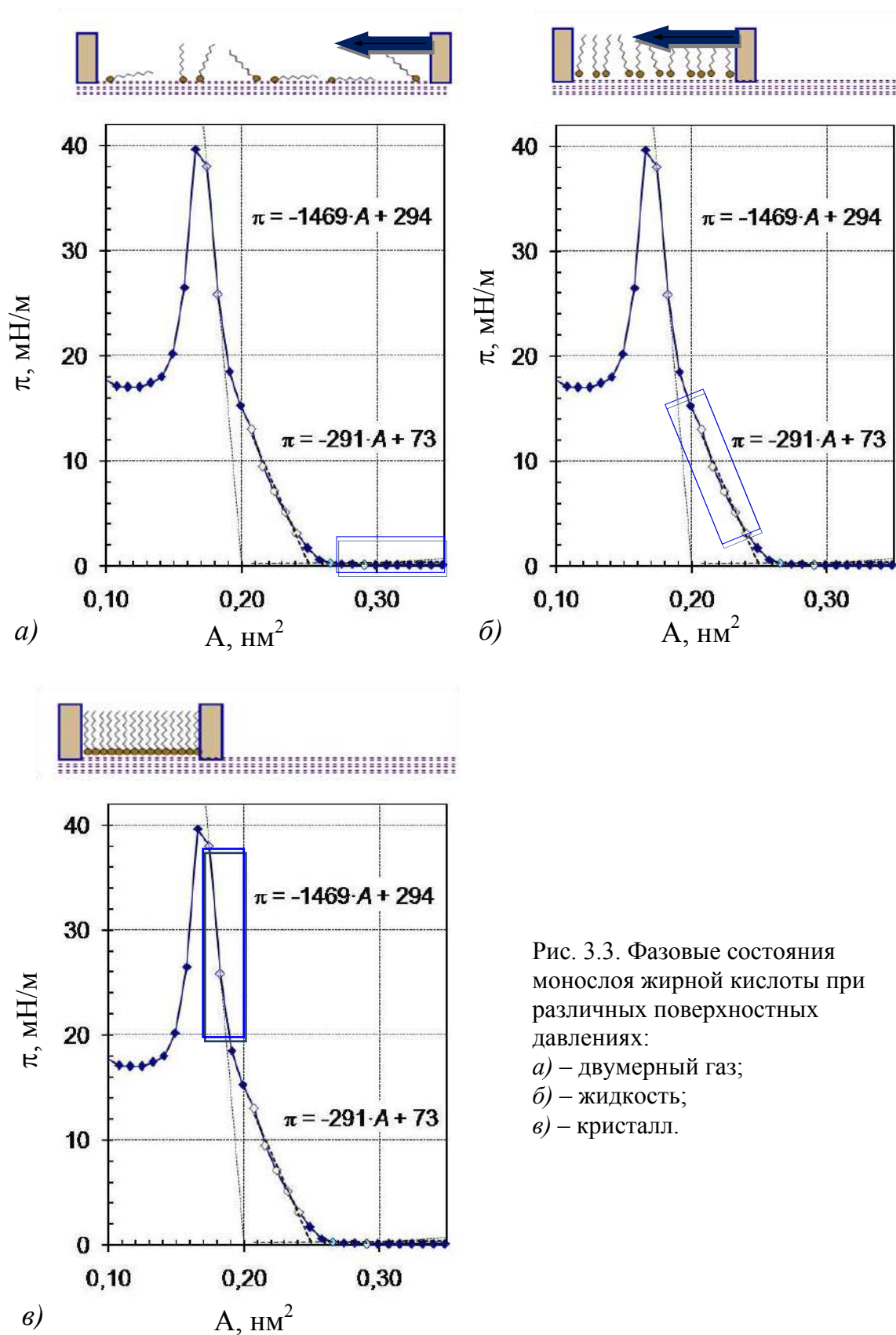


Рис. 3.3. Фазовые состояния монослоя жирной кислоты при различных поверхностных давлениях:

а) – двумерный газ;

б) – жидкость;

в) – кристалл.

Анализ изотермы сжатия позволяет определить такие важные параметры как предельную площадь на одну молекулу A_0 (рис. 3.4), давление переноса монослоя на твердую подложку π_n .

Предельная (или минимальная удельная) площадь A_0 – площадь, занимаемая одной молекулой или звеном полимера в плотно упакованном состоянии, рассчитывается экстраполяцией линейного участка $\pi-A$ изотермы до пересечения с осью абсцисс (при $\pi=0$). Знание A_0 дает возможность оценить поверхностную концентрацию молекул на подложке.

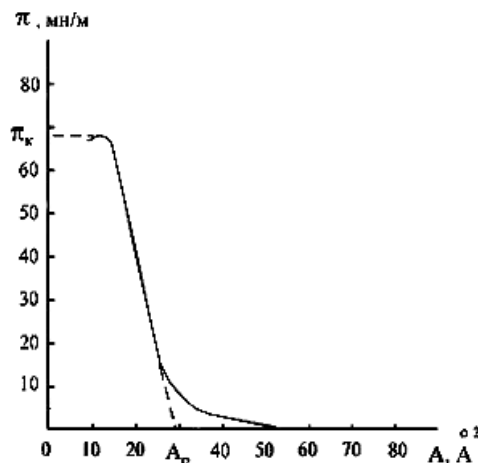


Рис. 3.4. Изотерма сжатия и параметры монослоя

Не менее важным для анализа изотерм является определение первой и второй производных:

$$k' = \frac{d\pi}{dA} \quad \text{и} \quad k'' = \frac{d^2\pi}{dA^2}. \quad (3.6)$$

К примеру, если $k'' = 0$ и $k' = k_{\min}$, то удельная площадь принимает минимальные значения $A_0 = A_{\min}$, при этом упаковка молекул в монослой становится плотной. С физической точки зрения, это позволяет судить об эффективности контакта молекул друг другом, когда углеводородные цепи (УЦ) молекул начинают «соприкасаться» по всей длине.

По величине k' можно оценивать упругость монослоя еще до формирования твердокристаллического состояния. При этом следует учитывать, что одновременно с увеличением взаимодействия при сближении молекул происходит не только вытеснение воды из межмолекулярного пространства, но и переход молекул в вертикальное положение²⁾, что с точки зрения термодинамики может трактоваться как фазовый переход I рода.

При формировании монослоя (к примеру, жирных кислот) на поверхности водных растворов неорганических солей, катионы металлов могут замещать катион водорода (протон) в гидрофильных группах

²⁾ Вертикальное (или близкое к нему) положение характерно для молекул, имеющих вытянутую неразветвленную структуру, у которых минимальная площадь определяется сечением углеводородного фрагмента. Для молекул, у которых полярная часть имеет большую площадь в плотноупакованном состоянии головных частей, углеводородные фрагменты имеют наклон, иногда достаточно большой – до 45-50°. В качестве примера можно привести упаковку молекул ПАК, имеющих головной гидрофильный фрагмент (полимерное звено) по площади, примерно в два раза превышающей площадь сечения углеводородных фрагментов, привитых к полимерному звену.

молекул, составляющих монослой, в соответствие с уравнением: $\text{Me}^{x+} + x \cdot \text{HStr} \leftrightarrow \text{MeStr}_x + \text{H}^+$ (где Str – стеариновая кислота). При увеличении количества молекул солей жирных кислот увеличивается удельная площадь в жидкоконденсированном состоянии. Для таких монослоев относительная доля (ζ_π) молекул жирной кислоты, перешедших в соль, может быть рассчитана по формуле:

$$\zeta_\pi = \frac{A_a - A_m}{A_a - A_s}, \quad (3.7)$$

где A_a , A_m и A_s – величины удельных площадей для монослоев кислоты, соли и смешанного монослоя, соответственно.

Эти величины получаются экстраполяцией до пересечения с осью абсцисс линейных участков изотерм сжатия, соответствующих жидкоконденсированному состоянию (для расчета A_a и A_m) и твердокристаллическому состоянию (для расчета A_s).

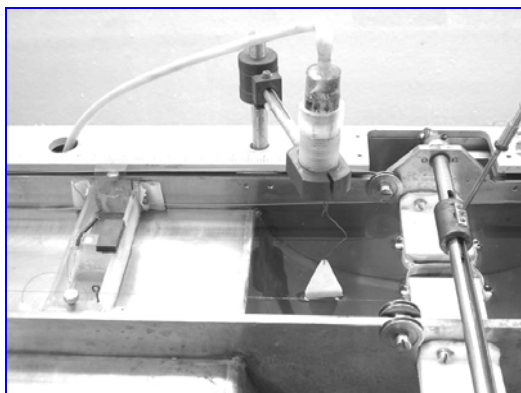
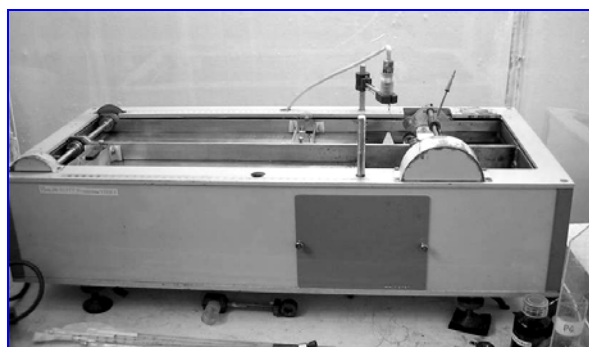


Рис. 3.5. Установка УНМ-2

3.2. Исследование стабильности монослоев ПАВ на водной поверхности

Формирование монослоев – сложный процесс, зависящий от многих факторов. В связи с тем, что молекулы, составляющие МС, взаимодействуют друг с другом и с молекулами воды (взаимодействие с молекулами газовой фазы считается пренебрежимо малым и в данном случае не рассматривается), МС, в зависимости от условий, может претерпевать различные изменения (рис. 3.6.).

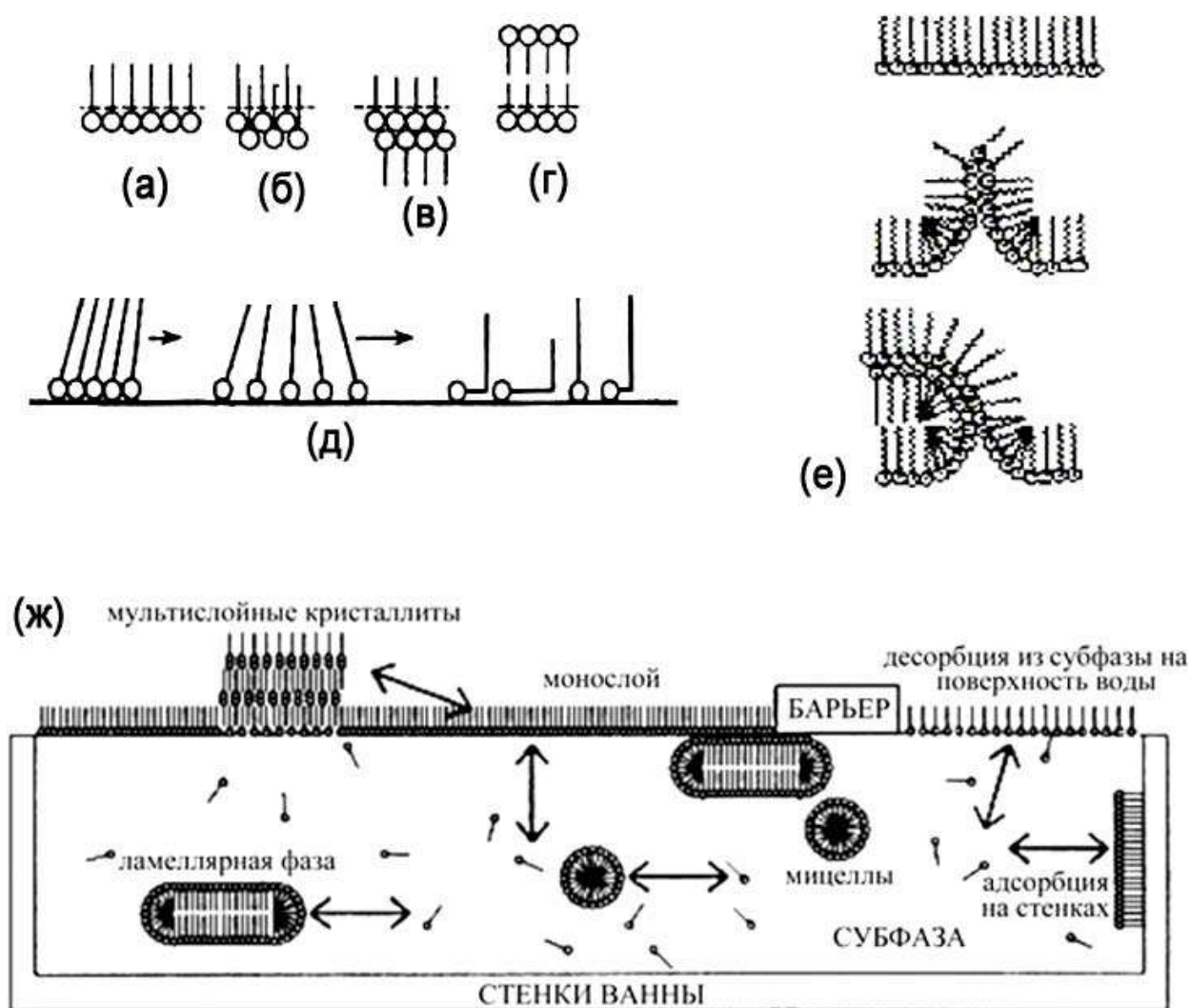


Рис. 3.6. Молекулярные перестройки в МС.

Варианты молекулярных перестроек в МС: а) – з) – за счет изменения взаимного расположения молекул, д) – за счет изменения ориентации углеводородной цепи и перегибов на поворотах связей в углеводородной цепи, е) – за счет образования объемной фазы (мультислоя, коллапса), ж) – за счет процессов, протекающих в МС при активном участии субфазы

Изменение числа молекул в МС связано чаще всего с их уходом с поверхности в воду за счет растворения или выходом на поверхность воды из объема при их адсорбции при изменении условий внешней среды или протекании химических реакций в монослое. Количество молекул меняется также и при формировании объемной фазы МС (коллапсе пленки) в процессе его сжатия, т.е. при локальных переходах в объемную фазу с образованием двойного, тройного слоя и др. или высвобождением молекул из таких фрагментов и переходом в монослой в процессе распрямления коллапсированных фрагментов (рис. 3.6.).

Для понимания механизмов, приводящих к трансформации монослоя, исследуют его стабильность: зависимость π (при $S = \text{const}$) и S (при $\pi = \text{const}$) от времени при фиксированной площади или поверхностном давлении, соответственно. Кроме чисто научного интереса такие исследования важны с практической точки зрения. Знание стабильности мономолекулярного слоя позволяет прогнозировать его поведение при формировании на поверхности воды и переносе на поверхность твердой подложки, возможность поддержания необходимой плотности монослоя в процессе получения, а, следовательно, предполагаемые параметры кристаллической структуры пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), а также воспроизводимость процесса при переносе каждого монослоя на твердую поверхность.

Стабильность монослоев можно повысить уменьшением температуры субфазы, введением в монослой или субфазу стабилизирующих добавок, а для ионогенных соединений – изменением рН, используя в качестве субфазы растворы электролитов^{*)}. Рассмотрим явления, описывающие динамическое поведение монослоев.

Важную информацию можно получить при изучении зависимости поверхностной концентрации ПАВ в монослое, сформированном при различных условиях, от времени.

$$\Gamma(t) = \frac{1}{A_0(t)}, \quad (3.8)$$

где Γ – адсорбция; $A_0(t)$ – удельная площадь монослоя.

К сожалению, эта зависимость не всегда известна. Чаще всего известна концентрация изначально внесенного на поверхность жидкой субфазы раствора ПАВ в легколетучем растворителе, но, вследствие массообмена с прилегающей объемной фазой, коллапсом и другими взаимодействиями, величина $\Gamma(t)$ может сильно изменяться. Что касается интерпретации прямого измерения зависимости поверхностного давления π от времени, то на первый взгляд его изменение может быть объяснено следующими процессами: (1) изменением Γ и (2) изменением взаимосвязи между π и Γ . При отсутствии химических или структурных изменений, а также при незначительных изменениях реологии, можно проводить упрощенное рассмотрение $\pi(t)$.

Таким образом, Γ можно представить в виде функциональной зависимости от общей площади поверхности A и времени t :

$$\Gamma = \Gamma(A, t), \quad (3.9)$$

^{*)} При формировании монослоев на поверхности электролитов, могут протекать химические реакции с участием молекул монослоя. В связи с этим, при образовании нового вещества нужно помнить, что на поверхности будет находиться монослой с совершенно другими реологическими, химическими и структурными параметрами.

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial A} \right)_t dA + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_A dt, \quad (3.10)$$

где Γ может быть представлена как n/A , где n – количество молей ПАВ на поверхности (т.е. имеет смысл поверхностной концентрации). В результате получаем:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = -\Gamma \frac{d \ln A}{dt} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_A. \quad (3.11)$$

Здесь $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_A$ можно представить в виде:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_A = -[\mathfrak{R}_1] - [\mathfrak{R}_2] - [\mathfrak{R}_3] + [\mathfrak{R}_4] \quad (3.12)$$

Таким образом, изменение концентрации в формуле (3.12) складывается из следующих слагаемых: \mathfrak{R}_1 (изменение концентрации из-за утечки молекул через границы), \mathfrak{R}_2 (изменение концентрации в результате перехода в объем соседней субфазы – воды, воздуха), \mathfrak{R}_3 (изменение концентрации за счет коллапса, процессов обмена молекулами квазидвумерной и трехмерной фазы), \mathfrak{R}_4 (изменение концентрации за счет обмена молекулами в квазидвумерной фазе – между разреженными и конденсированными участками монослоя).

Если монослой считать однородным и ограниченным непроницаемым по длине всей границы барьером, то первый член справа можно опустить; если же акцент делается только на монослой, подвергающийся сжатию, исчезнет последний элемент и формула (3.12) может быть записана в виде:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_A = -j_d - j_e - j_c \quad (3.13)$$

где j_c – коэффициент потери площади монослоя при коллапсе (переходе из монослойного состояния в мультислойные складки и наоборот);

j_d – коэффициент потери площади монослоя при растворении;

j_e – коэффициент потери площади монослоя при испарении.

Подставляя (3.13) в (3.11), получаем:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = -\Gamma \frac{d \ln A}{dt} - j_d - j_e - j_c. \quad (3.14)$$

Предполагая существование равновесного состояния при постоянной температуре, поверхностное давление можно выразить как:

$$\pi = \pi(\Gamma, t) \quad (3.15)$$

и

$$\frac{d\pi}{dt} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma} \right)_t \left(\frac{d\Gamma}{dt} \right) = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma} \right)_t \left[\Gamma \frac{d \ln A}{dt} + j_d + j_e + j_c \right]. \quad (3.16)$$

Эмпирически было показано, что в формуле (3.16) экспериментальные данные (площадь монослоя) можно представить как функцию от времени при постоянном поверхностном давлении, что весьма удобно для выражения j_c :

$$j_c = -\Gamma \frac{d \ln A}{dt} - j_d - j_e \quad (3.17)$$

Величина Γ определяется для каждого конкретного значения π (для известных величин площади поверхности и количества вносимого на нее вещества), а j_d и j_e , могут быть определены отдельно.

Наибольший практический интерес, как правило, представляет стабильность монослоя при величинах поверхностного давления близких или равных давлению нанесения пленки на твердую подложку.

Если растворение монослоя ограничивается (контролируется) диффузией вещества в объем субфазы, то j_d примет вид:

$$j_d = \frac{\Gamma}{\delta} \left(\frac{D}{3.14t} \right)^{1/2}, \quad (3.18)$$

где D – коэффициент диффузии; δ – константа равновесия адсорбции, или «толщина слоя Гиббса»: $\delta = \frac{\Gamma}{c}$, где c – объемная концентрация.

Если растворение контролируется барьером десорбции, то j_d может принять форму:

$$j_d = k_d \Gamma, \quad (3.19)$$

где k_d – константа десорбции.

В отсутствие коллапса монослоя ($j_c = 0$), т.е. при условии того, что экспериментальное поверхностное давление равняется или ниже давления коллапса, уравнение (3.17) после интегрирования принимает форму:

$$\ln \left(\frac{A}{A_m} \right) = a_1 t^{1/2} - a_2 t, \quad (3.20)$$

где a_1 и a_2 – константы; A_m – начальная полная площадь монослоя.

В случае если растворение монослоя контролируется диффузией, то для расчета удобно пользоваться интегральной формой уравнения (3.18):

$$\ln \left(\frac{A}{A_m} \right) = -\frac{2}{\delta} \left(\frac{Dt}{3.14} \right)^{1/2}. \quad (3.21)$$

Если зависимость $\ln(A/A_m)$ от \sqrt{t} укладывается на прямую, то можно говорить о преобладании механизма растворения монослоя, контролируемого диффузией вещества в объем жидкой субфазы. Из наклона графика полученной зависимости может быть рассчитан коэффициент диффузии и толщина слоя Гиббса.

Если зависимость становится прямо пропорциональной в координатах $\ln(A/A_m)$ от t , то можно предположить преобладание растворения монослоя,

контролируемого барьером десорбции; а по наклону данной зависимости можно рассчитать величину барьера десорбции.

Если монослой испаряется (предположение (II)), то j_e примет вид:

$$j_e = k_e \Gamma, \quad (3.22)$$

где k_e – коэффициент переноса массы за счет испарения.

Согласно предположению (III) (если коллапс монослоя возникает из-за образования и роста критических зародышей в монослое) имеем:

$$j_c = j_n + j_g, \quad (3.23)$$

где j_g – коэффициент потери площади монослоя при росте критических зародышей; j_n – коэффициент потери площади монослоя при формировании критических зародышей.

$$J = k_1 \pi \exp \left(- \frac{k_2}{\ln^2 \frac{\pi}{\pi_e}} \right), \quad (3.24)$$

где J – коэффициент формирования критических зародышей; k_1, k_2 – константы, π_e – равновесное давление растекания.

Используя формулу (3.24) запишем j_g и j_n в виде:

$$j_n = mJ, \quad (3.25)$$

где m – число молей критических зародышей.

$$j_g = rJt, \quad (3.26)$$

где r – коэффициент роста зародышей.

Подставим (3.25) и (3.26) в (3.23), получим:

$$j_c = mJ + rJt. \quad (3.27)$$

Приравнявая формулы (3.17) и (3.27), и учитывая условия незначительного растворения и испарения монослоя, уравнение убыли площади монослоя в интегральной форме примет вид:

$$\ln \left(\frac{A}{A_m} \right) = - \frac{mJ}{\Gamma} t - \frac{rJ}{2\Gamma} t^2 = -\alpha t - \beta t^2, \quad (3.28)$$

где α и β – постоянные, характеризующие скорость образования и скорость роста зародышей при постоянном поверхностном давлении.

Таким образом, если зависимость $\ln(A/A_m)$ от t является линейной, то первичное состояние убыли площади монослоя осуществляется через образование критических зародышей; в случае, если зависимость $\ln(A/A_m)$ от t^2 является линейной, то это предполагает, что в убыли площади монослоя доминирует рост критических зародышей.

3.3. Перенос монослоев на твердые подложки. Способы переноса. Коэффициент переноса

К настоящему времени существует несколько обзоров в отечественной литературе, в которых рассматриваются вопросы «молекулярного зодчества». Этот термин, введенный Л. М. Блиновым, наряду с термином «молекулярная архитектура» используется, когда речь идет о создании молекулярных ансамблей с заданными свойствами – структурными и функциональными. Оба эти понятия давно вошли и в лексикон специалистов, и даже в учебные пособия для студентов вузов. Они относятся к тому разделу электроники, в котором в качестве функциональных элементов выступают отдельные молекулы, группы молекул или такие крупные объекты, как моно- и мультислойные пленки.

В то время, когда возник первый интерес к использованию органических веществ в качестве новых материалов в электронике, речь, чаще всего, шла о достаточно больших количествах таких соединений. Постепенно микроэлектроника органических веществ (органическая микроэлектроника) становилась «молекулярной микроэлектроникой» в полном смысле этого слова. Вместе с тем на данный момент в этой научно-технической области актуальными проблемами по-прежнему остаются следующие:

- сборка молекул с заданным строением, функциональными свойствами и определенным расположением на твердой или гибкой подложке^{*)} (проблема архитектурно-технологическая);

- обеспечение взаимодействия с соседними молекулами (ближним молекулярным окружением), установление функциональных связей (проблема межмолекулярного информационно-энергетического обмена);

- обеспечение адресного доступа к молекуле или ее отдельному фрагменту (проблема эффективного интерфейса между микро- и макрообъектами, или, другими словами, проблема управления свойствами объектов «наномира» средствами «макромира»).

Уверенность в возможности решения «архитектурно-технологической» проблемы обусловлена многими объективными причинами, в том числе успехами в развитии химической науки и техники точных измерений. Вместе с этим очень важную роль сыграла разработка методов и инструментов для манипулирования микро- и наноразмерными объектами (световых пинцетов, атомно-силовых микроскопов-манипуляторов). Более того, развитие физического и химического инструментария и методов позволит продвинуться в решении и других

^{*)} В материале, данном ниже, будет использован общий термин – *solid substrate* (*твердая подложка*). Под этим термином понимаются любые твердые тела, в том числе и гибкие (flexible, эластичные, упруго и не упруго деформируемые). В англоязычной литературе наряду с термином *твердая подложка* встречается термин *liquid substrate* (*жидкая подложка*), которому в современной русскоязычной литературе сопоставляется термин *жидкая субфаза*, т.е. жидкость, на поверхности которой (как на подложке) формируется монослой.

задач. Одним из возможных путей решения поставленных проблем является развитие технологии Ленгмюра-Блоджетт, которая позволяет «работать» с отдельными монослоями молекул.

Впервые перенос монослоя на твердую подложку осуществил Ирвинг Ленгмюр. Катарина Блоджетт внесла существенные изменения в технику переноса: была усовершенствована установка для формирования, исследования и переноса монослоев — ленгмюровская ванна, что позволило получать моно- и мультислойные пленки на твердых подложках. В настоящее время техника продолжает совершенствоваться. К примеру, проводят исследования монослоев и вместе с тем занимаются разработками новых ленгмюровских установок (рис. 3.7) такие крупные фирмы как *KSV* (Finland) и *Nima Technology* (UK).

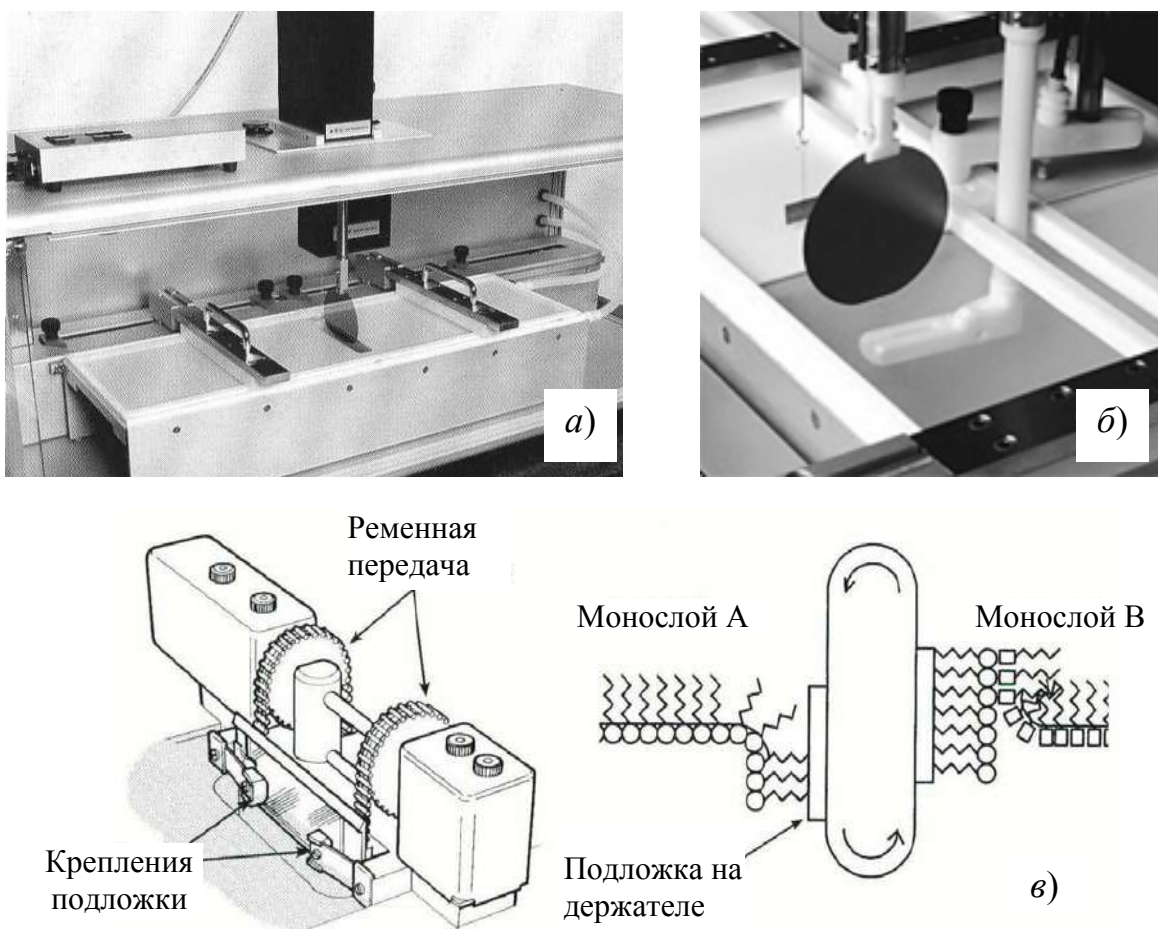


Рис. 3.7. Ленгмюровская ванна (а) и диппер (манипулятор подложки) (б) фирмы KSV (Finland), схематичное изображение принципа нанесения альтернативных слоев, реализованного фирмой Nima Technology (UK) (в).

Несмотря на развитие техники переноса монослоев и многообразие видов ленгмюровских установок, суть метода ЛБ за почти столетнюю историю практически не изменилась. При его реализации, как правило, решаются следующие вопросы:

- выбор вещества, удовлетворяющего свойствам дифильности (для получения стабильных монослоев на границе раздела вода-воздух), с требуемым набором функциональных свойств;
- выбор условий переноса монослоев с поверхности жидкой субфазы на поверхность твердой подложки и осуществление собственно переноса;
- последующая обработка полученной структуры (модификация вещества пленки ЛБ) и интегрирование полученной структуры с другими элементами микросхемы-микросборки (органическими, неорганическими структурами).

Обычно, собственно процессу переноса монослоя предшествует стадия его исследования на поверхности водной субфазы. На этой стадии подбирают оптимальные условия, позволяющие получить определенные свойства и характеристики монослоя, которые затем воспроизводятся на стадии его переноса. В качестве таковых в первую очередь выступают *фазовое состояние* (в том числе предполагаемая кристаллическая структура), *химический состав* и *стабильность монослоя* в процессе всего времени переноса. Пример типичной изотермы сжатия монослоя длинноцепочечных жирных кислот (на примере арахидиновой кислоты) приведен на рис. 3.3. Здесь же показаны касательные к участкам, которые соответствуют состояниям с плотной упаковкой в жидкоконденсированном и твердокристаллическом состояниях.

Кроме того, на первоначальных этапах нанесения могут оцениваться параметры, характеризующие кристалличность получаемой моно- и мультислойной пленки, её электрические свойства (диэлектрическая постоянная, электропроводность), а также оптические свойства, однородность по площади и толщине, сила сцепления с подложкой (адгезионные свойства) и другие свойства.

Для получения кристаллических пленок с плотной упаковкой монослой сжимают до состояния двумерного твердого кристалла. Но ответ на вопрос о том, насколько пленка на твердой подложке наследует кристаллическую структуру монослоя, далеко не однозначен, в большинстве случаев он остается открытым и плохо поддается теоретическому прогнозированию.

3.3.1. Способ Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера

Многие авторы используют упрощенное модельное представление молекул дифильных веществ: их углеводородный фрагмент (группа $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$) представляется в виде стержня, полярная часть (группа $-\text{COOH}$) в виде шара. Согласно такой модели, процесс извлечения твердотельной подложки из воды, на поверхности которой сформирован монослой, может быть условно представлен так, как это показано на рис. 3.8: молекулы обращены полярными частями к подложке. При погружении же подложки мениск жидкости, как правило, обращается вниз и в нем молекулы поверхностно-активного вещества автоматически ориентируются в

сторону подложки углеводородными частями.

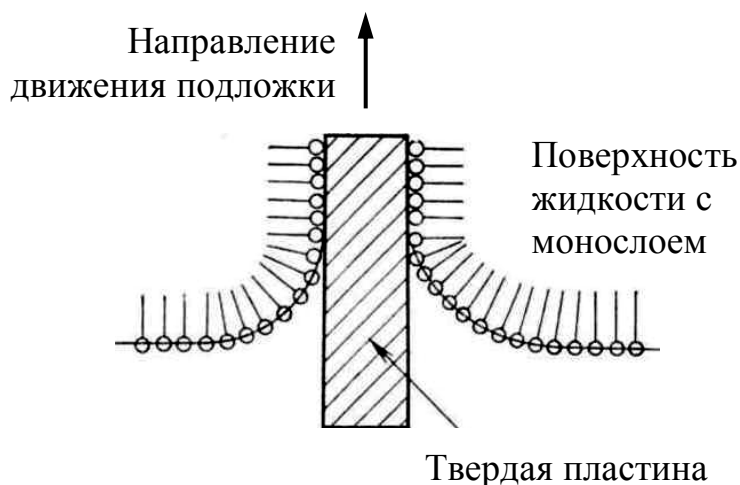


Рис. 3.8. Перенос монослоя молекул на твердую подложку при извлечении ее из воды

В зависимости от типа поверхности подложки (гидрофильная или гидрофобная) и последовательности пересечения подложкой поверхности жидкой субфазы (с монослоем и без монослоя), можно получать пленки ЛБ с неполярной, симметричной структурой (Y-типа) или полярной, асимметричной структурой (X-типа или Z-типа), как схематично показано на рис. 3.9. Из приведенного рисунка видно, что в пленках X-типа молекулы ПАВ ориентированы к подложке углеводородным фрагментом, а в пленках Z-типа – полярной частью.

Для достоверного нанесения первого монослоя X- или Z-типа подложка должна быть гидрофобной или гидрофильной, соответственно. Придать поверхности гидрофобные или гидрофильные свойства можно с помощью специальной обработки, которая создает условия, необходимые для укладки первого слоя гидрофобными «хвостами» или гидрофильными «головами» к подложке. При получении пленок Y-типа условия гидрофильности-гидрофобности выполняются автоматически (рис. 3.10).

С точки зрения термодинамики перенос монослоя можно рассматривать как самостоятельный процесс формирования нового монослоя на твердой подложке. При этом молекулы могут менять ориентацию (переворачиваться) в области мениска непосредственно при подходе к твердой поверхности, если такое «перевернутое» положение будет более выгодно с энергетической точки зрения.

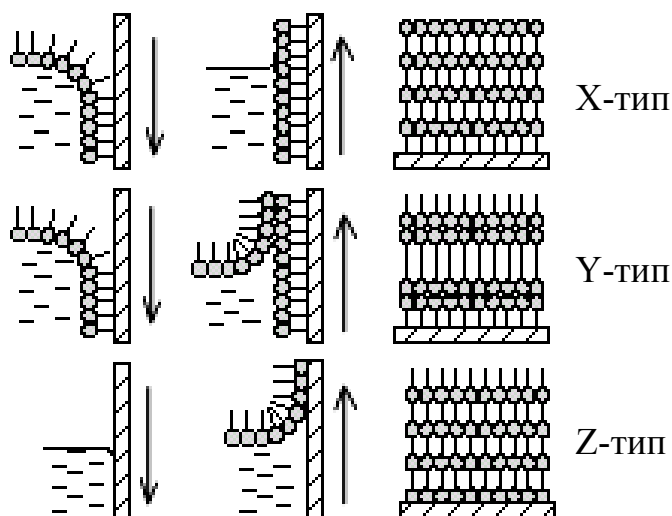


Рис. 3.9. Способы переноса и типы получаемых пленок на поверхности твердых подложек (метод Ленгмюра–Блоджетт)

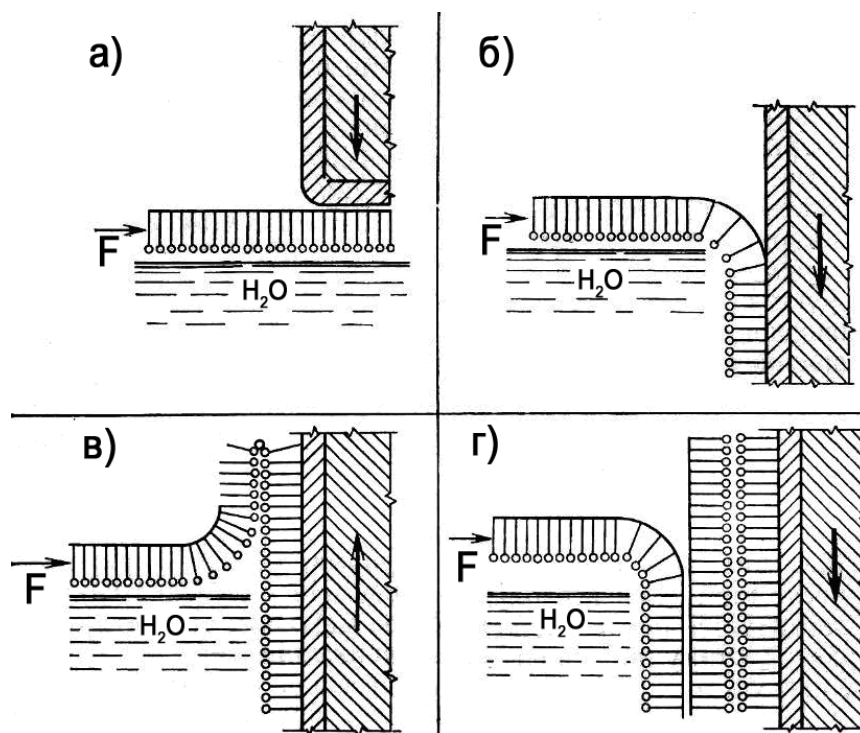


Рис. 3.10. Схематическое представление этапов формирования мультислойных пленок Y-типа

Кроме нанесения монослоя на вертикально ориентированную подложку (способ Ленгмюра–Блоджетт), возможно нанесение на подложки, ориентированные горизонтально или под небольшим углом к горизонту. Такой способ получил название по имени его разработчиков – способ Ленгмюра–Шеффера (рис. 3.11).

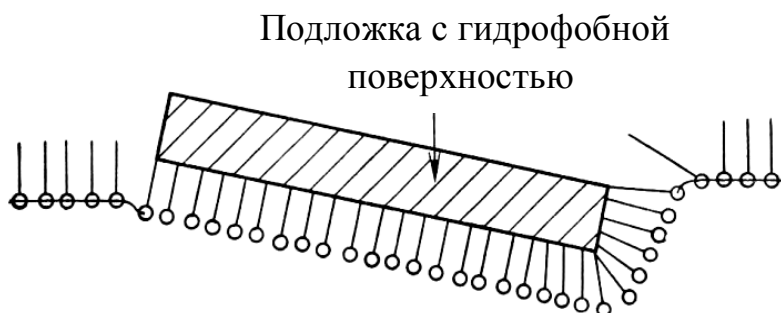


Рис. 3.11. Перенос монослоев по способу Ленгмюра–Шеффера

Считается, что при переносе монослоев этим способом переворот молекул менее вероятен, а значит, данный способ более предпочтителен при получении мультислойных полярных пленок X- или Z-типа. Другой особенностью способа Ленгмюра–Шеффера является то, что монослой может быть нанесен лишь на одну – нижнюю поверхность подложки.

3.3.2. Особенности нанесения монослоев

а) Количественная оценка нанесения монослоя

Для количественной оценки возможности и степени переноса МС вводят коэффициент переноса – отношение убыли площади МС ($\Delta S_{\text{МС}}$) при однократном прохождении подложки сквозь МС к площади подложки ($S_{\text{подл}}$)

$$k = \frac{\Delta S_{\text{МС}}}{S_{\text{подл}}} = \frac{(S' - S'')}{S_{\text{подл}}}, \quad (3.29)$$

Убыль площади МС рассчитывают как разность $\Delta S_{\text{МС}} = S' - S''$, где S' и S'' – площадь монослоя в момент начала переноса и после его окончания, соответственно. Считается, что при k равном или близком единице можно говорить о достоверном факте переноса МС на подложку.

Без сомнения, первостепенную важность имеет качество обработки поверхности подложки. Как правило, в полупроводниковой технологии используют монокристаллические пластины Si, Ge, GaAs, поверхность которых обработана до «оптического» качества, т.е. предварительный визуальный контроль поверхности пластин позволяет сделать заключение о том, что уровень шероховатости не более длины световой волны оптического диапазона (менее 300 нм). Обработка полирующими травителями позволяет получать вполне приемлемое для ленгмюровской технологии качество с шероховатостью $R_z \leq 50$ нм. Для шероховатости такого уровня может наблюдаться эффект «залечивания» дефектов поверхности: при достаточно сильном взаимодействии между молекулами пленки она может «повисать» над дефектами поверхности (рис. 3.12).

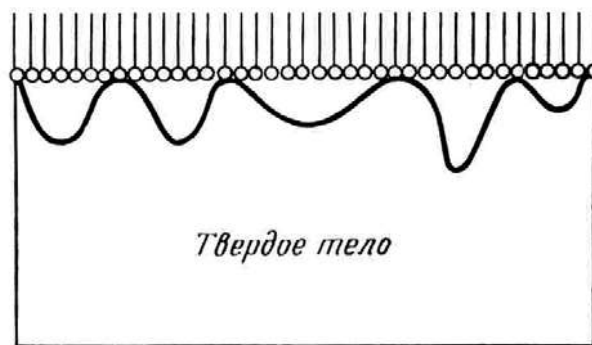


Рис. 3.12. Сглаживание неровностей поверхности нанесенным монослоем

Существуют и другие результаты нанесения МС на поверхность неровной подложки, когда дефектная структура не только не «залечивается», но проявляется еще больше, поскольку новый слой укладывается только на участки, покрытые предыдущим слоем.

Все эти варианты неравномерного покрытия поверхности существенно влияют на значение коэффициента переноса. При не сплошном покрытии поверхности подложки (и накоплении количества дефектов) коэффициент переноса понижается; при «залечивании» дефектов – максимально приближается к единице. В некоторых случаях (при нанесении монослоя, переупаковывающегося в мультислойную пленку или пленку со складками) значения k могут превышать единицу в 2-3 раза.

б) «Реактивное» и «нереактивное» нанесение монослоя

Природа взаимодействия молекул монослоя, водной субфазы и твердого тела не только определяет эффективность процесса переноса монослоя на поверхность твердой подложки, но и открывает новые интересные возможности ленгмюровской технологии. Суть «реактивного» и «нереактивного» нанесения монослоя на поверхность гидрофильных твердых подложек проиллюстрирована на рис. 3.13.

Как видно из рисунка, если поверхность твердой подложки обладает сильно выраженными гидрофильными свойствами, то на ней может удерживаться слой воды (или после контакта с водой, или после предыдущего процесса нанесения монослоя). В этом случае этап следующего нанесения МС может иметь два различных исхода. В результате сильного взаимодействия молекул монослоя с поверхностью подложки (если оно сильнее взаимодействия молекул воды и подложки) вода может вытесняться из-под монослоя, и после такого процесса нанесения (погружения или касания) подложка оказывается сухой. Такое нанесение было названо «реактивным». Если взаимодействие молекул монослоя и подложки слабее взаимодействия молекул воды и подложки, то между перенесенным монослоем и твердой поверхностью остается слой воды. Это нанесение было названо «нереактивным».

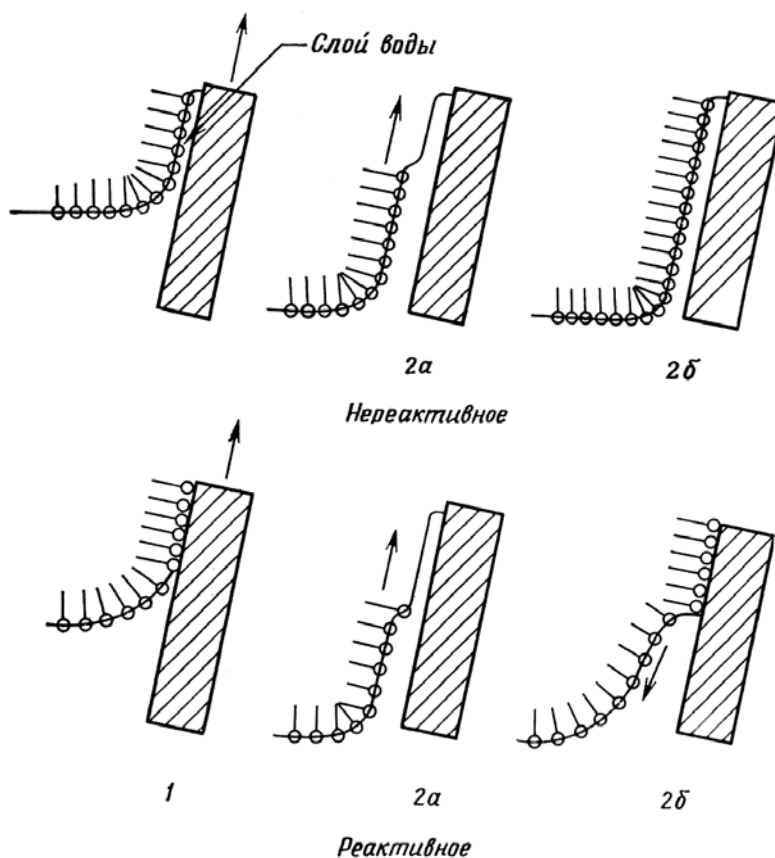


Рис. 3.13. Реактивное и нереактивное нанесение монослоя

На схемах 1 показан процесс, протекающий при извлечении твердой подложки из жидкости; на схемах 2а и 2б изображены явления, наблюдаемые при касании поверхности жидкой субфазы влажной твердой подложкой.

3.3.3. Техника нанесения монослоев

Для практических приложений чаще всего требуются высокоупорядоченные моно- и мультислойные пленки. Для этого перед нанесением монослои конденсируют (сжимают подвижными барьерами) до плотноупакованного твердокристаллического или жидкоконденсированного состояния, для этих фазовых состояний поверхностное давление составляет порядка $\pi = 15-30$ Н/м.

Для определения поверхностного давления используются в основном весы Вильгельми и весы Ленгмюра (рис. 3.14).

В весах Вильгельми непосредственно измеряется сила взаимодействия (пропорциональная поверхностному натяжению) между молекулами на границе раздела газ-жидкость и пластинкой Вильгельми, выполненной чаще всего из материала бумажного фильтра. Преимущество такого способа измерения состоит в достаточной простоте реализации, а также в том, что показания с датчика поверхностного натяжения (который, по сути, представляет собой электронные весы) можно снимать непрерывно в процессе формирования и нанесения монослоя.

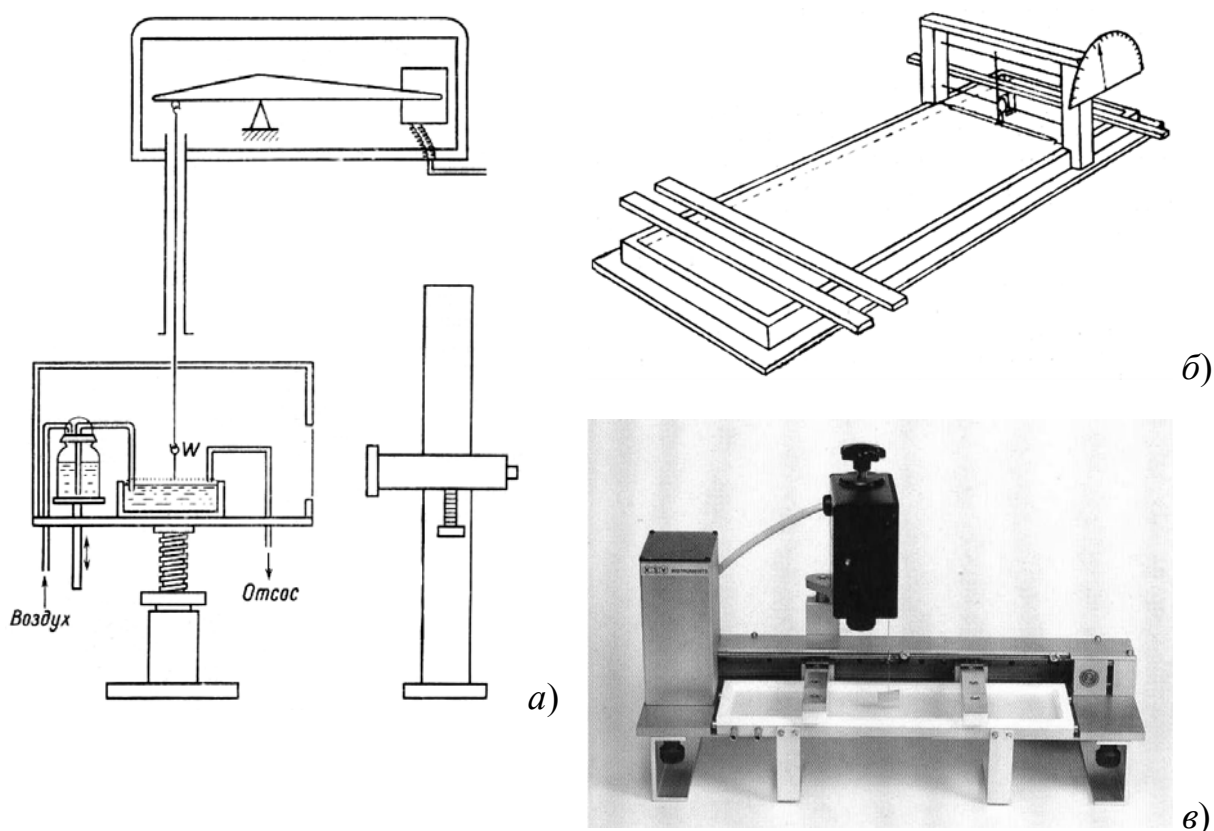


Рис. 3.14. Методы измерения поверхностного натяжения: с помощью пластинки Вильгельми (а) и весов Ленгмюра (б), внешний вид мини-ванны производства компании KSV (Finland) с весами Вильгельми (в).

Однако при измерении массы пластинки Вильгельми приходится учитывать ряд факторов: увеличение ее массы за счет капиллярного поднятия вещества жидкой субфазы и вещества монослоя по микропорам материала пластинки, изменение ее массы за счет возможного изменения скорости испарения жидких веществ с ее поверхности, а также силу Архимеда, величина которой может быть различной в зависимости от глубины погружения пластинки в жидкую субфазу.

Влияние многих факторов на измерение поверхностного натяжения можно существенно уменьшить, проводя калибровку весов Вильгельми – адаптацию их к геометрии (периметру границы пластины, контактирующей с монослоем), массе пластинки (с учетом ее увлажнения) и к глубине ее погружения в водную субфазу. Повышению воспроизводимости измерений по данной технологии способствует также размещение установок в чистых комнатах или зонах с постоянной температурой, влажностью, использование бидистиллированной воды или растворов солей с точно воспроизводимым составом и концентрацией, использование реагентов высокой чистоты.

При последовательном переносе одного за другим монослоев количество вещества в монослое уменьшается и давление падает. Для

поддержания постоянного давления приходится уменьшать площадь поверхности, занимаемой монослоем. Существуют различные способы изменения площади рабочей зоны ванны. В том числе создавались и испытывались даже системы сжатия монослоя со всех сторон, когда рабочая зона ванны ограничивалась конусом, в котором при поднятии или опускании уровня жидкой фазы менялась площадь рабочей зоны. В настоящее время наибольшее распространение получили ванны с двухсторонним сжатием, т.е. двумя подвижными барьерами. Между ними располагаются датчик измерения поверхностного натяжения и механизм движения (манипулятор) подложки.

Устройство управления перемещением подвижными барьерами связано с датчиком поверхностного натяжения посредством обратной связи, что позволяет задавать и поддерживать постоянной необходимую величину поверхностного натяжения. Кроме того, компьютер, включенный в систему управления установкой, и обеспечивающий обратную связь, при снятии показаний датчика поверхностного натяжения и положения барьеров, может сразу рассчитывать расход монослоя в течение каждого акта переноса, а при исследованиях МС методом изотерм сжатия отображать зависимость поверхностного натяжения от площади, занимаемой монослоем (π - A зависимость).

При нанесении монослоев большое значение имеет *скорость* погружения или вытягивания подложки из водной субфазы. Считается, что чем меньше и равномернее скорость, тем больше вероятность получения бездефектной пленки. Типичные скорости движения подложки сквозь монослой составляют порядка 10 мм/мин. После каждого цикла опускание/поднятие подложку сушат в течение 5–15 мин. В большинстве случаев для испарения кристаллизационной воды необходим прогрев структур до температуры около 110–120°C. Для многих ПАВ эта температура выше температуры плавления, и это позволяет, если такое необходимо, одновременно с сушкой проводить рекристаллизацию пленки. Однако в некоторых случаях, например, если исследуются структурные свойства пленки или связи структурных свойств с условиями формирования и нанесения, рекристаллизация может быть нежелательной. В этом случае температуру нагрева выбирают исходя из конкретной ситуации, с учетом температуры плавления материала пленки. Например, для пленки арахиновой кислоты рекомендуемая температура сушки составляет не более 60°C, а для пленки октадециламмониевой соли полипиромеллитамида – около 120°C.

Вопросы к главе:

1. Дайте определение термину «поверхностное давление». Какова причина его возникновения?

2. Изотермы сжатия. Охарактеризуйте фазовые состояния квазидвумерного монослоя. Приведите формулы, описывающие различные фазовые состояния.
3. Какие параметры, характеризующие монослой, вам известны? Дайте соответствующие определения.
4. Какие молекулярные перестройки могут происходить в монослое?
5. Что вы понимаете под стабильностью монослоя?
6. Расскажите о методах исследования стабильности монослоя.
7. Какие существуют критерии выявления преимущественного механизма релаксации монослоя?
8. Охарактеризуйте способы переноса монослоев. Какие типы пленок могут формироваться?
9. Как можно количественно оценить степень переноса монослоя?
10. Объясните, как влияет обработка подложки, наличие на её поверхности дефектов на величину коэффициента переноса. Отражается ли это на свойствах получаемой пленки?
11. Объясните термины реактивное и нереактивное нанесение монослоя.
12. Объясните влияние присутствия воды на поверхности подложки на нанесение монослоев.

3.4. Список использованных источников

1. Petty M. C. Possible applications for Langmuir-Blodgett films // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211(1-2). P. 417.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. - М: Мир, 1979. – 568 с.
3. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. - М.: Физический факультет МГУ, 2000. – 164 с.
4. Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных молекулярных ансамблей // Успехи химии. 1994. Т. 63(1). С. 3.
5. Блинов Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Успехи химии. 1983. Т. 52(8). С. 1263.
6. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки // УФН. 1988. Т. 155(3). С. 443.
7. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. Ленгмюровские пленки – получение, структура, некоторые применения // Кристаллография. 1987. Т. 32(3). С. 800.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества.- Л.: Химия, 1981. – 304 с.
9. Richard D. Smith, John C. Berg. The Collapse of Surfactant Monolayers at the Air-Water Interface // J. Colloid Interface Sci., 1980. V. 74(1). P. 273.

10. *Albrecht O., Matsuda H., Eguchi K., Nakagiri T.* // Thin Solid Films. 1999. V. 338. P. 252.
11. Молекулярная электроника на кафедре физики полупроводников / *Б. Н. Климов, Е. Г. Глуховской, Ю. П. Волков, А. Ю. Лешко, Н. А. Куликова* // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника: Сб. ст. под общ. ред. *Б. Н. Климова, А. И. Михайлова.* – Саратов: Изд-во Гос. УНЦ «Колледж», 2001. – С. 6-21.
12. *Львов Ю. М., Фейгин Л. А.* Рентгеновское малоугловое исследование структур молекулярных пленок // Кристаллография. 1986. Т. 31(4). С. 751.
13. *Троицкий В. И.* К определению упаковок молекул в монослоях Ленгмюра-Блоджетт // Кристаллография. 1986. Т. 31(5). С. 997.
14. *Зайцев В. Б., Зотеев А. В., Ключковская В. В., Панова Т. В., Плотников Г. С., Ракова Е. В., Стёпина Н. Д.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2001(4). (Приложение номера).
15. *Сривастава В. К.* Ленгмюровские пленки и их применение // В сб. Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Под ред. *Г. Хасса и Р. Э. Туна.* – М.: Мир. 1977. Т. 7. С. 340.

4. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (Коллоидные кластеры и наноструктуры)

4.1. Классификации дисперсных систем

Системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц, называют *дисперсными* системами. Диспергировать значит измельчать. Такие системы состоят из двух или большего числа фаз, т. е. совокупности мелких частиц, составляющих *дисперсную* фазу, и окружающего их вещества - *дисперсионной* среды. Дисперсные системы всегда гетерогенны (содержат минимум две фазы). Термином «степень дисперсности» выражают степень измельчения вещества, составляющего дисперсную фазу. Необходимое условие образования дисперсной системы – ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. Основной признак дисперсионной среды – её *непрерывность*.

Существует несколько классификаций дисперсных систем, основанных на следующих признаках:

- по степени дисперсности;
- по агрегатному состоянию;
- по межфазному взаимодействию и другие.

Классификация *по степени дисперсности* является наиболее простой. Критерием является размер частиц дисперсной фазы. По этому признаку все системы делят на *грубодисперсные*, например взвеси, суспензии или эмульсии, которые в гравитационном поле оседают или всплывают и не проходят через бумажный фильтр (размер частиц более 1 мкм) и *высокодисперсные* или *коллоидные*, которые проходят через фильтры, но задерживаются целлофаном, пергаментом и не видны в обычный микроскоп (размер частиц от 1 нм до 1 мкм).

Другие авторы делят дисперсные системы на 3 группы: *грубодисперсные* или взвеси (размер частиц более 10 мкм), *микроретерогенные* или суспензии и эмульсии (100 нм – 10 мкм) и *ультрамикроретерогенные* или истинно коллоидные (1 – 100 нм). Последние относят также к наноразмерным системам.

Таким образом, коллоидные растворы – частный вид дисперсных систем с высокой степенью дисперсности, например, согласно различным классификациям (которые условны), с размерами 1 – 100, 1 – 200 или даже 1 – 1000 нм. Средний размер частиц в коллоиде и распределение частиц по размерам можно определить методом светорассеяния. Жидкие коллоидные системы часто называют просто коллоидными растворами или *золями*. Если дисперсионной средой является вода, то их называют *гидрозолями*.

По *агрегатному состоянию* дисперсионной среды и дисперсной фазы выделяют следующие 3 основных вида дисперсионных систем:

- системы с жидкой дисперсионной средой, в которых дисперсная фаза может быть твердой (золи и суспензии), жидкой (эмульсии, например,

молоко, микроэмульсии, латексы) и газообразной (газовые эмульсии и пены);

- системы с газовой дисперсионной средой (аэродисперсии), в которых дисперсная фаза может быть твердой - аэрозоли (дымы, пыли), жидкой - аэрозоли (туманы) и газообразной – системы с флуктуациями плотности.

- системы с твердой дисперсионной средой, в которых дисперсная фаза может быть твердой (твердые коллоидные растворы, например рубиновые стекла, некоторые окрашенные минералы), жидкой (пористые тела, капиллярные системы, гели) и газообразной (пористые и капиллярные системы, ксерогели).

В последние годы активно изучают и используют наноразмерные *микроэмульсии*, которые в отличие от эмульсий являются термодинамически устойчивыми системами.

Классификация по *межфазному взаимодействию* делит дисперсные системы на *лиофильные* и *лиофобные*.

Твердые частицы дисперсных систем настолько малы, что оседают очень медленно, поэтому расслаивание на две составляющие фазы происходит в течение нескольких часов, дней или даже месяцев. Процессами, приводящими к потере устойчивости и разрушению дисперсных систем, являются *коагуляция* (сцепление твердых частиц), *коалесценция* (слияние капель диспергированной жидкости или пузырьков газа) и *изотермическая перегонка* (молекулярный перенос вещества дисперсной фазы от более мелких частиц к крупным).

Большинство реальных тел существует в коллоидном состоянии, Так речная и озерная вода содержит минеральные и органические вещества различной степени дисперсности, Почва – это дисперсия минералов и органических веществ, а воздух – дисперсии пыли, дыма, влаги в газообразной среде. Нефть, лаки, краски, молоко, масло, кровь – тоже дисперсии. Многие минералы - дисперсии твердых или газовых включений.

4.2. Наночастица и золи из наночастиц

Термин «наночастица» используется уже почти 20 лет, однако критерий отнесения до сих пор является предметом дискуссий. Согласно ИЮПАК, предельный размер наночастицы формально составляет 100 нм (см. раздел 1.3), однако критерием должен быть не размер, а *свойства* частицы. При переходе от макро- и микроразмеров к наноразмерам физические и химические свойства частицы должны радикально изменяться.

Различают два типа наночастиц: *нанокластеры* и *нанокристаллы* и, собственно, наночастицы. Разница между ними описана в разделе 1.3, но она достаточно условна. Так линейные наночастицы типа нанотрубок, нанопроволок или нановолокон могут в десятки раз превышать величину 100 нм, сохраняя необычность свойств. По различиям в линейных

размерах наночастицы иногда делят на нуль-, одно-, двух- и трехмерные. Большее применение находят пока металлические наночастицы.

Металлическая наночастица – находящийся в среде из легких атомов объект сферической формы (фактически относящийся к кластерам), состоящий из $10^1 - 10^3$ атомов и имеющий диаметр 1-10 нм, причем соотношение между количеством поверхностных частиц и частиц в объеме близко к 1.

Один и тот же металл в зависимости от среды диспергирования может давать коллоидные растворы (от долей микрометра до 10 нм), гидрозоли (1 – 0.01 мкм), аэрозоли (1 мкм), магнитные жидкости (0.3 – 3 мкм). Для наночастиц доля поверхностных атомов ($N_{нов}$) соизмерима с числом атомов в объеме частицы ($N_{об}$).

$$S = \frac{4}{n^{\frac{1}{3}}}, \quad (4.1)$$

где n – число атомов.

Эта формула позволяет определять долю поверхностных атомов от общего числа атомов. При $n = 10^3$ $S = 0.4$, а при $n = 10^6$ $S = 0.04$.

Для произвольной частицы, содержащей больше, чем 10^3 атомов, комплекс физических свойств обычно не отличается от свойств обычного материала. Если число частиц меньше 10^3 , то возможны ситуации, когда эти свойства будут существенно отличаться от свойств обычного материала. В качестве примера можно привести наночастицы золота, которые являются катализатором химических реакций, если их размер составляет 3–5 Å и не проявляют каталитических свойств при размере более 5 Å [2].

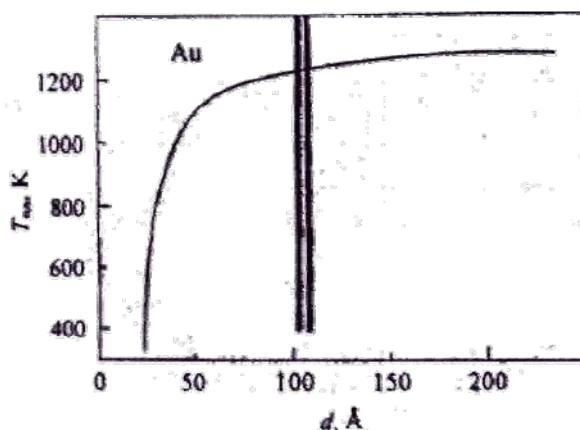


Рис. 4.1. Зависимость температуры плавления от размера частиц [1]

Свойства нанокомпозитных покрытий также зависят от размера и объемной фракции наночастиц. Так, например, показателем преломления нанокомпозитных структур можно управлять, регулируя объемную фракцию наночастиц. Если в качестве матрицы использовать полимер с показателем преломления 1.5, а в качестве легирующей примеси наночастицы магнетита (показатель преломления порядка двух), то

изменением объемной фракции частиц можно регулировать показатель преломления композита в интервале от 1.5 до 2.

4.3. Коллоидные растворы. Коллоидные состояния

В 1751 г. М. Ломоносов в книге «Опыт физической химии» указывал на возможность преобразования состояния вещества в системе коллоид – гель. В 1797 г. Мусин – Пушкин впервые получил и описал золь металлической ртути. В 1809 г. Рейсс, изучая действие электрического поля на частицы, взвешенные в воде, открыл явление электрофореза.

В середине 19 в. Шотландский химик Томас Грем указал на возможность образования однородных по внешнему виду растворов из веществ, которые не образуют истинных растворов. По многим свойствам такие растворы отличаются от истинных. Например, растворенные вещества в таких системах не проходят через мембрану, созданную из искусственных и естественных материалов (растительный пергамент, пленки из целлофана). Хотя через них легко проходят растворитель и растворенные вещества в истинных растворах. Было замечено, что вещества, которые проходят через мембраны, обладают способностью кристаллизоваться из данного раствора, а вещества, которые не проходят через эту мембрану, не способны кристаллизоваться. Поэтому Гремом было предложено вещества, которые образуют истинные растворы называть кристаллоидами, а вещества, которые не образуют таких растворов – коллоидами. Коллоид от греческого слова «kolla» - клей, «eidos» - вид.

В дальнейшем в работах Веймарна была показана условность деления на кристаллоиды и коллоиды. Одно и то же вещество может существовать в виде кристаллоида и в виде коллоида в зависимости от условий его получения или выделения. Типичный кристаллоид хлорид натрия при помещении в бензол образует коллоид. Поэтому, говоря о коллоидах, подразумевают не определенный класс веществ, а *особое состояние* вещества, с которым связан ряд химических свойств.

4.4. Получение коллоидных систем

Коллоидные системы можно получать несколькими методами.

1. Дисперсионный метод - осуществляется путем диспергирования фазы (из большего в меньшее).
2. Конденсационный метод (из меньшего в большее).

К первым методам относится получение частиц коллоидного размера методом *механического измельчения*. Для этого используют коллоидные (шаровые) мельницы. Следующим видом диспергирования является метод *электродиспергирования*. Он основан на том, что между двумя электродами, сделанными из тонких проволок материала, который диспергируют, получают электрическую дугу в водном растворе. При этом материал электродов распыляется в окружающую воду. Для получения устойчивого золя в воду добавляют немного щелочи. Применяют также

ультразвуковое диспергирование, а для смесей жидкостей – гомогенизаторы.

Конденсационные методы делятся в свою очередь на два вида:

- основанные на физических процессах (например, на резкой конденсации пара);
- основанные на химических реакциях.

И в том и в другом случае выделение или образование вещества производят в условиях сильного пересыщения (из сильно пересыщенного пара или раствора). В таких условиях выделение зародышей частиц новой фазы может происходить одновременно в очень большом числе точек. Эти зародыши будут являться центрами кристаллизации или конденсации. Условия проведения процесса подбирают таким образом, чтобы рост частиц прекращался, когда они достигнут требуемых размеров. Примером золь, полученного химическим способом, является медицинский препарат «Колларгол» (70% серебра).

Для освобождения коллоидных растворов от растворимых примесей используют *диализ* – специальные полупроницаемые перегородки, которые пропускают ионы, но не пропускают коллоидные частицы. Если коллоидный раствор, содержащий одновременно какой-нибудь кристаллоид, отделить такой полупроницаемой перепонкой от чистого растворителя, то только молекулы и ионы кристаллоида смогут проникнуть сквозь поры перепонки и равномерно распределиться по всему объему растворителя. Коллоидные же частицы останутся в первоначальном растворе и не перейдут через перепонку. Периодически заменяя обогатившийся кристаллоидом растворитель новой порцией чистого растворителя, можно практически полностью очистить коллоидный раствор от ионов и молекул. Для визуализации коллоидных частиц в растворе используют эффект Тиндаля. Путь светового луча, проходящего через совершенно прозрачный раствор, например золота, становится видимым благодаря эффекту рассеяния света коллоидными частицами.

4.5. Лиофильность и лиофобность коллоидов

Лиофильностью (в переводе с греческого – «любовь к растворителю») называется способность частиц коллоида сильно взаимодействовать с молекулами дисперсионной среды, образуя сольватные оболочки. В противном случае, когда частицы не взаимодействуют с растворителем, говорят о лиофобности. Если коллоид водный, то пользуются терминами гидрофильность и гидрофобность.

Примерами лиофильных систем являются мицеллярные системы (мицеллы, микроэмульсии, см. раздел 1.1). В большинстве случаев они термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются низкими значениями поверхностной энергии на межфазных границах, самопроизвольным образованием из макроскопических фаз и

самопроизвольным диспергированием. Для них характерно термодинамическое равновесное распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

Результатом слабого межфазного взаимодействия частиц дисперсной фазы с растворителем в лиофобных коллоидах является большой избыток энергии на межфазной поверхности, поэтому такие системы термодинамически неустойчивы и требуют специальной стабилизации. Стремление к уменьшению энергии системы приводит в агрегации частиц (коагуляции, коалесценции) и разрушению дисперсной системы. В ряде случаев это явление используют в производственных технологиях, например при переводе золя в гель (золь-гель технология) или обезвоживании нефти.

4.6. Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, адсорбция которых на поверхности раздела фаз приводит к снижению величины поверхностного натяжения. *Коллоидные ПАВ* - это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному *мицеллообразованию*, т. е. образованию в растворе новой фазы (псевдофазы). Отличительная особенность коллоидных ПАВ от всех других ПАВ обусловлена длиной углеводородного радикала и оптимальным соотношением гидрофильных (полярная группа) и гидрофобных (углеводородный радикал) свойств (гидрофильно-липофильным балансом, ГЛБ) их молекул.

Низкомолекулярные спирты, амины и органические кислоты, имеющие незначительную длину углеводородной цепи, образуют истинные (гомогенные) растворы ПАВ, молекулы которых находятся как в растворе, так и на границе раздела жидкость-воздух. При удлинении углеводородной цепи от 8-10 до 18-20 атомов углерода молекулы ПАВ способны также образовывать в растворе *мицеллы*, т. е. агрегаты, состоящие из десятков и даже сотен молекул ПАВ (см. рисунок в разделе 1.1). Мицеллы коллоидных ПАВ самопроизвольно формируют дисперсную фазу, при этом образуется граница раздела фаз между мицеллами и растворителем - дисперсионной средой. Мицеллярные растворы, как уже упоминалось, относят к *лиофильным микрогетерогенным* коллоидным растворам. Концентрация ПАВ в растворе, при которой истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

4.6.1. Классификация коллоидных ПАВ

В основе классификации коллоидных ПАВ лежит их химическое строение. Классификацию можно представить в виде схемы, представленной на рис. 4.2.

Ионогенные ПАВ отличаются от неионогенных способностью диссоциировать в растворе с образованием поверхностно-активных ионов. *Анионные ПАВ* - это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона. Примерами анионных ПАВ являются мыла - натриевые и калиевые соли высших жирных карбоновых кислот: $C_{17}H_{33}COONa$ - олеат натрия, $C_{17}H_{35}COONa$ - стеарат натрия и др. Поверхностную активность этих ПАВ обуславливают остатки кислот. К синтетическим анионным ПАВ относятся алкилсульфаты и алкилсульфонаты, например $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ - додецилсульфат натрия или $C_{12}H_{25}SO_3Na$ - додецилсульфонат натрия.

Катионные ПАВ - это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относят соли первичных, вторичных, третичных и четвертичных алифатических и гетероциклических аминов, например $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Cl^-$ - хлорид октадециламмония или хлорид октадецилпиридиния.

Амфотерные ПАВ - это ПАВ, содержащие одновременно как кислотные, так и основные функциональные группы, и в зависимости от среды, проявляющие свойства как анионных, так и катионных ПАВ.

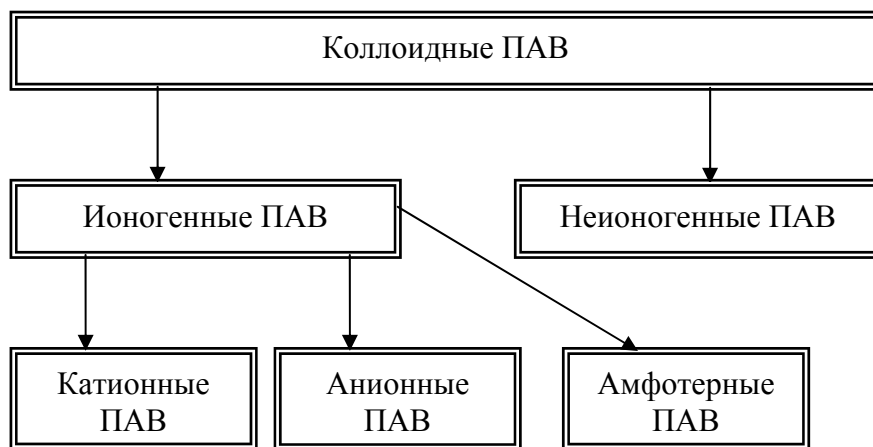
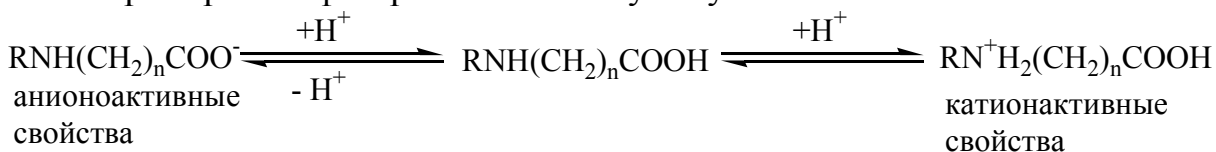
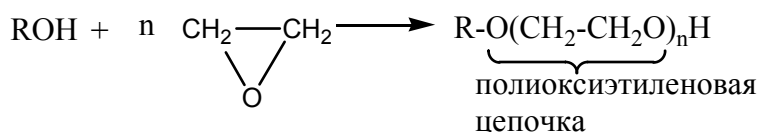


Рис. 4.2. Классификация коллоидных ПАВ

Примером амфотерных ПАВ могут служить аминокислоты:



Неионогенные ПАВ - это ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы. Неионогенные ПАВ получают взаимодействием оксида этилена со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами и другими классами химических соединений



4.6.2. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ

К характерным свойствам растворов коллоидных ПАВ относят: 1) способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз; 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию; 3) солюбилизацию.

4.6.2.1. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз

Эта особенность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ, определяемой формулой

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}, \quad (4.2)$$

Необходимо помнить, что поверхностная активность – это не свойство вещества самого по себе, а его свойство в данном растворителе (системе), т.е. это понятие носит относительный характер. Эта способность связана с переходом вещества из раствора в поверхностный слой, т.е. адсорбцией на границе фаз, например вода-воздух или вода-твердое тело. В целом такая способность зависит от длины углеводородного радикала. В соответствии с правилом Дюкло-Траубе увеличение длины углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$ приводит к возрастанию поверхностной активности в 3-3.5 раза. Однако при большой длине углеводородных радикалов поверхностная активность увеличивается медленнее, чем это следует из правила Дюкло-Траубе, вследствие заметного проявления взаимодействия между молекулами ПАВ.

Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно приближенно оценить следующим образом. Для неионогенных ПАВ:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (4.3)$$

для ионогенных ПАВ:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}^v}, \quad (4.4)$$

где σ_0 - поверхностное натяжение воды; $\sigma_{\text{ККМ}}$ - поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования; ККМ - критическая концентрация мицеллообразования, т. е. концентрация ПАВ, при которой в растворе образуются мицеллы; v - число поверхностно-активных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ g непосредственно определяет и его адсорбционную способность: чем выше g , тем больше адсорбционная способность. Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно-сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют слипанию или слиянию частиц (рис. 4.3.).

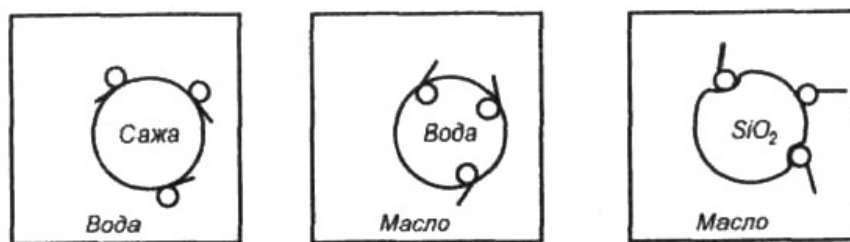


Рис. 4.3. Адсорбция ПАВ на различных границах раздела

4.6.2.2. Самопроизвольное мицеллообразование

Состояние коллоидного ПАВ в растворе зависит от его концентрации. При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинный раствор, при этом часть молекул ПАВ обязательно адсорбируется на границе раздела фаз. При увеличении концентрации раствора до определенной величины ККМ в растворе самопроизвольно образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли). При этом система становится микрогетерогенной. Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое, в растворе и в составе мицелл существует динамическое равновесие (рис. 4.4.). Мицелла Гартли — это ассоциат дифильных молекул, гидрофильные группы которых обращены к растворителю, а гидрофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро (см. рис. 4.5.). Определенная ориентация гидрофильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает *минимальное* поверхностное натяжение на границе «мицелла - дисперсионная среда».

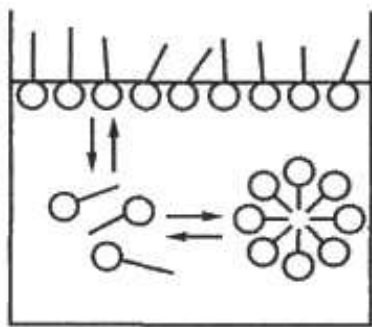


Рис. 4.4. Молекулы коллоидных ПАВ в растворе

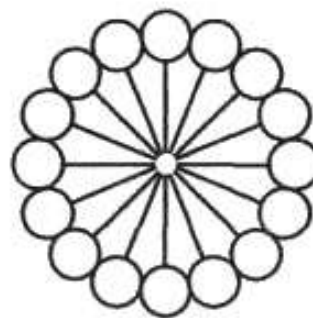
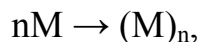


Рис. 4.5. Схематичное изображение мицеллы Гартли в воде

Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:



где M - молекула ПАВ в растворе; n - число молекул ПАВ, из которых формируются мицеллы; $(M)_n$ — молекулы ПАВ в составе мицеллы.

Сумма молекулярных масс всех молекул ПАВ в мицелле называется *мицеллярной массой*, а количество молекул в мицелле — *числом агрегации*.

Мицеллообразование - процесс самопроизвольный и при P и $T = \text{const}$ сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Следовательно, энергия, затрачиваемая на образование мицелл (ее значение невелико), должна компенсироваться энергией, выделяющейся за счет выведения углеводородных радикалов молекул ПАВ от контакта с водой в ядро мицеллы, которое, по сути, представляет собой капельку жидкого углеводорода, образовавшуюся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. При $T=298\text{ К}$ выигрыш энергии за счет вывода системой гидрофобной части молекул ПАВ в мицеллу составляет около 2.6 кДж на каждую группу $-\text{CH}_2-$.

ККМ – одна из важнейших отличительных особенностей коллоидных ПАВ. Величина ККМ выражается в молях на дм^3 и лежит обычно в пределах 10^{-3} - 10^{-6} моль/ дм^3 . При повышении концентрации ПАВ выше ККМ в растворе сначала увеличивается число мицелл, а затем изменяется их форма. Сферические мицеллы стремятся принять овальную форму и при концентрации в 5-10 раз выше ККМ переходят в цилиндрическую форму. Очень часто это фиксируется по достаточно резкому изменению физико-химических свойств раствора и трактуется как ККМ₂. Цилиндрические мицеллы затем объединяются в гексагональные упаковки и далее переходят в пластинчатые или ламеллярные, имеющих параллельную упаковку высоковязких бимолекулярных слоев (жидкокристаллическую структуру).

4.6.2.3. Солюбилизация

Особенности строения мицелл ПАВ обуславливают растворение в водных мицеллярных системах различных органических веществ, нерастворимых в воде без добавок ПАВ, например, алифатических и ароматических углеводородов (гексана, бензола), жиров, органических красителей и т.д. Это явление включения в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или малорастворимого в дисперсионной среде называют *солюбилизацией*.

ПАВ, которое солюбилизирует (растворяет) неполярную жидкость, называют *солюбилизатором*. Вещество, солюбилизированное мицеллярным раствором ПАВ, называется *солюбилизатом*. Место локализации солюбилизата зависит от природы растворяемого вещества. Неполярные соединения, например, бензол, гексан, локализуются в углеводородном ядре мицеллы (рис. 4.6.а).

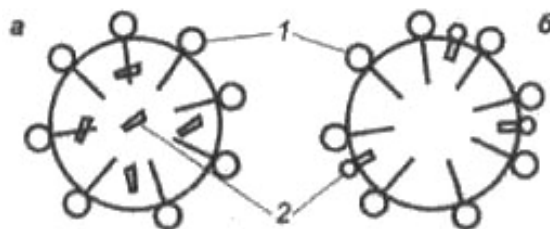


Рис. 4.6. Возможные способы солюбилизации: 1 – поверхностно-активное вещество; 2 – солюбилизат

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а углеводородный радикал находился внутри мицеллы (рис. 4.6.б). В случае неионогенных ПАВ молекулы солюбилизата не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на ее поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

Солюбилизирующая способность коллоидных ПАВ возрастает с увеличением концентрации мицеллярного раствора и в пределах одного гомологического ряда растет по мере увеличения углеводородного радикала ПАВ. Однако при увеличении углеводородного радикала солюбилизата солюбилизирующая способность ПАВ уменьшается. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными. Солюбилизация является важным фактором моющего действия ПАВ. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными и удаляются с поверхности в солюбилизированном виде.

4.6.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение

4.6.3.1. Факторы, влияющие на величину ККМ

1. Строение и длина углеводородного радикала ПАВ.
2. Характер полярной группы ПАВ.
3. Наличие в растворе индифферентных и неиндифферентных электролитов.
4. Температура.

Влияние характера гидрофобных и гидрофильных групп молекул ПАВ на величину ККМ отражает формула:

$$RT \ln KKM = a - bn, \quad (4.5)$$

где a - постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы; b - постоянная, характеризующая энергию растворения неполярной части, приходящуюся на одну группу $-\text{CH}_2-$; n - число групп $-\text{CH}_2-$.

Из уравнения (4.5) следует, что чем больше энергия растворения гидрофобной группы и чем больше число $-\text{CH}_2-$, тем меньше величина ККМ. Чем больше энергия растворения полярной группы, роль которой заключается в том, чтобы удерживать образующиеся ассоциаты в воде, тем больше ККМ. Величина ККМ ионогенных ПАВ значительно больше, чем неионогенных.

Повышение температуры раствора приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ, так как возрастает интенсивность теплового движения молекул, что приводит к разрушению мицелл. Повышение температуры раствора неионогенного ПАВ приводит к уменьшению ККМ за счет дегидратации оксиэтиленовых цепочек, входящих в состав ПАВ.

4.6.3.2. Методы определения критической концентрации мицеллообразования

Методы определения критической концентрации мицеллообразования основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ при изменении концентрации. Это связано с тем, что образование мицелл в растворе ПАВ свидетельствует о появлении в нем новой фазы.

Из курса физической химии известно, что изменение числа фаз в системе приводит к резкому изменению любого её физико-химического свойства. Если изобразить график зависимости какого-либо физико-химического свойства раствора ПАВ от концентрации, то на кривой в области концентрации ПАВ, соответствующей ККМ, появится излом (рис. 4.7.). На графиках левая часть кривой (при концентрациях ниже ККМ) описывает соответствующее свойство раствора ПАВ в молекулярном (ионном) состоянии, а правая - в коллоидном (мицеллярном).

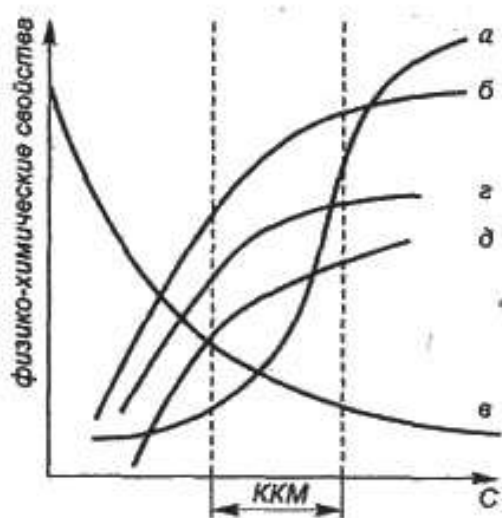


Рис. 4.7.

Зависимость физико-химических свойств растворов ПАВ от концентрации:
а — мутность;
б — удельная электрическая проводимость;
в — поверхностное натяжение;
г — показатель преломления;
д — осмотическое давление.

На оси абсцисс по характерному излому на графике определяют критическую концентрацию мицеллообразования, т. е. переход молекул ПАВ в мицеллы.

Известно более 80 методов определения ККМ, из которых наиболее распространенными являются следующие:

- 1) по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ;
- 2) по изменению электропроводности (кондуктометрический);
- 3) по изменению спектров поглощения (люминесценции) неполярных красителей (спектрофотометрический или люминесцентный);
- 4) по светорассеиванию.

4.7. Лиофобные золи

Золи (коллоидные растворы) - высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой коллоидных размеров и жидкой дисперсионной средой. Размер частиц дисперсной фазы обычно лежит в пределах 1 – 100 нм. Золи являются основным объектом изучения классической коллоидной

химии. Золи, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а, следовательно, растворяться в ней, называются *лиофобными*. Примерами лиофобных золей являются гидрозоли (коллоидные растворы) металлов (Au, Ag, Pt, Hg), сульфидов металлов и неметаллов (CdS , ZnS , As_2S_3 , Sb_2S_3), галогенидов (AgI), некоторых оксидов и гидроксидов (SiO_2 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) и неметаллов (S, Se). Леофобные золи обладают рядом специфических свойств: электрических, оптических, молекулярно-кинетических и др. Многие важные свойства золей и, в частности, их устойчивость, обусловлены возникновением на поверхности частиц *двойного электрического слоя*.

4.7.1. Двойной электрический слой

В соответствии со вторым законом термодинамики на границе двух фаз самопроизвольно должны протекать процессы, снижающие избыточную поверхностную энергию. Если соприкасающиеся фазы содержат заряженные частицы (электроны, анионы, катионы) или хотя бы полярные молекулы, то результатом этих процессов становится образование на границе фаз твердое тело-жидкость *двойного электрического слоя* (ДЭС). Как возникает двойной электрический слой?

На любой твердой поверхности при ее контакте с жидкостью возникает избыточный электрический заряд (положительный или отрицательный).

Этот заряд компенсируется находящимися в жидкой фазе ионами противоположного знака (противоионами). В результате этих процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз формируется двойной электрический слой.

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму.

Избыточный электрический заряд на твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью, может возникнуть тремя путями. Первый путь - *ионная адсорбция*. Поверхность кристалла адсорбирует из дисперсионной среды подходящие ионы; обычно это такие анионы или катионы, которые способны достраивать его кристаллическую решетку (рис. 4.8).

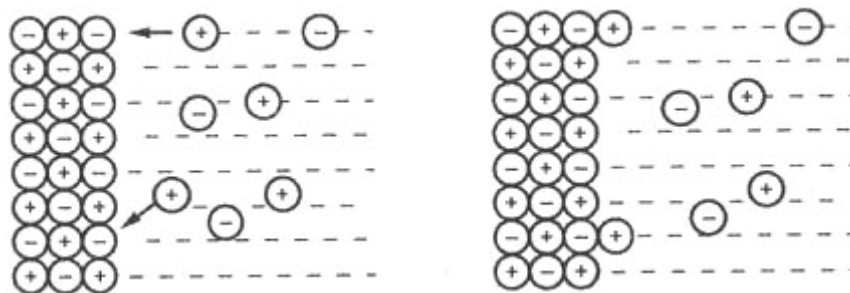


Рис. 4.8. Возникновение двойного электрического слоя вследствие адсорбции катионов

Второй путь - *поверхностная диссоциация*; в этом случае с поверхности твердого тела в дисперсионную среду переходят ионы одного знака, а на поверхности частицы оказывается избыток ионов другого знака (рис. 4.9.).

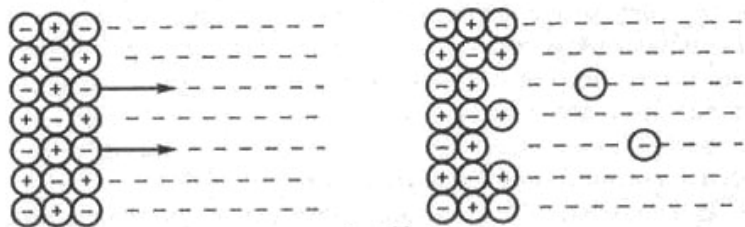


Рис. 4.9. Возникновение двойного электрического слоя вследствие поверхностной ионизации

Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой, за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжена отрицательно.

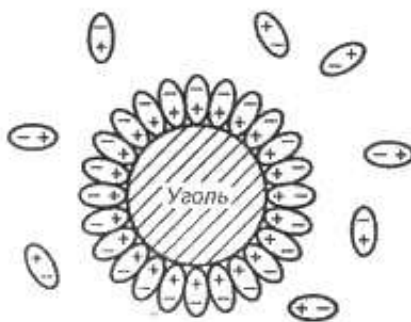


Рис. 4.10. Образование двойного электрического слоя вследствие ориентации полярных молекул

Третий путь - в тех редких случаях, когда межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, двойной электрический слой может образовываться благодаря *ориентированию* полярных молекул в поверхностном слое (рис. 4.10.).

Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кена. Согласно этому правилу: *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость*. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость заряжаются отрицательно.

4.7.1.1. Образование ДЭС путем ионной адсорбции

Рассмотрим образование ДЭС на поверхности кристалла AgI, полученного при взаимодействии водных растворов нитрата серебра и иодида калия:

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$, причем одно из реагирующих веществ (например, KI) взято в избытке. Образующиеся в результате реакции мелкие кристаллы AgI находятся в растворе, содержащем ионы K^+ , NO_3^- , I⁻. Начинается процесс адсорбции ионов, в котором кристаллы AgI являются адсорбентом.

Согласно правилу адсорбции Панета-Фаянса, на кристалле адсорбируются:

- 1) ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку (то есть ионы, из которых построена данная решетка или изоморфные им);
- 2) ионы, которые могут образовывать с ионами кристаллической решетки малорастворимые соединения.

В рассматриваемом случае в соответствии с этим правилом кристалл AgI будет адсорбировать ионы I⁻. Адсорбция ионов I⁻ происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Поверхность кристалла заряжается отрицательно. Ионы I⁻, сообщившие поверхности этот заряд, называются *потенциалобразующими ионами*.

Оставшиеся в растворе ионы противоположного знака (противоионы) электростатически притягиваются к поверхности. Слой противоионов, компенсирующий заряд твердой поверхности, имеет сложное строение. Принято считать, что он состоит из двух частей. Первая часть - это противоионы, которые непосредственно примыкают к заряженной поверхности твердой частицы и удерживаются на ней не только электростатическими, но и адсорбционными силами. Эти ионы образуют вместе с потенциалобразующими ионами *адсорбционную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца)*. Противоионы адсорбционного слоя удерживаются поверхностью настолько прочно, что передвигаются в растворе вместе с твердой частицей, не отрываясь от нее, и образуют с ней единое кинетическое целое - *коллоидную частицу*. Вторая часть - остальные противоионы, которые совершают тепловое движение около заряженной поверхности и удерживаются вблизи нее только электростатическими силами. Эти ионы образуют *диффузионную часть двойного электрического слоя*.

Кристаллик иодида серебра, находящийся в растворе, содержащем избыток иодида калия, в соответствии с нашими представлениями о двойном электрическом слое, возникающем вокруг кристаллика, можно схематично изобразить с помощью рисунка (рис. 4.11.) и записать следующим образом:



где m - число молекул AgI, образующих кристаллик; n - число потенциалообразующих ионов; $(n-x)$ число противоионов адсорбционного слоя; x - число противоионов диффузного слоя.

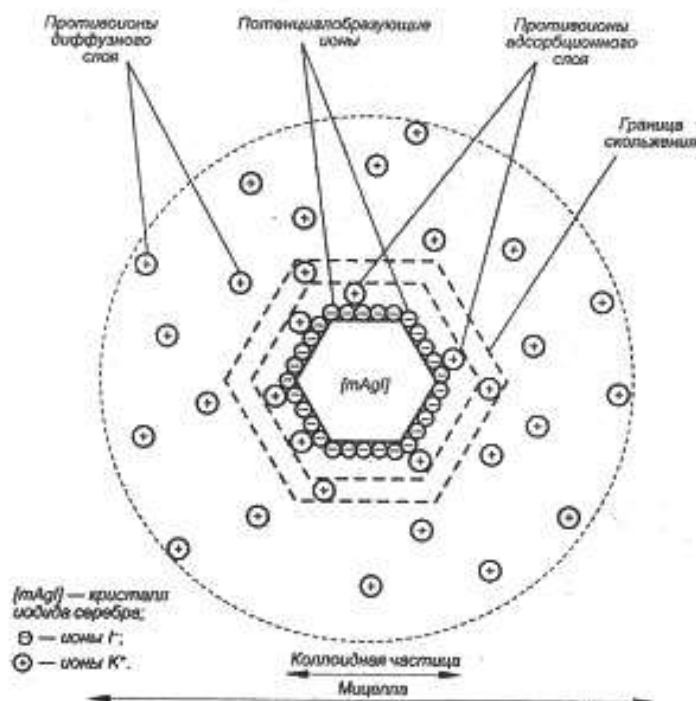


Рис. 4.11. Мицелла золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия

Таким образом, коллоидная частица заряжена, причем в нашем примере отрицательно, ее заряд составляет «-x». Коллоидная частица, окруженная двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Мицелла электронейтральна.

4.7.1.2. Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала электрического поля на границе фаз

Потенциалообразующие ионы, адсорбируемые поверхностью, создают вокруг кристалла электрическое поле, которое постепенно при удалении от поверхности ослабляется, так как заряд поверхности постепенно экранируется (компенсируется) противоионами. Интенсивность электрического поля в данной точке пространства характеризует значение электрического потенциала в этой точке ϕ .

На рис. 4.12. представлена структура ДЭС на плоской поверхности и график, описывающий изменение потенциала электрического поля, создаваемого двойным ионным слоем, по мере удаления от заряженной поверхности кристалла (например, вдоль линии АВ). Потенциал поверхности на границе обозначен как ϕ_0 . Ясно, что абсолютная величина

потенциала поверхности $|\varphi_0|$ тем больше, чем больше потенциалобразующих ионов на единице поверхности.

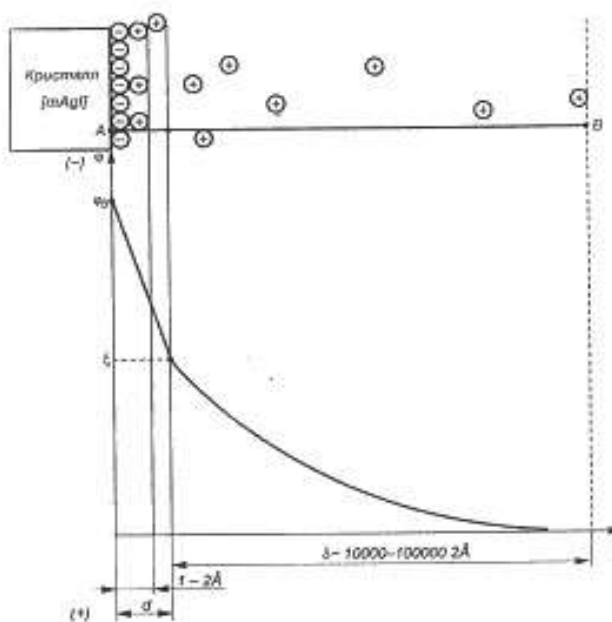


Рис. 4.12. Падение потенциала в двойном электрическом слое

Потенциал поверхности φ_0 называют *термодинамическим потенциалом*, его величина характеризует полный скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором. Протоионы, находящиеся в адсорбционном слое, частично компенсировали заряд поверхности, поэтому потенциал электрического поля на границе адсорбционного и диффузного слоя понизился. Падение (уменьшение) потенциала в адсорбционном слое в рамках *теории Штерна* считают линейным:

$$\varphi = \varphi_0 - ar, \quad (4.6)$$

где a — постоянная величина; r — расстояние от поверхности кристалла.

Ионная атмосфера, т. е. протоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности и на некотором расстоянии потенциал поля, созданного потенциалобразующими ионами, становится равным нулю.

При движении мицелла делится на коллоидную частицу и диффузные протоионы. Разрыв происходит по *поверхности скольжения*, которая расположена или на границе адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя (« d » на рис. 4.12).

Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим*, или *ζ -потенциалом* (*дзета-потенциалом*). Его можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле или скорость движения дисперсионной среды в пористых телах, так как именно от величины

электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

Согласно теории Штерна, падение потенциала в диффузионном слое не линейно, а подчиняется экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa r} \quad (4.7)$$

где r — расстояние от поверхности; κ — параметр Дебая, который связан с толщиной ионной атмосферы δ соотношением $\kappa = 1/\delta$.

Толщина адсорбционного слоя определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает 1-2 Å. Толщина диффузного слоя δ зависит от концентрации ионов в дисперсионной среде и может составлять 1-10000 Å, т. е. ионная атмосфера может простираться в глубь дисперсионной среды в несколько тысяч раз больше, чем адсорбционный слой.

4.7.2. Устойчивость коллоидных систем

4.7.2.1 Агрегативная и седиментационная устойчивость

Под устойчивостью дисперсной системы понимают её способность сохранять следующие свойства: 1) исходную степень дисперсности (раздробленности) частиц; 2) равномерное распределение частиц в дисперсионной среде.

Существует два рода процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем, способных в определенных условиях протекать самопроизвольно. Процессы *первого рода* обусловлены тем, что частицы дисперсной фазы могут выделяться путем оседания или всплывания, в зависимости от соотношения в плотностях этих частиц и дисперсионной среды.

Процессы *второго рода* объединяются названием *коагуляция* (свертываемость). Это явление заключается в укрупнении частиц дисперсной фазы в результате их взаимодействия или слияния. Эти процессы в определенных условиях могут протекать самопроизвольно, так как их результатом является уменьшение площади поверхности дисперсной фазы. Под действием некоторых веществ частицы многих коллоидов обнаруживают способность вновь диспергироваться.

В 1922 г. Н. П. Песков ввел понятия о кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивости коллоидных систем. *Седиментация* — это осаждение твердых частиц под действием силы тяжести. Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то частицы, наоборот, будут всплывать на поверхность. Замедляет оседание или всплывание равенство плотностей частиц и жидкости и высокая вязкость жидкой среды. В этом случае эффект седиментации нивелируется тепловым движением молекул растворителя, и такие термодинамически неустойчивые коллоидные системы могут оседать годами, т.е. они обладают *кинетической (седиментационной) устойчивостью*.

Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые далее под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет седиментационную устойчивость. В результате образуются коагуляты, которые представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры - плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные. *Агрегативная* устойчивость – это устойчивость по отношению в коагуляции (слипанию) частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты. Агрегативная устойчивость в отношении коагуляции обусловлена наличием у частиц дисперсионной фазы электрического заряда и сольватной оболочки. Существуют методы, позволяющие определять ζ -потенциал (дзета-потенциал) коллоидных частиц, а из него заряд самих частиц. Размер и форма частиц контролируются методом просвечивающей электронной микроскопии.

Кроме этого существует понятие *фазовой устойчивости* дисперсных систем, которое особенно характерно для растворов высокомолекулярных веществ.

4.7.2.2. Термодинамические основы и факторы агрегативной устойчивости

Согласно 2-му закону термодинамики, все самопроизвольные процессы, протекающие в системе при постоянных давлении и температуре, должны приводить к уменьшению свободной энергии Гиббса (G).

Для лиофобных систем $G_2 - G_1 > 0$ ($\Delta G > 0$); такие системы не могут образовываться из макрофаз самопроизвольно; *лиофобные дисперсные системы — это неравновесные, термодинамически неустойчивые системы*, их коагуляция (разрушение) является с точки зрения термодинамики выгодным процессом, так как слипание частиц приводит к уменьшению свободной энергии системы G, следовательно, *коагуляция лиофобных дисперсных систем является самопроизвольным процессом*.

Если рассмотреть термодинамику процесса диспергирования лиофобной фазы окажется, что энергия, выделяющаяся при сольватации лиофобных частиц, не может перекрыть затрат на ее дробление:

$$\Delta H = E_1 - E_{\text{сольватации}} \gg 0$$

$\Delta H > T\Delta S$ и, следовательно, $\Delta G > 0$. Таким образом, главной причиной термодинамической неустойчивости лиофобных систем является то, что межмолекулярное притяжение внутри фаз значительно превышает межфазные взаимодействия, поэтому дробление фазы приводит к накоплению значительной поверхностной энергии и возрастанию G системы.

Таким образом, *любая лиофобная дисперсная система неравновесна и рано или поздно обязательно начнет коагулировать*.

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор устойчивости обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря адсорбции на поверхности коллоидных частиц ионов. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться, т.е. электростатическое отталкивание между частицами дисперсной фазы является *термодинамическим* фактором устойчивости лиофобных коллоидных растворов.

К термодинамическим факторам относится и *адсорбционно-сольватный фактор устойчивости*. У некоторых зольей, например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , имеются большие гидратные оболочки, которые препятствуют сближению частиц, так как значение межфазного натяжения уменьшается. Устойчивость некоторых зольей и эмульсий обеспечивают, вводя в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности частицы (или капельки) и образуют адсорбционные слои, что также снижает избыточную поверхностную энергию ($\sigma_{\text{частица/среда}}$ уменьшается при добавлении ПАВ). Адсорбционные слои окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (обычно воды). Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*.

Структурно-механический фактор устойчивости относится к кинетическим факторам. Адсорбционные слои, которые образуют некоторые ПАВ и ВМС (глюкозиды, белки, производные целлюлозы и др.) образуют пленки, обладающие упругостью и механической прочностью. При столкновении частиц они не разрушаются, поскольку это требует затрат энергии и времени. Таким образом, адсорбированные ПАВ создают структурно-механический барьер. Введение ПАВ или ВМС в золь является наилучшим способом его стабилизации и называется *коллоидной защитой*.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться.

Любое внешнее воздействие при достаточной интенсивности вызывает коагуляцию:

- повышение или понижение температуры;
- воздействие электрических или электромагнитных полей;
- перемешивание, встряхивание или другое механическое воздействие;
- ультразвук;
- добавление электролитов и т.п.

4.7.2.3. Изменение агрегативной устойчивости с помощью электролитов

Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно зольей, является введение электролитов.

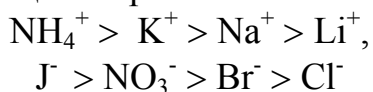
Электролиты могут изменять структуру двойного электрического слоя, уменьшать или увеличивать ξ -потенциал и, следовательно, уменьшить или увеличить электростатическое отталкивание. Коагуляцию вызывают все сильные электролиты, и при достижении порога коагуляции она имеет «обвальный» характер. Движущей силой коагуляции является стремление системы уменьшить избыточную поверхностную энергию.

Минимальное количество миллимолей электролита, которое необходимо добавить к 1 дм³ золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется порогом коагуляции золя данным электролитом (ммоль/дм³).

В результате экспериментальных исследований установлено приблизительное правило. Под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение ξ -потенциала называют критическим.

Существует несколько правил коагуляции лиофобных золей электролитами.

1. Все электролиты способны коагулировать лиофобные золи, вопрос только в их концентрации.
2. Коагулирующей частью электролита является один из его ионов, тот который несет заряд, противоположный по знаку заряду частицы.
3. Для начала коагуляции необходимо, чтобы концентрация электролита превысила некоторую минимальную величину, называемую порогом коагуляции. Порог коагуляции зависит от валентности коагулируемого иона. Величина порога коагуляции тем меньше, чем больше заряд коагулирующего иона.
4. Коагулирующее действие иона тем сильнее, чем меньше он гидратирован. В связи с этим ряды электролитов по силе коагулирующего действия выглядят следующим образом:



Необходимо помнить, что иногда электролит в малых концентрациях вызывает коагуляцию, а при дальнейшем добавлении снова происходит диспергирование, т.е. стабилизируется коллоид, что связано с перезарядкой поверхности коллоидных частиц.

4.7.3. Пептизация

Пептизацией называют обратное уменьшение размеров продуктов коагуляции с образованием исходного золя. Выбор способа пептизации зависит от того, чем была вызвана коагуляция. Если коагуляция была вызвана повышением концентрации электролита, то осадок нужно хорошо промыть водой для удаления с его поверхности избыточного электролита. Поэтому в химическом анализе, чтобы не потерять вещество, осадок промывают не водой, а слабым раствором электролита. Пептизация происходит, в частности, при введении соответствующих

(пептизирующих) добавок (обычно после предварительной отмывки коагулирующих веществ путем диализа). Пептизирующее действие подобных добавок основано на индивидуальном взаимодействии их с пептизирующим веществом. В общем случае пептизация происходит под влиянием адсорбции дисперсионной среды или пептизаторов. Адсорбционные силы преодолевают более слабые силы сцепления между частицами, причем образующиеся адсорбционно-сольватные соли препятствуют коагуляции частицы.

Пептизация тем более вероятна, чем меньше времени прошло с момента коагуляции и чем более лиофильным является золь. Это связано с тем, что при стоянии золь может переходить в *гель*, в котором частицы дисперсной фазы сцепляются, образуя более гидрофобную пространственную каркасную структуру. В результате пептизации свежий гель может перейти в золь. Повышение кислотности среды способствует пептизации частиц, которые преимущественно принимают положительный заряд, а в щелочных средах легче пептизируются частицы, заряжающиеся отрицательно.

4.7.4. Седиментационное равновесие

Крупные частицы, взвешенные в жидкости, если они обладают большей по сравнению с жидкостью удельной массой, начинают оседать на дно. Этот процесс называют седиментацией. Скорость седиментации зависит от размера частиц. Диффузия мешает этому процессу. В случае больших частиц преобладает действие силы тяжести, и они оседают. Для более мелких частиц скорость диффузии достаточна и они не оседают. Для них влияние силы тяжести сводится к установке равновесия, характеризующегося уменьшением концентрации от дна сосуда к верхним слоям раствора. Это явление наблюдается не только в коллоидных системах, но и в молекулярно-дисперсионных. Изменение концентрации с высотой при прочих равных условиях тем более сильно, чем больше масса частиц.

Обычно коллоидные системы содержат частицы различных размеров, т. е. являются *полидисперсными* системами. В суспензиях, содержащих частицы различных размеров, при седиментационном равновесии наблюдается более сильное изменение концентрации с высотой у более крупных частиц. Скорость установки седиментационного равновесия сильно зависит от размера частиц, т. к. скорость оседания частиц прямо пропорциональна квадрату их диаметра. В грубодисперсных золях скорость установления седиментационного равновесия составляет от нескольких минут до нескольких часов, а в тонкодисперсных может достигать года.

Изучение седиментации дает возможность получить ряд важных сведений, прежде всего о размерах частиц коллоида. Процесс

седиментации можно ускорить, заменив силу тяжести силой инерции (центрифугирование).

4.7.5 Диффузия в коллоидных системах

Скорость диффузии в коллоидных растворах во много раз меньше, чем в молекулярно-дисперсионных, так как частицы коллоида обладают во много раз большими размерами и массой и, соответственно, меньшей скоростью теплового движения.

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt \quad \text{- закон диффузии} \quad (4.7)$$

dm – количество вещества, которое проходит за промежуток времени dt через сечение q . D – коэффициент диффузии.

$$D = \frac{RT}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi\eta \cdot r} \quad (4.8)$$

η – коэффициент вязкости дисперсной среды;

r – радиус частиц.

С помощью этого соотношения определяется средняя масса частиц коллоида.

4.7.6 Организация и самоорганизация коллоидных структур

Избыток свободной энергии, обусловленный наличием границы раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды, стимулирует протекание процессов, приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца. Без учета химического потенциала это значение равно:

$$dF = -TdS + d(\sigma S) \quad (4.9)$$

где dS – изменение энтропии, σ – поверхностное натяжение, S – величина поверхности раздела фаз.

Состояние, при котором $dF < 0$ может достигаться за счет уменьшения поверхности раздела, т. е. $TdS < 0$, либо за счет уменьшения межфазной поверхностной энергии.

При уменьшении межфазной поверхности увеличивается средний размер кластеров и может произойти разделение коллоида на две фазы – твердую и жидкую. Слипанию кластеров препятствует энергетический барьер E_{el} . Если $E_{el} \gg kT$, то система агрегативно устойчива и укрупнения частиц не происходит. Если $E_{el} \ll kT$, то каждое столкновение коллоидных частиц будет приводить к коагуляции частиц, причем скорость образования агрегатов будет лимитироваться лишь скоростью диффузии в дисперсной среде. Параметром, характеризующим процесс коагуляции, является период коагуляции τ – время, за которое концентрация коллоидных частиц уменьшается в два раза.

$$\tau = \frac{3\eta}{8kTc_0} \quad (4.10)$$

где η – вязкость среды, c_0 – концентрация коллоидных частиц.

4.8. Оптические свойства металлических коллоидов и плазмонные колебания

Оптические свойства коллоидных нанокластеров металлов радикально отличаются от таковых для непроводящих ток материалов. Установлено, что они обусловлены плазмонными колебаниями электронов в металлах, при этом спектры поглощения коллоидных частиц характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у металлов в обычном состоянии. Эта полоса связана с *коллективным* возбуждением электронов проводимости светом – поверхностными плазмонами, т.е. возбуждением атомов, находящихся на поверхности коллоидной частицы. Результат этого – окрашивание золь металлов во всевозможные цвета видимого диапазона.

Природа плазмонного пика состоит в следующем: под действием электрического поля падающего излучения электроны проводимости в частичке коллоида смещаются относительно положения заряженного остова. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение сразу всех возбужденных электронов согласовано по фазе. В результате смещения электронов возникает сила, которая стремится вернуть электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения как для типичного осциллятора. Поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в кластере.

При совпадении собственной частоты электрона и частоты внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект, связанный с возбуждением собственных колебаний электрона. Рассмотрение коллективных движений электронов с точки зрения квантовой механики приводит к понятию квантовых возбуждений – *плазмонов*, обладающих энергией $\hbar\omega_0$, где ω_0 – резонансная частота, которая соответствует собственной частоте коллективных колебаний электронов. Плазмонная частота составляет 10^{14} Гц ($\lambda = 3000$ нм).

Оптические свойства коллоидных кластеров описываются в рамках *теории Ми*, которая рассматривает оптические свойства сферических металлических частиц в диэлектрической матрице. Для кластеров размером много меньше длины волны, резонансная частота равна:

$$\omega_0 = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \right) (2\varepsilon_m + 1 + \chi_i)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.20)$$

n – концентрация электронов,

ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума,

m_e – эффективная масса электрона проводимости,

ε_m – действительная часть диэлектрической проницаемости среды,

χ_i – компонента диэлектрической проницаемости, связанная с межзонными переходами в кластере.

Длина волны поглощения света зависит от размеров частиц. Рассмотрим, например, кластеры серебра в матрице аргона. Для этой системы установлено $\hbar\omega = 3,21 + \frac{0,58 \cdot 1}{d}$, где d – средний диаметр кластера. С уменьшением размера частиц наблюдается сдвиг в коротковолновый диапазон.

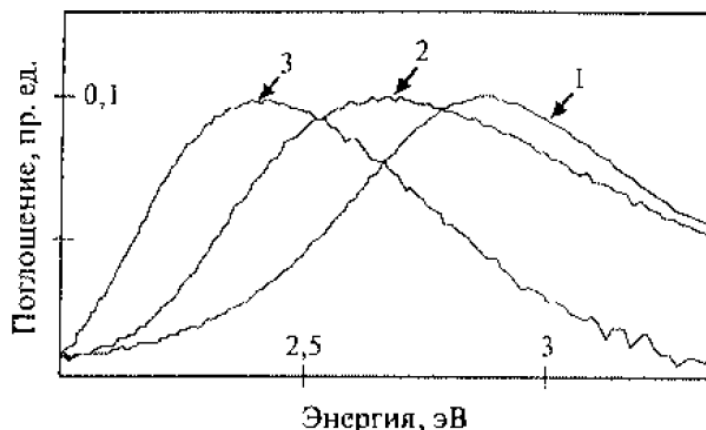


Рис. 4.15. Изменение ширины и сдвига пика плазмонного резонанса в коллоидном растворе серебра и в наноструктурах, образованных на графитовой подложке [4]: 1- исходный коллоидный раствор с концентрацией $[Ag_n]=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – двумерная кластерная наноструктура, образовавшаяся на подложке после нанесения одной капли коллоидного раствора; 3 – трехмерная кластерная наноструктура, образовавшаяся после нанесения трех капель коллоидного раствора

Для того чтобы проследить изменения в спектрах плазмонного резонанса при переходе от коллоидного раствора кластеров серебра к двумерной и трехмерной структуре, была применена следующая методика. На графитовую подложку высаживали последовательно возрастающее количество нанокластеров серебра путем нанесения различного числа капель коллоидного раствора с последующим высушиванием. При этом было возможно формирование двумерной и трехмерной упорядоченной кластерной структуры. На рис. 4.15. представлены оптические спектры первоначального коллоидного раствора, двумерной и трехмерной структур, полученных таким способом. Нанесение на подложку одной капли коллоидного раствора приводит к образованию двумерной наноструктуры с гексагональной сеткой из нанокластеров серебра (рис. 4.15. (2)). Спектр поглощения такой структуры отличается от спектра поглощения в коллоидном растворе: положение плазмонной полосы поглощения сдвигается на 0.27 эВ, а ее ширина увеличивается от 0.8 эВ (в растворе) до 1.0 эВ (в наноструктуре). Сдвиг линии в сторону меньших энергий и увеличение ширины линии поглощения однозначно связываются с возрастанием диэлектрической проницаемости среды.

Увеличение концентрации нанокластеров в коллоидном растворе, а также нанесение нескольких капель коллоида на графитовую подложку приводят к образованию трехмерной гранецентрированной кубической

структуры. Для трехмерной наноструктуры (рис. 4.15. (3)) наблюдается дальнейший сдвиг (на 0.47 эВ по сравнению с раствором) полосы поглощения в сторону меньших энергий, однако ширина плазмонного пика сужается. Сужение полосы поглощения является следствием увеличения длины свободного пробега электрона. Это предполагает прохождение электрона через барьер между нанокластерами (через тиольное покрытие толщиной около 2 нм).

Эти данные позволяют формировать наноматериалы с возможным изменением длины волны плазмонного поглощения, цвета наноструктуры за счет варьирования межкластерного взаимодействия и диэлектрической проницаемости. Кроме того, возможность туннелирования электрона на такие большие расстояния играет важную роль при создании новых наноматериалов для лазеров, оптики и электроники.

4.8.1. Поверхностный плазмонный резонанс

В последние два десятилетия (см. книгу [5]) наблюдается повышение интереса к золотым ультрадисперсным золям, связанное с многочисленными применениями коллоидного золота (КЗ) в медико-биологических исследованиях. Темно-красный цвет золотых зольей в жидких и твердых растворах свидетельствует о присутствии поверхностной плазмонной полосы. Широкая полоса поглощения в видимой области (приблизительно 520 нм) возникает из-за коллективных колебаний электронного газа на поверхности наночастиц (6s-электроны полосы проводимости для Au, Ag, Cu), которые коррелируют с электромагнитным полем облучающего света, то есть возбуждением когерентного колебания полосы проводимости. Поскольку плазмонные волны на высоких частотах локализованы вблизи поверхности металлов (скин-слой), резонансная поляризуемость металлических наночастиц носит название *поверхностной* (или локализованной поверхностью). Изучение поверхностного плазмонного резонанса (ППР) стало областью очень активного исследования и с научной и с технологической точек зрения, особенно когда частицы включены в ионные матрицы или стекла.

Природа ППР была рационализирована в работе Густава Ми, вышедшей в 1908 г. Согласно теории Ми, полное сечение ослабления состоит из поверхностного плазмонного поглощения и рассеяния и задается суммированием по всем электрическим и магнитным колебаниям. Резонансы, обозначенные как поверхностные плазменные волны (плазмоны), были описаны количественно через решение уравнений Максвелла для сферических частиц с соответствующими граничными условиями. Теория Ми приписывает плазмонную полосу сферических частиц дипольным колебаниям свободных электронов проводимости с энергетическим состоянием непосредственно выше уровня Ферми.

Оптические свойства наночастиц золота с диаметром менее 40 нм достаточно точно описываются дипольным рэлеевским приближением, согласно которому коэффициенты рассеяния и поглощения даются формулами, следующими из обычной электростатики диполя в диэлектрической среде:

$$Q_{abs}=4(kR)Im\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right) \quad (4.21)$$

$$Q_{scat}=\frac{8}{3}(kR)^4\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right)^2 \quad (4.22)$$

где ε_m - диэлектрическая проницаемость внешней среды, а ε - диэлектрическая проницаемость частицы, а Q_{abs} и Q_{scat} - поглощение и рассеяние света, соответственно. Таким образом, суммарный коэффициент экстинкции Q_{ext} обусловлен поглощением и рассеянием

$$Q_{ext}=Q_{abs}+Q_{scat} \quad (4.23)$$

Отметим, что при малых значениях размеров частиц основной вклад в ослабление света вносит поглощение, а влиянием рассеяния можно пренебречь. Параллельный пучок света, проходящий через взвесь наночастиц, ослабляется в соответствии с законом Бугера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = A$$

$$10^A = \frac{I_0}{I}, \text{ следовательно } 10^{-A} = \frac{I}{I_0}$$

$$I/I_0 = \exp(-\tau l) = 10^{-A} \quad (4.24)$$

Оптическая плотность дисперсной системы A определяется суммой потери энергии светового пучка на отдельных частицах и может быть представлена в виде

$$A = \ln N Q_{ext} \pi R^2 l \quad (4.25)$$

где N - число частиц в единице объема.

Из формул (4.21) и (4.22) очевидно, что коэффициент ослабления будет стремиться к бесконечности в случае, когда знаменатель дроби стремится к нулю или

$$\varepsilon \approx -2\varepsilon_m \quad (4.26)$$

Условие (4.26), собственно, и называется *условием плазмонного резонанса*. Комбинируя условие (4.26 3.6) с элементарной формулой Друде для частотной зависимости диэлектрической проницаемости металла, можно получить теоретическую оценку для резонансной длины волны

$$\lambda_{\max} = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_{\infty} + 2\varepsilon_m} \quad (4.27)$$

где для золота $\varepsilon_{\infty}=12.2$ и значение длины волны плазмонных колебаний электронов проводимости равно $\lambda_p = 131$ нм. Подставляя значения всех констант в (4.27), находим $\lambda_{\max} \approx 520$ нм. Таким образом, спектр поглощения и рассеяния малых золотых частиц имеет максимум

при длинах волн вблизи 520 нм. Соответственно, в проходящем свете золи золота имеют красный цвет (так как поглощается зеленый).

В случае рассеяния света на золотых частицах большего размера ($R \geq \lambda/20$) представление коэффициентов поглощения и рассеяния в рэлеевском (дипольном) приближении (4.21) и (4.22) неверно и требуется расчет по теории Ми. В данном случае положения спектральных максимумов поглощения и рассеяния для золя золота будут отличаться и зависеть от *размера частиц*. Эти зависимости позволяют построить калибровочные кривые для оперативного определения размера частиц золя по положению спектрального максимума экстинкции или дифференциального рассеяния под углом 90° . Положение максимума плазмонного резонанса экстинкции зависит также от *диэлектрического окружения* частицы, например, от *толщины и структуры адсорбционного слоя*.

Таким образом, главные характеристики ППР золотых сферических наночастиц можно сформулировать следующим образом:

- положение максимума полосы поглощения в области примерно 520 нм;
- резкое уменьшение амплитуды с уменьшением размера ядра золотой частицы до 1.4-3.2 нм из-за проявления квантово-размерных эффектов (заметных для частиц диаметром менее 3 нм), приводящих к небольшому фиолетовому (коротковолновому) смещению;
- уменьшение интенсивности ППР, как следствие уменьшения размера частицы, сопровождается уширением плазмонной полосы поглощения;
- пошаговое спектральное структурирование, указывающее на переходы к дискретным незанятым уровням полосы проводимости для монодисперсных золотых наночастиц с диаметрами между 1.1 и 1.9 нм.

Следовательно, ППР отсутствует для золотых наночастиц с диаметром меньше 2 нм, так же как для компактного золота. Для золотых наночастиц среднего диаметра 9, 15, 22, 48, и 99 нм максимум ППР (λ_{max}) в водных средах наблюдается при 517, 520, 521, 533, и 575 нм, соответственно. На величину и положение максимума ППР влияет также *форма частицы, показатель преломления среды и температура*.

Оболочка лиганда также изменяет показатель преломления и приводит к красному или фиолетовому смещению. При этом экспериментально полученные спектроскопические данные часто отклоняются от предсказания теории Ми, которая имеет дело с безоболочечными наночастицами. Согласие с теорией Ми может быть получено, только когда во внимание приняты изменения, вызванные оболочками лиганда. Эти изменения особенно существенны для тиольных лигандов, которые проявляют сильное полевое взаимодействие с поверхностным электронным облаком наночастицы.

Фактически, поскольку все золотые наночастицы нуждаются в стабилизирующих лигандах или полимере, энергия плазмонной полосы редко точно совпадает с теорией Ми, если не принимать во внимание изменения, вносимые этими стабилизаторами. У взаимодействующих эллиптических частиц ППР смещен в более длинноволновую область по сравнению с изолированными частицами. Оптическая плотность критически зависит от размера частицы и показателя преломления, поскольку показатель преломления золотой наночастицы сильно отличается от такового для оксида или хлорида золота.

4.9. Магнитные свойства наноразмерных структур

Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и значительно отличаются от материала в обычном состоянии. Основной вклад здесь вносят размерные эффекты, влияние поверхности, образующих наноструктуру кластеров, межкластерные взаимодействия или взаимодействия кластера с матрицей и межкластерная организация. Особенности формирования наноструктур и их свойства позволяют синтезировать новые магнитные наноматериалы и магнитные наноустройства на их основе. К числу наиболее характерных и впечатляющих свойств нанокластеров и наноструктур следует отнести, прежде всего, суперпарамагнетизм, который проявляется при размерах магнитных кластеров 1-10 нм, магнитную однодоменность нанокластеров и наноструктур вплоть до 20 нм, процессы намагничивания, которые чувствительны не только к характеру магнитного упорядочения кластера, но и к его размеру, форме, магнитной анизотропии, эффекты магнитного квантового туннелирования, при которых намагниченность меняется скачками, подобно эффектам одноэлектронной проводимости, и эффекты гигантского магнитосопротивления. Представляют большой интерес магнитные фазовые переходы первого рода в нанокластерах и наноструктурах, когда магнитное упорядочение в наносистеме исчезает скачком и наносистема переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное состояние, для которого характерно сохранение магнитного упорядочения ниже точки Кюри.

4.9.1. Однодоменность и суперпарамагнетизм. Поверхностные и размерные эффекты, роль межчастичных взаимодействий

Только в конце 20 века были созданы методы, использующие различные электронные и силовые микроскопы и позволяющие получить “непосредственное” изображение наноразмерных объектов. Поэтому доказательства существования наночастиц долгое время основывались на результатах теоретического анализа необычного поведения физических характеристик различных материалов, таких, например, как

ферромагнитные порошки железа, магнитные суспензии железа в ртути, коллоидные и твердые растворы (например, Cu-Co). Не будет преувеличением сказать, что интенсивное изучение наночастиц, как особого класса объектов, началось именно с обнаружения их необычных магнитных свойств. В 1930 году Френкель и Дорфман, используя энергетические соображения, показали, что частицы достаточно малого размера должны быть однодоменными. В середине 20 века теория однодоменных частиц стала активно разрабатываться, а связанные с ней явления изучаться экспериментально. Эти исследования выявили значительное увеличение коэрцитивной силы при переходе от многодоменной к однодоменной структуре ферромагнетика, что важно для создания постоянных магнитов. Характерный расчетный размер частицы, при котором она становится однодоменной, приведен в таблице для различных магнитных материалов.

Таблица. Критический диаметр (для комнатной температуры) однодоменной сферической частицы с аксиальной магнитной анизотропией.

Материал	Критический диаметр, нм		
	По данным работы [37]	По данным работы [41]	По данным работы [42]
Co	70	70	68
Ni	-	55	32
Fe	30	14	12
BaFe ₁₂ O ₁₉	-	-	580
Fe ₃ O ₄	-	128	-
γ -Fe ₂ O ₃	-	166	-
Nd-Fe-B	200	-	214
SmCo ₅	1500	-	1528

Экспериментальное определение критического «диаметра однодоменности» является непростой задачей, хотя в настоящее время и появилась возможность прямого наблюдения перехода от многодоменной к однодоменной структуре магнитной частицы, используя магнитный силовой микроскоп (MFM), микро-сквид (m-SQUID), и другие приборы, обеспечивающие локальное измерение намагниченности.

Модель идеального суперпарамагнетика была в основных чертах разработана к началу 60-х годов прошлого века, но продолжает развиваться и в настоящее время. В простейшем варианте этой модели рассматривается система N невзаимодействующих идентичных частиц с магнитным моментом μ_{ef} . Поскольку магнитный момент частицы предполагается большим, взаимодействие с магнитным полем H рассчитывается без учета квантовых эффектов. В случае изотропных

частиц равновесная намагниченность системы $\langle M \rangle$ описывается формулой Ланжевена

$$\langle M \rangle = N\mu_{ef} \left[\coth \left(\frac{\mu_{ef} H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{ef} H} \right] \quad (4.27)$$

В формуле (4.27) предполагается, что частицы магнитно изотропны, т.е. для магнитного момента частицы все направления энергетически эквивалентны. Однако это условие практически никогда не выполняется. По природе факторов, порождающих неэквивалентность направлений магнитных моментов различают кристаллическую магнитную анизотропию, анизотропию формы, анизотропию, связанную с внутренними напряжениями и внешними воздействиями, обменную анизотропию.

Для наночастиц особую роль играет поверхностная анизотропия. В отличие от других видов магнитной анизотропии поверхностная анизотропия пропорциональна площади поверхности частицы S , а не ее объему V . Причиной появления поверхностной анизотропии является нарушение симметрии локального окружения и изменение кристаллического поля, которое действует на магнитные ионы, расположенные на поверхности. Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной частицы с одноосной анизотропией при условии $\Delta E/k_B T \geq 1$ была получена Неелем:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right), \quad (4.28)$$

Предэкспоненциальный множитель τ_0 зависит от многих параметров – температуры, гиромагнитного отношения, намагниченности насыщения и констант анизотропии, величины энергетического барьера и др. Однако для простоты τ_0 часто считают постоянным, лежащим в диапазоне 10^{-9} - 10^{-13} с.

Формула (4.28) определяет характерное время установления теплового равновесия в системе невзаимодействующих однодоменных магнитных частиц. При высоких температурах ($\Delta E/k_B T \ll 1$) время перехода в состояние с минимальной энергией становится малым (по сравнению с характерным временем измерений $\tau_{изм}$) и система не должна проявлять магнитный гистерезис. В противоположном случае ($\Delta E/k_B T \gg 1$) для перевода системы в равновесное состояние может понадобиться очень большое время. Так, взяв $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K_V = 10^5$ Дж/м³ и $T = 300$ К, для магнитно анизотропной сферической частицы диаметром 11.4 нм, получаем $\tau = 10^{-1}$ с, а для частицы диаметром 14.6 нм - $\tau = 10^8$ с.

Если $\tau_{изм} \gg \tau$, система находится в суперпарамагнитном состоянии и быстро достигает равновесной намагниченности при изменении температуры или внешнего поля. В противном случае при изменении внешнего магнитного поля система не успевает релаксировать к новому равновесному состоянию за время $\tau_{изм} \ll \tau$, и ее намагниченность не

меняется. Случаю $\tau_{\text{изм}} = \tau$ в формуле (4.28) отвечает температура блокировки T_b . Если в качестве $\tau_{\text{изм}}$ взять 100 с (характерное время для статических магнитных измерений), то формула (4.28), в которой использовано значение $\tau_0 = 10^{-9}$ с, и условие $\tau_{\text{изм}} = \tau$ приведут к соотношению $K_V V \approx 25.3 k_B T$. Температуру блокировки чаще всего определяют формулой

$$T_b = \frac{K_V V}{25 k_B} \quad (4.29)$$

Следует заметить, что формула (4.29) определяет температуру блокировки для случая нулевого магнитного поля. С увеличением внешнего магнитного поля температура блокировки уменьшается. Расчеты дают степенной закон изменения температуры блокировки:

$$T_b = T_b(0) \left(1 - \frac{H}{H_c} \right)^k \quad (4.30)$$

где $k = 2$ для малых полей, и $2/3$ для больших полей, $H_c = 2K/M_S$. Экспериментальные данные, полученные для наночастиц магнетита, показывают, что при увеличении поля до 0.07 Т температура блокировки уменьшается от 140 К до 75 К, причем ниже 0.005 Т соотношение (4.30) достаточно хорошо выполняется с показателем $k = 2$, а в полях 0.005 Т - 0.07 Т - с $k=2/3$.

4.9.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование

Характеристики намагниченности наноматериалов при наложении магнитного поля представляют собой важнейшие, наряду с температурными характеристиками — точками Кюри или Нееля, параметры магнитных материалов, при которых исчезает спонтанная намагниченность. Процесс намагничивания характеризуется обычно двумя главными величинами — коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью. Коэрцитивная сила представляет собой величину внешнего магнитного поля, необходимого для изменения направления намагниченности образца на противоположное, остаточная намагниченность соответствует намагниченности образца при нулевом внешнем магнитном поле. Таким образом, разделяются магнитомягкие и магнито жесткие материалы, обладающие малой или нулевой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью и большой коэрцитивной силой и намагниченностью, соответственно. Магнитомягкие материалы находят применение во всех быстрых процессах перемагничивания, например в считывающих и запоминающих устройствах для хранения информации; магнито жесткие материалы позволяют создавать постоянные магниты, необходимые для работы многих электрических и магнитных устройств. С уменьшением магнитных кластеров до размеров, соответствующих квантовому ограничению носителей, возникают новые эффекты намагничивания, обусловленные не только суперпарамагнетизмом, но и

возможностями квантового туннелирования. Эти эффекты приводят уже к качественно иным кривым намагничивания по сравнению наноматериалами, состоящими из кластеров большого размера.

4.9.3. Гигантское магнитосопротивление

В последнее десятилетие наметился прогресс в создании многослойных магнитных пленок и искусственно созданных магнитных структур, в которых возникают новые эффекты благодаря взаимодействию «магнитных электронов» с искусственно созданными наноразмерными структурами. В разработанных на этих принципах устройствах используется комбинация магнетизма и электроники, поэтому можно говорить о рождении новой области магнетизма и техники - магнитоэлектроники. Эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) состоит в значительном уменьшении сопротивления наноматериала при действии магнитного поля (до 1000 %), в то время как магнитосопротивление массивных образцов изменяется незначительно. Например, сопротивление пермаллоя (80% Ni—20% Fe) возрастает в магнитном поле на 3%. Эффекты ГМС наблюдались при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизмы возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Нанокластерные металлические материалы ГМС получают путем растворения нанокластеров одного металла, например Fe или Co, в матрице другого металла, обладающего хорошей электропроводностью, например Cu и Ag, причем эти две компоненты должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитным поведением. Однако для электронов проводимости со скоростью Ферми магнитные моменты кластеров заблокированы, поскольку время измерения намагниченности (~ 100 с) намного больше времени электронного прохождения через образец ($\sim 10^{-9}$ с).

Если электроны в металлах рассеиваются магнитными кластерами, прежде чем меняют направление спина, то относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния и на электропроводимость. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов кластеров изменяется, что приводит к их взаимодействию с электронами проводимости, т. е. к изменению электропроводности.

Эффект магнитосопротивления δ_H (или гальваномагнитный эффект) - это относительное изменение электросопротивления (в относительных

единицах,%) при включении магнитного поля, причем уменьшение сопротивления в точности отслеживает ход изменения намагниченности:

$$\delta_n = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)} \quad (4.31)$$

где $\rho(0)$ – электросопротивление при отсутствии поля,
 $\rho(H)$ – электросопротивление в поле H .

4.9.3.1. Спин-поляризованное рассеяние носителей тока в металлических ферромагнетиках

Электрический ток в металлических проводниках (металлах и сплавах) обусловлен перемещением под действием электрического поля электронов проводимости. Электроны являются квантовыми частицами, обладающими волновыми свойствами, поэтому существенное значение имеет взаимодействие электронных волн с кристаллической решеткой. В правильной кристаллической периодической решетке электронные волны распространяются свободно, испытывая только столкновения друг с другом, в результате которого возникает небольшой по величине вклад за счет рассеяния при электрон-электронных столкновениях ρ_0 .

Тепловые колебания атомов, образующих кристаллическую решетку, приводят к нарушению периодического расположения этих атомов, вследствие чего происходит рассеяние электронов проводимости на фононах - тепловых колебаниях атомов и возникает фононный вклад в электросопротивление $\rho_f(T)$, возрастающий с температурой. Кроме того, существует остаточное электросопротивление ρ_0 , которое обычно предполагается независимым от температуры и вызывается рассеянием на искажениях, дефектах кристаллической решетки, а также на атомах примесей. В магнитоупорядоченных материалах (ферромагнетиках, ферримагнетиках и антиферромагнетиках) существует также значительный по величине магнитный вклад в электросопротивление, обусловленный рассеянием электронов проводимости на магнитной структуре, образованной магнитными моментами атомов.

Во многих металлических магнетиках эти вклады аддитивно складываются:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_s(T) + \rho_f(T) + \rho_m(T) \quad (4.32)$$

Магнитный вклад ρ_m в некоторых материалах очень велик и даже превышает остальные вклады. Рассеяние электронов проводимости на магнитном беспорядке пропорционально среднему значению квадрата спина магнитного атома, рассеивающего электроны проводимости. Это рассеяние максимально в парамагнитном состоянии, где магнитные моменты атомов хаотически располагаются по различным направлениям.

В случае редкоземельных ферро- и антиферромагнитных металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) рассеяние электронов проводимости, которыми являются валентные электроны ($5d$ - и $6s$ -типов), происходит на локализованных $4f$ -электронах, являющихся носителями магнитного

момента ионов редких земель, образующих кристаллическую решетку. Это рассеяние происходит за счет так называемого s - f -обменного взаимодействия электронов проводимости и $4f$ -электронов.

В $3d$ -ферромагнитных материалах (Fe, Co, Ni) кроме $4s$ -электронов в процессах проводимости принимают участие также и магнитные $3d$ -электроны. Магнитный момент этих металлов отражает разбаланс между числом $3d$ -электронов со спинами, направленными “вверх” (по направлению результирующей намагниченности), и числом $3d$ -электронов со спином “вниз” (рис. 4.16). Электроны, переносящие электрический ток, - это электроны на уровне Ферми E_F - на верхушке зоны заполненных состояний.

В нормальном металле, например меди, $N_+ = N_-$, где N_+ и N_- - плотности состояний электронов, поэтому намагниченность равна нулю и электроны проводимости не поляризованы. В ферромагнитных $3d$ -металлах (Fe, Co, Ni) происходит “перетекание” $3d$ -электронов из одной зоны в другую, чтобы скомпенсировать возрастание кинетической энергии электронов при возникновении обменного взаимодействия между ними.

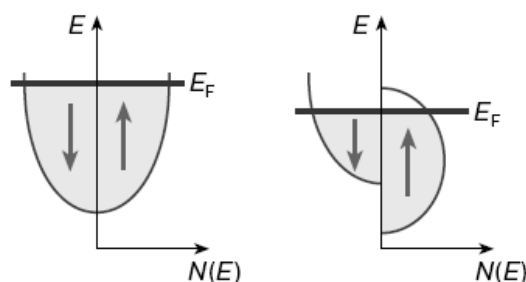


Рис. 4.16. Зависимость плотности состояний $N(E)$ в меди и кобальте от энергии E $3d$ -электронов. Зоны заполненных состояний для зоны со спином “вверх” и для зоны со спином “вниз” окрашены в голубой цвет, E_F – уровень Ферми, отделяющий заполненные состояния от незаполненных

Как видно из рис. 4.16. в результате обменного расщепления $3d$ -зон в $3d$ -металлах зоны электронов со спинами “вверх” и “вниз” заполнены неодинаково и обладают разной плотностью состояний $N(E)$ на уровне Ферми E_F . Намагниченность I равна просто магнитному моменту электрона μ_B , помноженному на разность электронов в $3d$ -зонах

$$I = \mu_B(N_+ - N_-) \quad (4.33)$$

Существенно, что поляризованные $3d$ -электроны (во всяком случае, их значительная часть) принимают участие в процессах проводимости наряду с валентными электронами (s - и p -типа). Для оценки эффективности спин-поляризованного транспорта носителей тока важно определить, на каких расстояниях при своем движении электрон проводимости “помнит” или, строго говоря, сохраняет ориентацию своего спина. Характерная длина этого расстояния l_s пропорциональна произведению средней скорости электрона на время спиновой релаксации, в течение которого сохраняется направление спина движущегося электрона τ_s проводимости. Несмотря на сложность данного вопроса,

можно полагать на основе последних экспериментальных данных, что во многих металлических ферромагнетиках эта величина превышает 1–10 нм, что позволяет при определенных условиях наблюдать эффекты спин-поляризованного транспорта.

4.9.3.2. Экспериментальное обнаружение и изучение гигантского магнитосопротивления

Впервые гигантское магнитосопротивление было обнаружено в искусственно созданной магнитной сверхрешетке Fe/Cr в 1988 г. Величина δ при $T = 4,2$ К в поле $H \sim 20$ кЭ (килоЭрстед, система CGSE) превышала здесь 90%.

В сверхрешетке или мультислоях Fe/Cr ферромагнитные слои Fe с толщиной ~ 30 Å (один ангстрем $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 0.1 \text{ нм}$) чередовались с неферромагнитными слоями хрома Cr толщиной 9–18 Å (рис. 4.17). Было найдено, что магнитные моменты атомов Fe в пределах одного слоя параллельны, а магнитные моменты соседних слоев Fe ориентированы антипараллельно (антиферромагнитно). В магнитном поле, превышающем поле насыщения H_s и приложенном в плоскости слоев, антиферромагнитная обменная связь между магнитными моментами слоев Fe разрушается, и все магнитные моменты атомов Fe оказываются параллельными друг другу (см. рис. 4.17.). Магнитное поле, которое вызывает этот переход, составляет довольно большую величину $H \approx 20$ кЭ.

Проведенные в 1988–1994 гг. исследования показали, что эффект гигантского магнитосопротивления существует во многих магнитных мультислоях с общей формулой $\Phi_1/\Pi/\Phi_2$, где Φ_1 и Φ_2 обозначают слои 3d-ферромагнитного металла, а Π – слой неферромагнитного переходного металла (V, Cr, Nb, Mo, Ru, Re, Os, Ir) или благородного металла (Cu, Ag, Au). Толщина промежуточного слоя Π составляет, как правило, 10–20 Å. Гигантское магнитосопротивление наблюдалось в магнитных мультислоях при изменении относительной ориентации магнитных моментов слоев от антипараллельной к параллельной. Амплитуда гигантского магнитосопротивления зависит от индивидуальных характеристик материалов, из которых состоят парные слои (Φ , Π), а также от толщины этих слоев. Оптимальная толщина промежуточного слоя, как правило, находится в диапазоне 10–20 Å.

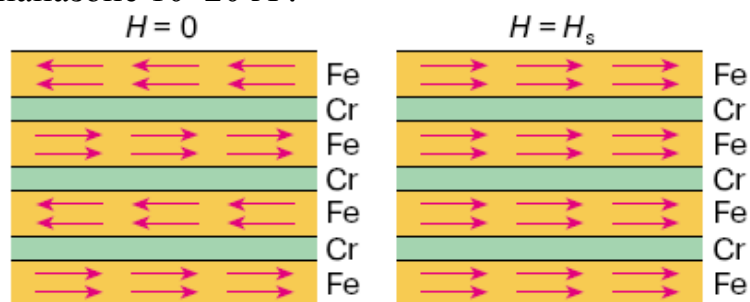


Рис. 4.17. Атомные слои Fe и Cr в мультислойной структуре Fe/Cr. Стрелки показывают направления магнитных моментов атомов Fe

Существует 4 основных типа структур, для которых может наблюдаться эффект гигантского магнитосопротивления:

1. Мультислои, в которых соседние ферромагнитные слои связаны между собой антиферромагнитным обменным взаимодействием (Fe/Cr). Этот случай был рассмотрен выше. Недостатком таких структур является большое поле насыщения, выше которого существует гигантское магнитосопротивление ($H_s \sim 20$ кЭ).

2. Мультислои, состоящие из ферромагнитных слоев с различными коэрцитивными силами, например $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}$. Здесь под действием магнитного поля магнитная конфигурация изменяется от антипараллельного расположения магнитных моментов к параллельному. Величина поля подбирается промежуточной между двумя значениями коэрцитивной силы, которыми обладают различные магнитные слои. Преимуществом этих структур являются сравнительно низкие значения полей насыщения, при которых наблюдается амплитуда гигантского магнитосопротивления. Обычно эти поля $H_s \sim (4-50)$ Э.

3. Спин-вентильные сэндвичи. В этих структурах обменная связь между ферромагнитными слоями сильно ослабляется за счет достаточно протяженной (15–50 Å) немагнитной проводящей прокладки из благородного металла (Cu, Ag или Au). Ферромагнитные слои изготавливают из мягкого ферромагнетика, например сплава $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ толщиной 15–50 Å, причем один из этих слоев спаривают со слоем из антиферромагнитного FeMn, который фиксирует ориентацию намагниченности соприкасающегося слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Образующийся сэндвич $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{FeMn}$ обладает тем свойством, что намагниченность изолированного медью слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ может свободно вращаться относительно намагниченности слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, намагниченность которого закреплена обменной связью с системой FeMn. Переход от антипараллельной ориентации магнитных моментов слоев к параллельной сопровождается резким уменьшением электросопротивления. Преимуществом спин-вентильных сэндвичей являются весьма низкие поля насыщения $H \sim (2-4)$ Э, при которых возникает гигантское магнитосопротивление. Кроме того, амплитуда гигантского магнитосопротивления в них линейно зависит от угла поворота намагниченностей слоев относительно друг друга, что важно при использовании магниторезистивных элементов в устройствах для считывания информации, записанной на магнитных носителях.

4. Гранулированные пленки и структуры. В этих структурах ферромагнитные зерна с размерами порядка нанометров вкраплены в немагнитную матрицу. Исходное состояние ($H = 0$) характеризуется беспорядочной ориентацией магнитных моментов зерен. Здесь электросопротивление максимально из-за рассеяния на спинах магнитных атомов в зернах. Когда внешнее поле ориентирует магнитные моменты

зерен параллельно, рассеяние электронов проводимости на спинах и электросопротивление сильно уменьшаются. Гранулированная структура в пленках может быть создана совместным напылением несмешивающихся ферромагнитных и немагнитных материалов в одиночном толстом слое (например, кобальта и меди). Отжиг при повышенной температуре создает фазовую сепарацию, в результате которой в немагнитной матрице Cu возникают ферромагнитные зерна из Co. Гранулированная структура создается также в материалах, где ферромагнитные зерна изолируют легко диффундирующим благородным металлом, например, Ag. При отжиге атомы серебра диффундируют вдоль границ зерен ферромагнетика и отделяют созданные зерна друг от друга. В результате создается специфическая гранулированная структура из мельчайших ферромагнитных зерен, изолированных магнитно друг от друга серебром.

4.9.3.3. Объяснение гигантского магнитного сопротивления на основе зонной теории

Раздельное существование двух групп носителей проводимости (s -, d - и гибридизированные $3d$ -электроны) со спинами “вверх” и “вниз” позволяет в первом приближении полагать, что существуют два независимых канала проводимости для каждой ориентации спина. Плотность суммарного тока является суммой j_{\uparrow} тока носителей со спином “вверх” и j_{\downarrow} тока носителей со спинами “вниз”. Если токи j_{\uparrow} и j_{\downarrow} протекают через ферромагнитную среду с определенным направлением намагниченности, например “вверх”, то сопротивления для первой и второй групп электронов будут различаться. Источником гигантского магнитосопротивления и является механизм неодинакового рассеяния двух групп электронов, отличающихся ориентацией спинов по отношению к направлению намагниченности рассеивающий электроны магнитной структуры. Для реализации этого механизма необходимо, чтобы средние длины свободного пробега l существенно различались для электронов с направлениями спинов “вверх” и “вниз”. Такая ситуация наблюдается в $3d$ -ферромагнитных металлах, где вследствие обменного расщепления (сдвига) $3d^{+}$ - и $3d^{-}$ -зон (см. рис. 4.16.) при $E > E_F$ возникают различия в плотности незанятых состояний, в которые рассеиваются электроны со спинами “вверх” и “вниз”, что и приводит к зависимости скорости рассеяния от направления спина электронов. В результате электроны со спином “вверх” слабо рассеиваются. Наоборот, электроны со спином “вниз” рассеиваются сильнее. Рассеивающими центрами для этих электронов являются магнитные неоднородности, дефекты кристаллической решетки, границы зерен, тепловые колебания решетки (фононы). Отношение длин свободного пробега [50] этих двух групп электронов в мультислойных структурах $l_{\uparrow}/l_{\downarrow} \approx 5-10$.

Рассмотрим, например, каким образом возникает гигантское магнитосопротивление в магнитной мультислойной структуре, состоящей

из антипараллельно намагниченных магнитных слоев с толщиной порядка 20 \AA , которые разделены немагнитными слоями (из Cu, Al, Cr и др.) (см. рис. 4.17.). При магнитном насыщении в сильном поле $H > H_s$ намагниченности магнитных слоев параллельны. Электроны со спином, параллельным намагниченности, слабо рассеиваются во всех слоях и, следовательно, создают большую часть электрического тока. Наоборот, электроны со спином, антипараллельным намагниченности, рассеиваются сильно и вносят меньший по величине вклад в электрический ток. В результате при $H > H_s$ электросопротивление мультислойной структуры будет уменьшено на некоторую величину относительно сопротивления для случая $H = 0$. Действительно, в структуре с антипараллельной ориентацией магнитных моментов слоев электроны проводимости обеих групп встречают при своем движении слои, намагниченные параллельно, и слои, намагниченные антипараллельно, поэтому электроны при $H = 0$ рассеиваются то сильно, то слабо, когда они пересекают последовательные магнитные слои. Следовательно, электросопротивление здесь будет выше, чем при $H > H_s$.

В последние годы было установлено, что в мультислоях значительный вклад в гигантское магнитосопротивление вносит также интерференция электронных волн, отраженных от внешних и внутренних границ интерфейсов - поверхностей, разделяющих магнитные и немагнитные слои. Эти эффекты наблюдались для двух геометрий: ток в плоскости слоев и ток перпендикулярно плоскости слоев. Гигантское магнитосопротивление осциллирует с толщиной слоев вследствие запираания электронов в стенках, образованных потенциальными барьерами на интерфейсах. Средняя длина свободного пробега электронов в интерфейсах оказывается также неодинаковой для различных ориентаций спина (например, $\lambda_{\uparrow} \sim 20 \text{ \AA}$, а $\lambda_{\downarrow} \sim 4 \text{ \AA}$). Интерфейсы действуют как спиновые фильтры, пропускающие электроны проводимости только с одной поляризацией. Особенно ярко этот эффект проявляется на интерфейсах мультислоев Fe/Cr и Co/Cu, что объясняется резонансными состояниями в интерфейсах. В последние годы интенсивно развивается теория гигантского магнитосопротивления в мультислоях и гранулированных структурах.

Вопросы к главе:

1. Дайте определение дисперсных систем, степени дисперсности. Какие существуют классификации дисперсных систем?
2. Какие дисперсные системы называют коллоидными, какие существуют методы получения коллоидных систем? Охарактеризуйте суть данных методов и приведите примеры.

3. Как вы понимаете термины лиофильность и лиофобность коллоидных систем? Приведите примеры лиофильных и лиофобных коллоидных систем.
4. Какие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ)? Какие из них относят к мицеллообразующим лиофильным ПАВ? Приведите классификацию ПАВ с примерами.
5. Каковы характерные свойства мицеллярных растворов ПАВ? Что такое мицелла, какие виды мицелл существуют? Поясните суть процессов мицеллообразования и солюбилизации.
6. Дайте определение критической концентрации мицеллообразования. Какие вы знаете способы ее определения?
7. Какие коллоидные растворы называют лиофобными золями? Приведите примеры.
8. Поясните процесс образования двойного электрического слоя (ДЭС). Объясните строение ДЭС.
9. Какие ионы, образующие ДЭС, называют потенциалобразующими, что такое термодинамический, электрокинетический и дзета-потенциал?
10. В чем отличие лиофобной коллоидной частицы от её мицеллы?
11. Охарактеризуйте понятие устойчивости лиофобных коллоидных систем. Какие виды устойчивости вы знаете?
12. Приведите и охарактеризуйте факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем. Поясните процесс коагуляции лиофобных зольей с помощью электролитов.
13. Коагуляция лиофобных зольей, порог коагуляции, правила коагуляции. Что такое пептизация осадков?
14. Поясните процесс установления седиментационного равновесия в дисперсных системах.
15. Объясните физическую суть явления поверхностного плазмонного резонанса. Как зависят оптические характеристики коллоидных систем от размера и формы частиц?
16. Объясните понятие суперпарамагнетизма. В чем заключается эффект гигантского магнитосопротивления. Для каких наноструктур он характерен?

4.10. Список использованных источников

1. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Физматлит. 2008. – 368 с.
2. С.П. Губин Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии. // Российский химический журнал. 2000. Т. 24.
3. B. Hvolbak, TVW Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Norskov // Nanotoday. 2007. V.2. P. 14.
4. В.А. Куреев Краткий курс физической химии – М.: Химия. 1978. – 624 с.

5. Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. *М.И. Гельфмана*. – СПб.: Издательство «Лань», 2005. – 256 с.
6. *Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г.* Золотые наночастицы: Синтез, свойства и биомедицинские применения. М.: Наука, 2008. – 318 с.
7. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.-М.: КомКнига, 2006.- 592 с.
8. *С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков* Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства. // Успехи химии. 2005. Т.74. С. 539.
9. *С.Тикадзуми.* Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. –М.: Мир, 1987.
10. *С.А. Никитин* // Соросовский образовательный журнал. Т. 8(2). 2004. С.92.
11. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. - М.: Мир, 1974. - 255 с.
12. *Ведяев А.В., Грановский А.Б.* Гигантское магнитосопротивление // Природа. 1995(8). С. 72.

5. ПОЛИИОННАЯ СБОРКА КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СЛОЕВ И МИКРОКАПСУЛ

Поиск новых материалов для разработки и создания электронных приборов и устройств, использующих наноразмерные структуры, является актуальной и практически важной задачей. Современные нанотехнологии предлагают новые подходы для создания искусственных сред, наиболее перспективным из которых является принцип самоорганизации молекул вещества на поверхности раздела газ-жидкость или жидкость-твердое тело. Все методы самоорганизации классифицируются в соответствии с механизмом, лежащим в их основе, а также природой внутримолекулярного взаимодействия. Подход Ленгмюра-Блоджетт основан на ван-дер-ваальсовом взаимодействии, которое позволяет формировать пленки посредством переноса монослоев с водной поверхности на поверхность твердого тела.

Другой подход, применяемый для создания планарных покрытий и заключающийся в последовательной адсорбции полиионных макромолекул с противоположными знаками зарядов на твердых подложках, называется полиионной самосборкой. В его основе лежат силы кулоновского взаимодействия между разными по заряду группами полиионных макромолекул, образующих чередующиеся монослои. Данный метод позволяет формировать полиэлектролитные или нанокомпозитные пленки не только на плоских подложках, но и на поверхности коллоидных частиц (ядер), обычно имеющих сферическую форму, размер которых во много раз превышает размер молекул полиэлектролитов. Таким образом, одним из компонентов системы будут коллоидные наночастицы, а другим – полиэлектролиты. Получение таких двухфазных систем перспективно с точки зрения создания покрытий с заданным коэффициентом отражения и интерференционных фильтров. Также возможно создание нанокомпозитных систем с магнитными наночастицами, которые могут быть применены для изготовления постоянных магнитов, сред для записи и хранения информации, функциональных элементов в магнитных сенсорах.

Благодаря данной методике могут быть получены объекты, различающиеся широким диапазоном задаваемых размеров (от 50 нм до 50 мкм) с возможностью использования в качестве материала оболочки практически любых синтетических и природных полиэлектролитов, липидных бислоев, неорганических наночастиц и ионов многовалентных металлов; контролируемой толщиной и многофункциональностью стенок капсулы; контролируемой проницаемостью стенок капсулы для низко- и высокомолекулярных соединений; возможностью дистанционного воздействия на структуру и стабильность микрокапсул при помощи ультразвука, СВЧ-, ИК-, лазерного излучения и магнитного поля.

Уникальные свойства микрокапсул обуславливают возможность их применения в различных областях науки и техники. Например, благодаря введению в состав оболочек капсул наночастиц металла или полупроводника, чувствительных к воздействию СВЧ или лазерного излучения, становится возможным использование капсул в качестве различных сенсоров. Прикрепление микрокапсул к подложке для создания микрочипов может найти применение при создании детектирующих устройств для требуемого набора химических соединений. Флуоресцентно меченые капсулы могут использоваться для диагностики механических повреждений твердых поверхностей. Малые внутренние объемы капсул препятствуют кристаллизации заполняющих их органических и неорганических веществ, что делает перспективным их использование в качестве дозаторов при разработке новых принтерных устройств и систем печати. Использование микрокапсул в качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных веществ является еще одним перспективным направлением современных исследований в области медицины.

5.1. Полиэлектролиты

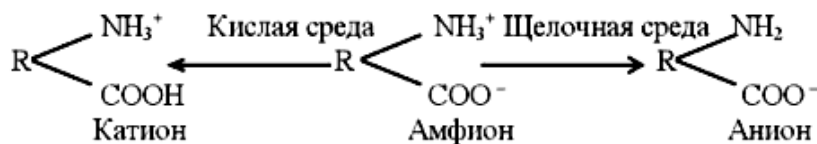
Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат функциональные группы, способные в полярных растворителях диссоциировать с образованием анионов или присоединять протоны с образованием катионов. Таким образом, полиэлектролиты представляют собой полимерные молекулы, мономерные звенья которых содержат группы, способные в определенных условиях приобретать заряд.



Рис. 5.1.1. Графическое представление молекулы полиэлектролита

Все полимеры можно классифицировать, исходя из их состава, молекулярного строения и заряда. По *составу образующих их мономеров* полимеры делят на *гомополимеры* и *сополимеры*. У гомополимеров все мономерные звенья одинаковые, а у сополимеров – разные. По *молекулярному строению* различают линейные, разветвленные и сшитые полимеры. По *знаку заряда* полиэлектролиты делят на полианионы, поликатионы и полиамфолиты. Полианионные полиэлектролиты содержат одну из следующих кислотных групп: $-COO^-$, SO_3^- , $-O-SO_3^-$, $-CSS^-$, $-OPO_3^{2-}$. К поликатионам относят полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, четвертичный азот: $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$ и др. Белки

являются амфотерными полиэлектролитами, поскольку способны проявлять как кислые, так и основные свойства. Причиной является присутствие в их составе как кислотных, так и основных групп, входящих в состав радикалов аминокислот. Так, в щелочной среде (рН 7 - 14) белок отдает протон и заряжается отрицательно, тогда как в кислой среде (рН 1 - 7) подавляется диссоциация кислотных групп и белок становится катионом.



Фактором, определяющим поведение белка как катиона или аниона, является кислотность среды, которая определяется концентрацией водородных ионов и выражается величиной рН. Однако при определенных значениях рН число положительных и отрицательных зарядов уравнивается и молекула становится электронейтральной. Состояние белковой молекулы, в котором она электронейтральна, называется *изоэлектрическим*, а соответствующее значение рН среды - *изоэлектрической точкой белка* (ИТБ). В изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, при этом белок выпадает в осадок. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, в результате все физико-химические свойства раствора белка резко меняются: вязкость, набухание, светопропускание, осмотическое давление имеют минимальное значение, а оптическая плотность, показатель преломления – максимальное. ИТБ можно определить экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от величины *рН* белкового раствора. В таблице 5.1 приведены значения изоэлектрической точки для некоторых полиэлектролитов.

Таблица 5.1. Значения изоэлектрической точки некоторых полиэлектролитов.

Белок	ИТБ	Белок	ИТБ
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,8
Казеин	4,6	Шерсть	4,6
Альбумин яйца	4,8	Шелк	5,0

На рис. 5.1.2 представлены структурные формулы фрагментов молекул нескольких синтетических полиэлектролитов, наиболее часто используемых в методе полиионной сборки. Наиболее известны следующие поликатионы: поли(аллиламина) гидрохлорид (ПАА, (РАН, англ.)), поли(этиленимин) (ПЭИ, (PEI, англ.)), поли(диметилдиаллиламмония) хлорид (ПДДА, (PDDA, англ.)) и полианионы – поли(стиролсульфонат) натрия (ПСС (PSS, англ.)), поливинилсульфат (ПВС, (PVS, англ.)). Перечисленные полиэлектролиты растворимы в воде. Так, растворимость в воде полистиролсульфоната натрия (ПСС)

обеспечивает присутствие SO_3^- группы. Полистирол, используемый в качестве ядер для создания микрокапсул, нерастворим в воде, но растворяется в таких органических растворителях как тетрагидрофуран и диметилформамид.

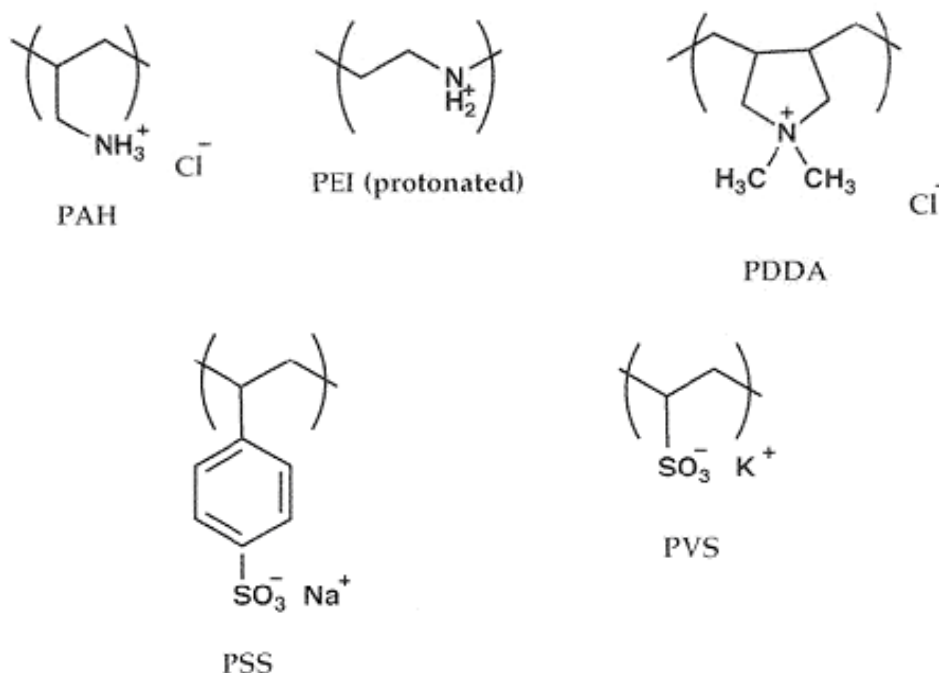


Рис. 5.1.2 . Структурные формулы фрагментов молекул полиэлектролитов

Полиэлектролиты находят широкое применение в качестве флокулянтов суспензий. Длинная молекула полиэлектролита, адсорбируясь на отдельных частицах суспензии, связывает их в крупные агрегаты – *флокулы*, выпадающие в осадок. Полиэлектролиты используют в качестве ионообменных смол для очистки воды, а также для производства бумаги, краски, клея. Полиэлектролиты находят применение и в пищевой промышленности. Например, казеин, получаемый из молока путем изменения pH до ИТБ казеина, используют для производства мороженого, сгущенного молока, колбас.

5.2. Полиэлектролитные покрытия, сформированные по методу полиионной сборки на плоских подложках

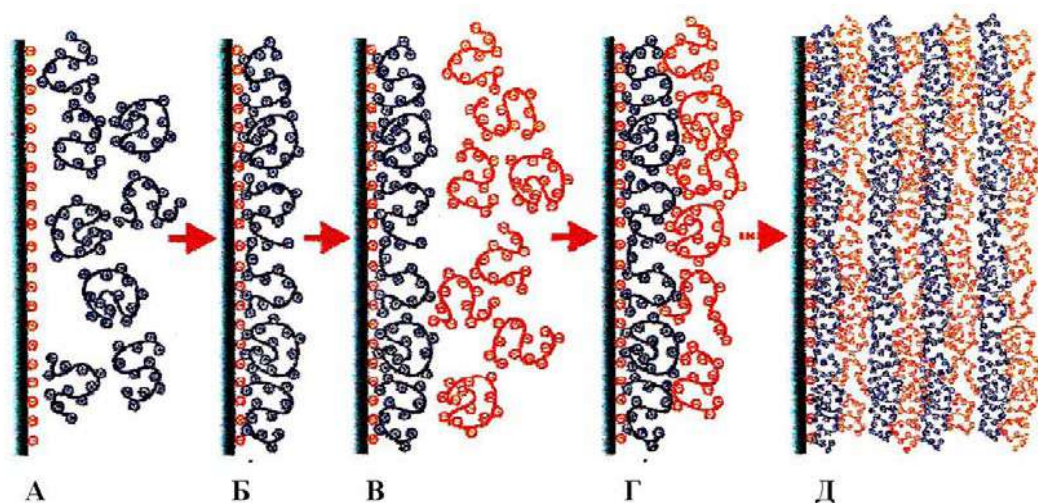
5.2.1. Суть метода полиионной самосборки

Метод полиионной сборки является новым и перспективным методом получения наноразмерных мультислойных пленок. Получение таких ансамблей различного рода молекул с применением метода последовательной адсорбции впервые предложил в 1966 году Илер, а далее применил Маллоук. Илер показал, что противоположно заряженные частицы диоксида кремния и алюминия могут быть электростатически самоорганизованы в мультислойные структуры при погружении подложки

в два коллоидных раствора указанных оксидов. В 1991 году Декер продемонстрировал возможность использования последовательной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов для формирования тонких пленок. Как показано выше, данный метод основан на кулоновском взаимодействии между противоположно заряженными группами двух полиионных молекул в растворе, заряды которых не компенсированы противоионами в растворе. За счет этого избыточного заряда и появляется возможность последовательного нанесения на твердую подложку слоев противоположно заряженных полиэлектролитов. Таким образом, метод полиионной сборки сводится к последовательной адсорбции на подложке полиионных молекул с зарядами разного знака из водного раствора. Однако образование электростатических связей между полиэлектролитами не является единственным типом взаимодействия. Существенную роль могут играть и другие виды связей: водородная, донорно-акцепторная связь и гидрофобное взаимодействие.

Адсорбция первого слоя полиионных молекул на подложку происходит более эффективно, если ее поверхность имеет заряд по знаку противоположный заряду полиионов. Для того, чтобы сообщить поверхности начальный заряд, на нее наносят слой полиионного соединения, удерживающегося на поверхности за счет некоего другого, некулоновского механизма, например, за счет гидрофобных взаимодействий. Так, на поверхность подложки можно адсорбировать полиэтиленмин, зарядив, таким образом, поверхность положительно, т.е. сообщив поверхности начальный заряд. Затем на адсорбированный слой наносят следующий слой, состоящий из противоположно заряженных полиионов. Многократное повторение стадий адсорбции и удаления (отмывки) несвязавшегося полиэлектролита приводит к формированию многослойных пленок различной толщины на поверхности подложки. Число стадий адсорбции может составлять несколько десятков, что приводит к формированию полиэлектролитных (ПЭ) пленок толщиной в пределах микрона. В такие пленки на этапе их формирования можно встраивать наночастицы неорганических материалов, благодаря чему можно получать слои, обладающие, например, магнитными свойствами.

Схема адсорбции поликатиона и полианиона на отрицательно заряженную плоскую подложку представлена на рис. 5.2.1.



- А – Отрицательно заряженная подложка в растворе поликатиона
Б – Адсорбция и удаление несвязавшегося поликатиона
В – Помещение в раствор полианиона
Г – Адсорбция и удаление несвязавшегося полианиона
Д – Сформированная многослойная ПЭ пленка на плоской подложке

Рис. 5.2.1. Схема последовательной адсорбции ПЭ на плоскую подложку

Универсальный характер метода полиионной сборки практически не ограничивает круг используемых компонентов. Для формирования полиэлектrolитных оболочек на поверхности коллоидных частиц в основном используют различные комбинации синтетических полиэлектrolитов. В качестве полианионов могут выступать не только сильные полиэлектrolиты, такие как полистиролсульфонат натрия (ПСС), поли(анилинпропансульфоновая) кислота, но также и слабые полиэлектrolиты, например, полиакриловая кислота. В качестве поликатионных компонент в основном используют полиамины с различным числом заместителей при атоме азота – полиаллиламина гидрохлорид (ПАА), полиэтиленимин (ПЭИ), поли(диаллилдиамин)аммония хлорид (ПДАДМА, (PDADMAC, англ.)) и т.д.

Для формирования микрокапсул наряду с синтетическими используются и природные полиэлектrolиты. В качестве последних применяются хитозан и хитозансульфат, протамин и декстран сульфат, ДНК, а также белки. Различные природные и синтетические поли- и олигосахариды, имеющие в своей структуре функциональные группы, способные к ионизации в водном растворе, такие как амино-, карбокси-, сульфо-группы, также могут быть использованы в технологии полиионной самосборки. Сформированы биосовместимые полиэлектrolитные капсулы на основе карбоксиметилцеллюлозы, хитозана, хитозан сульфата, протамина, декстран сульфата и гепарина.

Основным требованием для использования двух противоположно заряженных ПЭ является возможность данных ПЭ образовывать нерастворимый комплекс в условиях формирования пленки.

Следует отметить, что не только полиэлектролиты способны формировать стабильные полислои, но, кроме того, существует широкий спектр заряженных нанообъектов различной природы (наночастицы металлов и их оксидов, металлосупрамолекулярные комплексы, наночастицы полупроводниковых материалов, углеродные нанотрубки и др.), которые можно встраивать в структуру полиэлектролитной оболочки капсул на этапе их формирования. Наличие таких включений в оболочке капсул придает им специфические свойства, которые в дальнейшем могут использоваться для управления их проницаемостью под воздействием различных внешних факторов, таких как инфракрасное, лазерное и микроволновое излучение, магнитное поле, ультразвук.

Так, встраивание в состав оболочек микрокапсул неорганических наночастиц магнетита (Fe_3O_4) обеспечивает возможность применения внешнего магнитного поля для управляемого транспорта микрокапсул в различных средах, в частности, в биологических тканях, т.е. делает данные системы перспективными для использования в медицине. Наночастицы магнетита также обладают рядом преимуществ с медицинской точки зрения: 1) их поверхность легко модифицируется соединениями, которые обеспечивают биосовместимость и селективную сорбцию наночастиц на пораженных клетках; 2) магнитные параметры частиц позволяют реализовать возможность локального увеличения их концентрации с помощью магнитного поля. На магнитоуправляемой локализации в зоне опухоли магнитных наночастиц с заданной температурой магнитного перехода (температурой Кюри) основан метод гипертермии, заключающийся в нагреве наночастиц (и ткани опухоли) с помощью переменного магнитного поля до строго заданной температуры ($\sim 45^\circ\text{C}$).

5.2.2. Технология создания планарных наноразмерных покрытий

Технически метод полиионной сборки выглядит следующим образом (рис. 5.2.2): подложку погружают в раствор полиэлектролита с зарядом, противоположным заряду подложки, на время, необходимое для адсорбции монослоя.

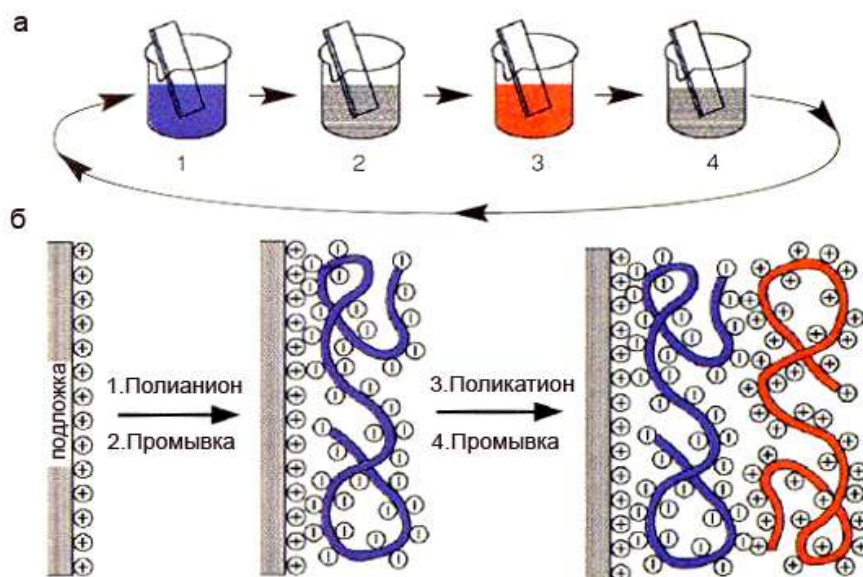


Рис. 5.2.2. Формирование полиионных слоев методом полиионной сборки:
(а) – схема адсорбции; (б) – структура покрытия [3]

Время адсорбции составляет от 5 до 20 минут. Далее подложку промывают, чтобы исключить избыток полиэлектrolита. Непрерывная промывка подложки в течение 1-2 минут (между шагами адсорбционного цикла) удаляет около 10% избыточно адсорбированного полиэлектrolита. Таким образом, промежуточная промывка определяет конечный уровень адсорбированного вещества. Следующий слой наносят в растворе противоположно заряженного полиэлектrolита. В результате формируется бислой из двух типов макромолекул, имеющих противоположные заряды. Последующие слои формируются аналогичным образом.

Благодаря простоте идеи метода полиионной самосборки, процесс нанесения наноразмерных покрытий может осуществляться вручную последовательным погружением подложки в сосуды с полиэлектrolитами разного знака заряда. Однако даже при такой простоте у данного метода существует ряд недостатков:

- большие затраты времени, вследствие того, что адсорбция одного слоя длится около 12–15 минут;
- невозможность получения резкой границы мультислойной пленки, а также мультислойной системы типа ступенька (лестница Куна);
- возможность ошибки, связанной с повторным погружением подложки в сосуд с полиэлектrolитом того же знака, как и последний слой.

Для устранения перечисленных недостатков была разработана автоматизированная установка «ПОЛИИОН-1М» для получения наноразмерных покрытий методом полиионной сборки, имеющая ряд значительных конкурентных преимуществ перед ближайшими аналогами установками KSVLM и KSVLMX2 производства финской фирмы KSV. Для обеспечения повторяемости в методе полиионной сборки нужно

учитывать ряд технологических параметров, таких, как концентрация растворов, кислотность среды, интенсификация процессов нанесения и промывки, и, возможно, температура.

В состав автоматизированной установки «ПОЛИИОН-1М» входит съемное устройство вертикального перемещения подложки (кран), держатель сосудов с рабочими растворами и водой для промывки (рис. 5.2.3, 5.2.4).

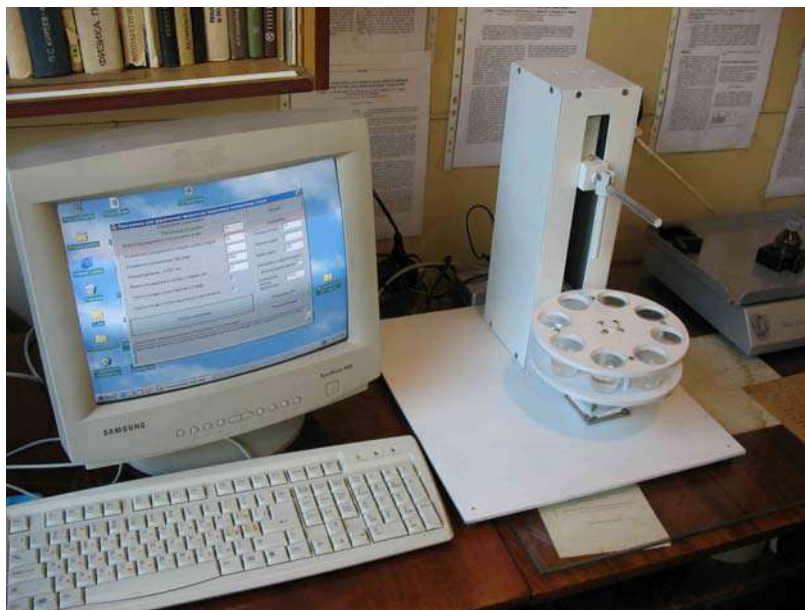


Рис. 5.2.3. Лабораторный образец автоматизированной установки «ПОЛИИОН-1М».

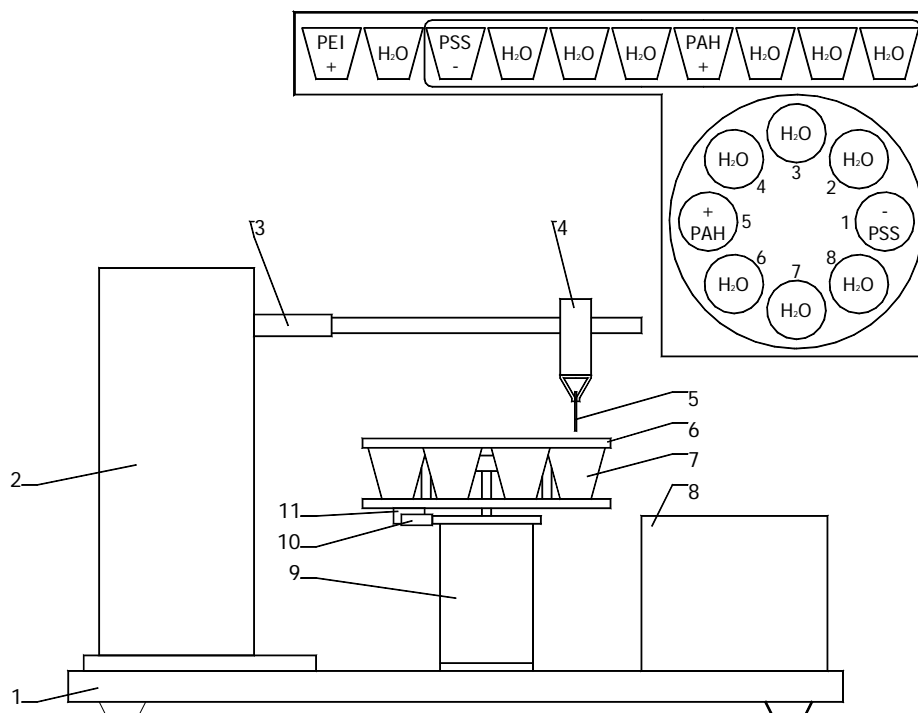


Рис. 5.2.4. Схема автоматизированной установки «ПОЛИИОН-1М»:

1 - основание; 2 - кран (устройство вертикального перемещения подложки); 3 - штанга крана; 4 - держатель подложки; 5 - подложка; 6 - барабан; 7 - сосуды с жидкостями; 8 - электронная схема управления; 9 - шаговый двигатель барабана; 10 - микропереключатель (датчик положения барабана); 11 – упор [2]

Держатель сосудов выполнен в виде барабана револьверного типа (рис. 5.2.4, врезка), в котором имеется восемь посадочных мест для сосудов с полиэлектролитами и водой для промывки. Данная конструктивная особенность позволяет осуществлять циклическую смену сосудов поворотом барабана, при этом подложку достаточно перемещать только вертикально. Установка сопряжена с компьютером и управляется с помощью программы для платформы Win32. За элементарный цикл нанесения в установке происходит нанесение на подложку одного полиионного бислоя (два слоя полиионных макромолекул с разноименными зарядами). Кран опускает подложку в стаканчик с раствором полиэлектролита одного знака до необходимого уровня. По истечении времени адсорбции кран поднимает подложку. Для промывки подложки в стаканчике с бидистиллированной водой, барабан поворачивается на угол 45 градусов, и кран опускает подложку. По истечении времени промывки подложка поднимается и далее подобным образом промывается водой, содержащейся в следующих двух стаканчиках. Во время промывки и/или во время адсорбции компьютерная программа управляет двигателем барабана, и он совершает возвратно-вращательные движения (интенсификация процессов нанесения и промывки).

Существует возможность получения полиэлектролитных пленок на подложке, которую впоследствии растворяют в органическом растворителе. Таким образом, формируются автономные пленки, которые в дальнейшем могут быть перенесены на твердую или пористую подложку.

Метод полиионной сборки универсален, так как позволяет получать пленки строго заданного состава, зависящего от выбора исходных компонентов, что открывает широкие возможности их практического применения. Полиэлектролитные пленки могут менять свои свойства при воздействии внешних факторов. Учитывая эту особенность, они могут использоваться как чувствительные сенсоры, реагирующие на изменение внешних условий – температуры, pH, электрического поля и т.д. Включение биополимеров в многослойные пленки дает возможность использовать их в биотехнологии. ПЭ пленки из биосовместимых компонентов, в том числе природных полисахаридов, могут быть использованы в медицине для получения модифицированных имплантатов с целью придания им необходимых свойств. Одним из важных свойств таких пленок является их селективная проницаемость для различного рода частиц, что обусловлено толщиной пленок, их структурой и химическим составом. Многослойные пленки эффективны при разделении газов и жидкостей, могут быть использованы для селективного разделения высоко- и низкомолекулярных соединений, поскольку они обладают различной проницаемостью для этих веществ. Покрытия, полученные по методу полиионной сборки, могут эффективно использоваться в химических и оптических сенсорах.

5.2.3. Структура и свойства многослойных ПЭ пленок

В зависимости от метода последующего изучения многослойных полиэлектролитных пленок или направления их последующего использования для их формирования выбирают различные матрицы. Так, для изучения ПЭ пленок, сформированных на стеклянных, кварцевых и кремниевых подложках, применяют методы спектрофотометрии, рентгеновского анализа, эллипсометрии, нейтронного рассеяния. Микропластинки из золота, используемые в микрогравиметрии, могут быть покрыты многослойными пленками, что позволяет измерять массу ПЭ, адсорбированного на каждой стадии нанесения.

Основным вопросом, возникающим при формировании многослойных ПЭ ансамблей, является возможность дискриминации этих пленок как обособленных слоев. Данные рентгеноструктурного анализа и нейтронного рассеяния для такого рода ПЭ ансамблей показали отсутствие четкой слоистой структуры, детектируемой, например, в случае чередующейся адсорбции неорганических наночастиц. В то же время для множества ПЭ пар наблюдается изменение знака потенциала поверхности при последовательной адсорбции противоположно заряженных ПЭ, что свидетельствует о перезарядке поверхности, т.е. наличии на поверхности образующейся пленки из макромолекул ПЭ одноименного заряда.

Гибкие макромолекулы ПЭ способны при взаимодействии образовывать не только поверхностные контакты, но и контакты, приводящие к взаимопроникновению отдельных сегментов макромолекул друг в друга. Данное взаимопроникновение зависит от свойств полиэлектролита, таких как жесткость цепи, знак и плотность заряда, конформации макромолекулы полиэлектролита и т.д. Такой механизм адсорбции показан на рис. 5.2.5.

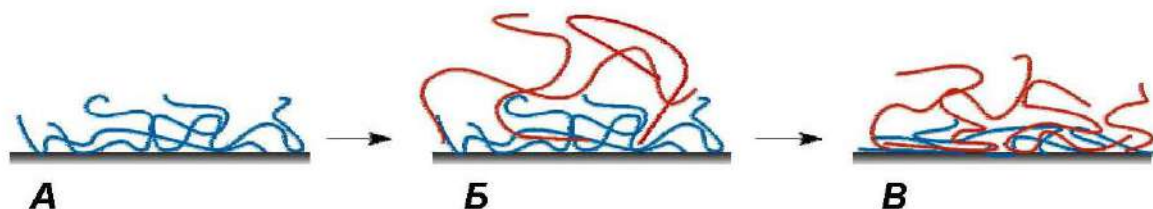


Рис. 5.2.5. Схема взаимодействия ПЭ при последовательной адсорбции на планарную подложку [4]

В соответствии с данной схемой, после адсорбции первого слоя полиэлектролита (А) часть зарядов макромолекул остается некомпенсированной и обуславливает поверхностный заряд. Благодаря этому заряду при последующем нанесении противоположно заряженного ПЭ его макромолекулы взаимодействуют с уже адсорбированными макромолекулами и проникают между цепями первого ПЭ (Б). На следующей стадии происходит кооперативное взаимодействие между полиэлектролитами и уплотнение структуры образующегося полиэлектролитного комплекса (В). В результате на поверхности ПЭ

многослойных пленок присутствуют группы молекул ПЭ одного знака, однако четко выраженных ПЭ слоев нет.

При формировании ПЭ слоев необходимо учитывать свойства используемых полиэлектролитов (концентрация, молекулярная масса, плотность заряда, жесткость ПЭ цепи, конформация макромолекул и т.д.), а также условия внешней среды (рН, ионная сила раствора, температура, тип и свойства растворителя). Изменяя в целом условия адсорбции, можно получать полиэлектролитные слои различной толщины, структуры и морфологии. Неправильный выбор этих условий может приводить к десорбции полиэлектролита и распаду ПЭ слоев.

Известно, что в случае слабого полиэлектролита адсорбция зависит от степени ионизации, которая является функцией показателя рН. Высокая концентрация NaCl также сказывается на морфологии слоя, в этом случае полиэлектролит адсорбируется в шаровидной форме, что увеличивает неровности пленки.

Для пары ПСС/ПАА показано, что при концентрации полиэлектролита в диапазоне 0.1-5 мг/мл толщина слоев одинаковая. Снижение концентрации полиэлектролита до 0.01 мг/мл уменьшает толщину адсорбируемого слоя. Увеличение концентрации используемых компонентов до 20-30 мг/мл способствует нелинейному (экспоненциальному) росту толщины слоев, особенно, если промежуточная промывка осуществляется недостаточно долго.

На процесс адсорбции при высоких концентрациях соли сильное влияние оказывает ионная сила раствора. Ионная сила (μ) используется для характеристики электрического поля раствора электролитов и рассчитывается по формуле

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2, \quad (5.1)$$

где Z_i – заряд ионов данного вида i , m – их молярность в растворе. При увеличении ионной силы отталкивание между соседними адсорбированными сегментами уменьшается, и молекулы полиэлектролитов ведут себя как незаряженные полимеры. Это соответствует большому количеству связывающихся сегментов, что приводит к формированию толстого ПЭ слоя. При этом толщина формирующегося слоя пропорциональна корню квадратному от величины ионной силы раствора.

Существует так называемая «зонная модель» мультислойной полиэлектролитной пленки, согласно которой пленка может быть разделена на три области (рис. 5.2.6):

- зона I – зона прекурсор, это ближайшая к подложке область пленки, свойства которой существенно зависят от свойств поверхности подложки;

- зона II – центральная зона, для которой характерен линейный рост толщины пленки от числа стадий адсорбции, сопровождающийся компенсацией зарядов;
- зона III – поверхностная зона, свойства которой определяются взаимодействием последних полиэлектролитных слоев с раствором и отличаются от локальных свойств зоны II благодаря наличию избыточного нескомпенсированного заряда последнего адсорбированного слоя. Данная зона может быть рассмотрена также как глубина диффузии полиионов (глубина проникновения заряда).

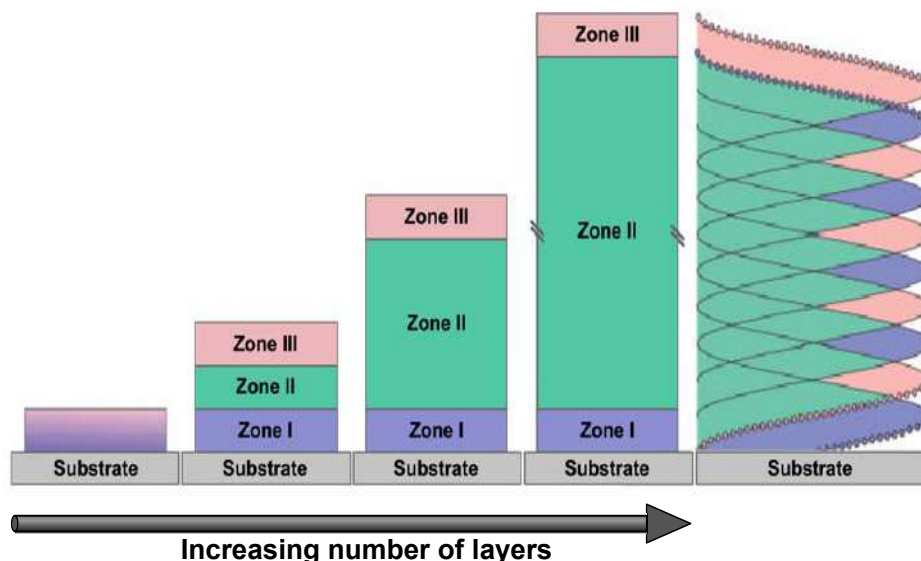


Рис. 5.2.6. Зонная модель роста полиэлектролитной пленки и концентрационный профиль мультислоя, состоящего из 10 адсорбированных слоев [5]. Стрелка указывает направление увеличения числа ПЭ слоев в пленке в результате адсорбции, т.е. направление, в котором происходит рост пленки. Серым цветом изображена подложка, на которой производится адсорбция. В структуре сформированной пленки выделены три зоны: зона прекурсор (Zone I), центральная (Zone II) и поверхностная (Zone III) зоны

На начальном этапе формирования пленки в ней присутствуют только зоны I и III (рис. 5.2.6). По мере увеличения числа наносимых полиэлектролитных слоев происходит увеличение толщины данных зон до достижения некоторого конечного максимального значения, после чего начинается рост центральной зоны (зоны II). Толщина I и III зон зависит в основном от пары используемых полиэлектролитов, а также от условий проведения адсорбции.

Начальные стадии адсорбции чаще всего сопровождаются нелинейным (экспоненциальным) ростом толщины пленки, что в основном определяется влиянием подложки (зона I) [42]. Однако после нанесения нескольких слоев количество адсорбированного полиэлектролита, а также структура и состав ПЭ пленки становятся постоянными. Так, при формировании первых слоев адсорбируется небольшое количество полиионов, что связано с островковым типом адсорбции первых

полиионных слоев на слабо заряженную твердую подложку. При последующих адсорбционных циклах эти островки расширяются и покрывают всю поверхность подложки, после чего зона I перестает влиять на рост пленки при дальнейшем увеличении числа слоев. Поэтому адсорбцию целесообразно проводить на подложки с предварительно нанесенными несколькими слоями хорошо изученных полиэлектролитов, например, ПСС и ПАА.

Фаза экспоненциального роста толщины пленки сопровождается увеличением толщины зоны III и, соответственно, увеличением глубины проникновения полиионов в результате диффузии (первая стадия формирования пленки на рис. 5.2.6). Это, в свою очередь, сопровождается осаждением большего количества полимера на каждом последующем шаге адсорбции. После того, как толщина пленки (толщина зон I и III) достигает критического значения, диффундирующий полиэлектролит перестает проникать на всю глубину пленки, в результате начинается формирование зоны II (вторая стадия на рис. 5.2.6). Так как глубина проникновения (зона III) остается постоянной, при каждом последующем адсорбционном цикле адсорбируется равное количество полиэлектролита, что изменяет режим роста пленки от экспоненциального к линейному.

Для пары полиэлектролитов ПАА и ПСС при малой ионной силе и низкой температуре формирование зоны III заканчивается после нанесения одного или двух полиэлектролитных слоев, что сразу способствует линейному росту толщины пленки уже на начальных стадиях адсорбции. При использовании других комбинаций полиэлектролитов полиионы могут диффундировать на большую глубину пленки, в результате переход экспоненциального режима роста толщины пленки в линейный наблюдается только после нанесения 25 и более слоев.

5.2.4. Применение пьезокварцевого микровзвешивания для исследования формирования планарных покрытий

Одним из способов исследования адсорбции вещества является наблюдение за изменением массы получающейся пленки или адсорбционного слоя. Именно этот способ и лежит в основе метода пьезокварцевого микровзвешивания, позволяющего определять изменение массы тонкого слоя или нанокompозитной структуры, а также поверхностную плотность слоя и из этого оценивать количество адсорбированных молекул, т.е. проследить сам процесс сорбции на подложку. Указанный метод базируется на использовании пьезорезонансных сенсоров.

Пьезорезонансные сенсоры – это измерительные преобразователи, в которых чувствительным элементом является пьезокварцевый резонатор, либо другой пьезопреобразователь, характеризующийся резонансными электромеханическими свойствами. В настоящее время число

разновидностей пьезорезонансных датчиков и сенсоров значительно возросло, и данная технология продолжает активно развиваться.

Пьезорезонатор как колебательную систему можно представить в виде структуры, состоящей из четырех основных элементов: колебательного элемента – пластины кварца диаметром 5-16 мм круглой, квадратной или прямоугольной формы, на обе грани которой в центре нанесены электроды возбуждения (материал – Au, Ag, Ni, Al) и элементов крепления кварцевой пластины (рис 5.2.7).

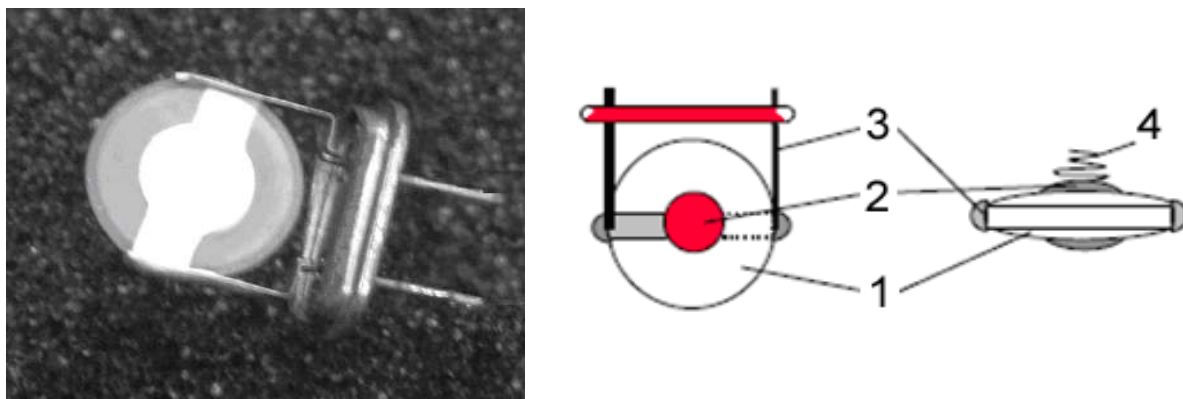


Рис. 5.2.7. Структура пьезокварцевого резонатора:

1 - пьезоэлемент (кристалл кварца); 2 - электроды возбуждения с пленочным покрытием или без него; 3 - элементы крепления пьезоэлемента, являющиеся электрическими контактами; 4 - волны, распространяющиеся в окружающей среде (в том числе пленочном покрытии)

Кристалл кварца с электродами представляет собой резонатор, задающий частоту электрических колебаний в электрической схеме. При отсутствии внешнего напряжения колебания в кварце отсутствуют. Начальная деформация кристалла, вызываемая случайными флуктуациями воздуха, приводит к возникновению электрического поля между электродами, направленного так, что за счет пьезоэффекта оно препятствует этой деформации. В механической системе возникает квазиупругая сила, возвращающая систему в состояние равновесия. В таких системах возникают автоколебания на собственной частоте, которая зависит от геометрических, упругих и инертных свойств кристалла.

Воздействия на пьезоэлемент (например, давление или электрическое напряжение) модулируют характеристические параметры пьезорезонатора. В результате этого изменяются амплитудно-частотные характеристики пьезорезонатора, абсолютное и относительное изменение которых является выходным и, одновременно, аналитическим сигналом пьезорезонатора, соответственно. Пьезокварцевые резонаторы работают по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов.

Явление пьезоэффекта в кварце характерно для определенных направлений в кристалле относительно некоторых кристаллографических осей. Таких направлений (или срезов) в кристалле несколько, они отличаются друг от друга углом среза и, соответственно, способностью реагировать на изменение температуры (АТ-, SC-, Y-, АК-, ВТ-, NL-, LC-срезы). При применении пьезорезонансных сенсоров для определения изменения массы, как правило, используют кварцевые резонаторы АТ-среза. Это обусловлено тем, что АТ-срез (срез под углом $(-35.15 \pm 1)^\circ$) кварца характеризуется малой зависимостью колебательных свойств от температуры (температурный коэффициент составляет $10^{-6}/^\circ\text{C}$) и может эксплуатироваться в интервале температур от -25 до $+60^\circ\text{C}$, что делает его пригодным для решения широкого круга аналитических задач.

Принцип работы и эквивалентная схема резонансного сенсора, функционирующего в качестве микровесов

Электрические параметры кварцевого резонатора хорошо описываются следующей схемой замещения (рис. 5.2.8). Кварцевая пластина представляет собой эластичный осциллятор с индуктивностью L , последовательной емкостью C , которые являются мерой массы осциллятора, эквивалентным омическим сопротивлением R , характеризующим затухание механических колебаний, параллельной емкостью C_0 на электродах осциллятора. Последовательная F_s и параллельная F_p резонансные частоты пьезорезонатора связаны с параметрами кварцевой пластины следующими соотношениями:

$$F_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{L \cdot C} \right)^{1/2}, \quad F_p = F_s \cdot \left(1 + \frac{C}{C_0} \right) \quad (5.2)$$

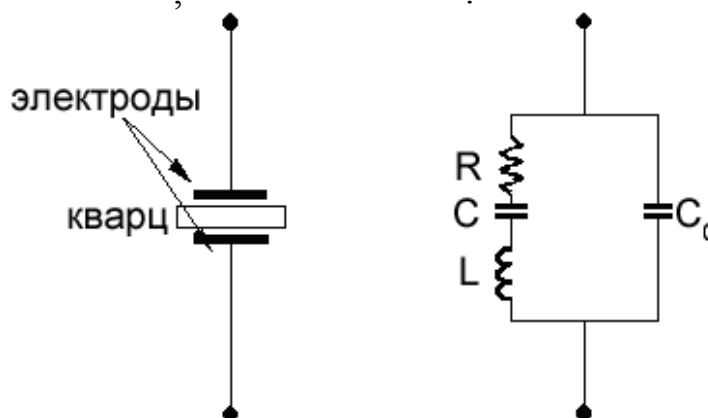


Рис. 5.2.8. Электрическая эквивалентная схема пьезорезонатора

Кварц характеризуется малым внутренним трением и малыми энергетическими потерями (минимальный механический импеданс), что приводит к большому коэффициенту добротности Q :

$$Q = \frac{1}{2\pi \cdot F_s \cdot C \cdot R} \quad (5.3)$$

Теоретическое обоснование использования кристаллов кварца в качестве микровесов или детекторов впервые предложил Рэлей. Он установил, что малые изменения в силе инерции механических колебательных систем воздействуют на резонансную частоту системы в целом. В 1957 г. Зауэрбрей применил пьезорезонаторы для измерения толщины тонких металлических пленок и доказал, что изменение резонансной частоты кристалла пропорционально массе покрытия в пределах $\pm 2\%$. Кроме того, им была установлена взаимосвязь выходного сигнала пьезорезонатора (резонансная частота колебаний F_k , Гц) и интенсивности нагрузки, подаваемой на него (для частотных пьезорезонансных датчиков – массы вещества на электродах резонатора).

Основы теории Зауэрбрея

Принципы физической модели Зауэрбрея иллюстрирует схема, представленная на рис. 5.2.9. Сама модель описывает зависимость между аналитическим сигналом резонатора и массой тонких металлических пленок, покрывающих поверхность кристалла (к таким можно отнести и электроды). Главное допущение теории заключается в том, что толщина наносимого металлического покрытия мала по сравнению с толщиной кварцевой пластины и длиной сдвиговых волн, генерируемых кварцем и распространяющихся в покрытии.

Максимальное влияние на уменьшение резонансной частоты кварца оказывают масса и механические параметры наносимого материала:

$$\frac{dF_k}{F_k} = - \frac{dM}{M_k} \quad (5.4)$$

The diagram consists of three vertically stacked rectangular blocks representing a quartz crystal.

Block (a) is labeled 'а)' on the left. Inside the rectangle is a wavy line on the left side and the label M_k in the center. To the right of the rectangle, a vertical double-headed arrow indicates a thickness t_k .

Block (b) is labeled 'б)' on the left. It shows the same rectangle as in (a), but with an additional thin layer on top. A downward arrow labeled dM_k points to this layer. To the right, a vertical double-headed arrow for the total thickness is labeled t_k , and a smaller upward arrow for the increment is labeled dt_k .

Block (c) is labeled 'в)' on the left. It shows the rectangle with a thicker grey-shaded layer on top. A downward arrow labeled M_f points to this layer. To the right, a vertical double-headed arrow for the total thickness is labeled t_k , and a smaller upward arrow for the increment is labeled t_f .

Рис. 5.2.9. Модель пьезокварцевого микровзвешивания: а) M_k – эквивалентная масса кристалла кварца; t_k – толщина кварца; б) dM_k – приращение массы кристалла кварца за счет напыления электродов и нанесения покрытия (пленки); dt_k – приращение толщины кварца вследствие напыления электродов и нанесения покрытия (пленки); в) M_f – масса покрытия (пленки).

Практика показала, что пленочное покрытие целесообразно наносить не на весь кристалл кварца, а ограничиваться областью, занимаемой металлическими электродами. Это связано с тем, что наибольшая реакция кварца на деформацию определенной силы находится в центре кварцевой пластины, а минимальная – в его периферийных частях.

Для удобства оценки эффективности функционирования сенсора введем критерий m_f , учитывающий плотность нанесения пленки сорбента с массой M_f , а плотность самого кварцевого кристалла массой M_k , на электроды которого наносится пленка, обозначим через m_k и получим:

$$m_f = \frac{M_f}{A_f}; \quad m_k = \frac{M_k}{A_k}, \quad (5.5)$$

где A_f и A_k – площади поверхности пленки и кристалла (точнее электродов), соответственно, см^2 .

Уменьшение частоты колебаний кварцевой пластины, вызываемое нанесением пленки, связано с соотношением плотностей пленки и электродов:

$$\frac{F_c - F_k}{F_k} = -\frac{M_f}{M_k} = -\frac{m_f \cdot A_f}{m_k \cdot A_k} \approx -\frac{m_f}{m_k}. \quad (5.6)$$

В идеальном случае отношение $\frac{A_f}{A_k} \rightarrow 1$, что соответствует нанесению пленки сорбента только в область металлических электродов. Обозначим коэффициент равномерности плотности кварцевой пластины, на которой расположены электроды, через ρ_k и получим следующее выражение:

$$m_k = t_k \cdot \rho_k. \quad (5.7)$$

Плотность пленки m_k вводим в (5.6):

$$t_k = \frac{V_k}{2 \cdot F_k} = \frac{m_k}{\rho_k} \Rightarrow m_k = \frac{V_k \cdot \rho_k}{2 \cdot F_k}; \quad \frac{F_c - F_k}{F_k} = -\frac{2 \cdot F_k}{V_k \cdot \rho_k} \cdot m_f$$

или

$$F_c - F_k = -\frac{2 \cdot F_k^2}{V_k \cdot \rho_k} \cdot m_f, \quad (5.8)$$

где V_k – объемная характеристика кристалла кварца.

Обозначим разность частот $F_c - F_k$ через ΔF , выражение $\frac{2 \cdot F_k^2}{V_k \cdot \rho_k}$ – через коэффициент пропорциональности K_f , учитывающий только собственные характеристики кварцевой пластины, тогда:

$$\Delta F = -K_f \cdot m_f. \quad (5.9)$$

Константа K_f называется градуировочной константой пьезорезонансного сенсора. Учитывая, что при температуре 298К: $\rho_k = 2648 \text{ кг/м}^3$, $V_k = 3340 \text{ м}^3/\text{Гц}$, тогда константа $K_f = 2.26 \cdot 10^{-6}$ (или $2.3 \cdot 10^{-6}$; $2.27 \cdot 10^{-6}$).

Однако уравнение (5.9) неудобно использовать на практике и для получения упрощенного вида уравнения Зауэрбрея необходимо еще одно допущение. Абсолютную массу пленки M_f представим в виде:

$$m_f = \frac{M_f}{A_f}.$$

При этом в идеальном приближении площадь пленки A_f приравнивается к площади электродов A , на которые пленка модификатора наносится. Тогда уравнение (5.9) трансформируется в известное уравнение Зауэрбрея:

$$\Delta F = -2.3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{F_k^2 \cdot M_f}{A}. \quad (5.10)$$

Концепция функционирования пьезорезонансного сенсора, развитая Зауэрбреем, зачастую является основной теоретической базой для управления уровнем чувствительности пьезорезонансного сенсора.

5.3. Формирование полиэлектролитных микрокапсул

Создание микро- и наноразмерных оболочек (капсул), позволяющих реализовать капсуляцию различных материалов внутри их объема, представляет интерес с научной, технологической и медицинской точек зрения. Уникальные, легко изменяемые и управляемые свойства полиэлектролитных капсул, полученных путем последовательной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхность коллоидных частиц с последующим растворением последних, обуславливают перспективы их широкого применения в различных областях. Такие микроконтейнеры могут применяться в качестве систем адресной доставки лекарственных веществ, микросенсоров, антикоррозионных покрытий и т.д.

Наиболее важным свойством полиэлектролитных микрокапсул, определяющим их применение, является проницаемость их оболочек, которая зависит от многих факторов – ее состава, толщины, заряда диффундирующих соединений, условий микроокружения, а также от используемого материала ядра. Управлять проницаемостью нефункционализированных полиэлектролитных оболочек можно с помощью изменения различных физико-химических параметров среды, таких как величина pH, полярность растворителя, ионная сила, температура. Введение в состав оболочки микрокапсул различных включений, например, наночастиц металлов и их оксидов, углеродных нанотрубок и т.п., позволяет эффективно управлять их свойствами и делает капсулы чувствительными к различным внешним воздействиям, таким как лазерное и микроволновое излучение, магнитное поле, ультразвук.

5.3.1. Технология создания микрокапсул

Процесс синтеза полиионных микрокапсул по сути не отличается от процесса формирования планарных полиионных покрытий, однако вместо плоской подложки в этом случае используют микроскопические частицы (ядра), обычно имеющие сферическую форму. Для нанесения полиионных слоев применяется суспензия ядер в водном растворе полиэлектролита. Равномерность толщины покрытия, составляющего оболочку капсулы, обеспечивается непрерывным встряхиванием сосуда, содержащего суспензию и полиэлектролит, что предотвращает осаждение ядер на дно и стенки сосуда. После адсорбции слоя полиионных молекул поверхность коллоидных частиц промывают водой для удаления несвязавшихся молекул полиэлектролита. Разделение суспензии ядер на фракции обычно производят центрифугированием взвеси с последующим отбором отделившейся жидкости. После нанесения каждого слоя достаточно трех операций промывки, после чего можно адсорбировать следующий слой полиионных макромолекул противоположного знака заряда. Многократное повторение процедур нанесения полиэлектролитов приводит к формированию многослойной пленки на поверхности коллоидной частицы (рис. 5.3.1).

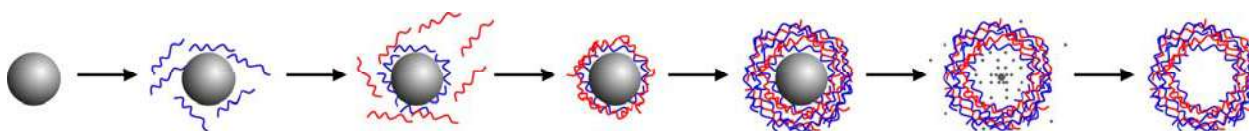


Рис. 5.3.1. Получение полиэлектролитных мультислойных микрокапсул [5]

В оболочки капсул на этапе синтеза можно встраивать отдельные молекулы или наночастицы неорганических веществ (например, серебра, золота или оксида железа), что позволяет изменить эластичность стенок, а также придать им специфические свойства, например, магнитные или люминесцентные. После нанесения необходимого числа слоев производится окончательная промывка суспензии капсулированных ядер. При необходимости удаления ядер суспензию фракционируют, воду удаляют, а вместо нее добавляют растворитель. После растворения ядер полученную суспензию полых микрокапсул несколько раз промывают растворителем, а затем снова водой.

Размер синтезированных капсул определяется исходным размером коллоидных матриц, используемых в качестве ядер, и может лежать в интервале от нескольких десятков нанометров до десятков микрометров.

Альтернативным способом отделения несвязавшегося полиэлектролита от ядер в процессе получения микрокапсул является применение метода фильтрации. Оба способа имеют как свои преимущества, так и ряд недостатков. При многократном промывании и центрифугировании частиц основным минусом являются большая вероятность агрегации частиц вследствие осаждения, а также неизбежные

потери в процессе отделения супернатанта и адсорбции частиц на стенках используемой емкости. Метод фильтрации более протяженный по времени, однако может быть автоматизирован. При этом объем суспензии микрочастиц в процессе адсорбции может быть постоянным. При работе с частицами субмикронного размера недостатком фильтрации является необходимость использования фильтров с порами малого размера, которые могут засоряться микрочастицами, а также молекулами ПЭ вследствие их адсорбции.

При последовательном нанесении полиэлектrolитов на коллоидные частицы могут быть использованы два подхода. В первом случае берут избыточные концентрации полиэлектrolитов, и после адсорбции несвязавшиеся молекулы ПЭ удаляют. Во втором случае полиэлектrolиты добавляют в концентрации, достаточной для насыщения слоя мембраны микрокапсулы. Для определения этой концентрации рассчитывается зависимость интенсивности флуоресценции ПАА, меченого ФИТЦ (флуоресцеинизотиоцианат), в супернатанте от общей концентрации добавленного ПАА-ФИТЦ (рис. 5.3.2, А) и, таким образом, определяется количество ПАА, достаточное для образования полимерного слоя на поверхности коллоидной частицы (ПАА_{\min}). Кроме того, минимальную концентрацию полиэлектrolита можно определить, исходя из зависимости потенциала поверхности частиц от концентрации добавленного полиэлектrolита (рис. 5.3.2, Б). Выход на плато величины потенциала свидетельствует об адсорбции максимально возможного количества ПЭ. Однако более популярным является использование избыточных концентраций ПЭ, так как в этом случае не нужно определять точное количество ПЭ при адсорбции каждого слоя.

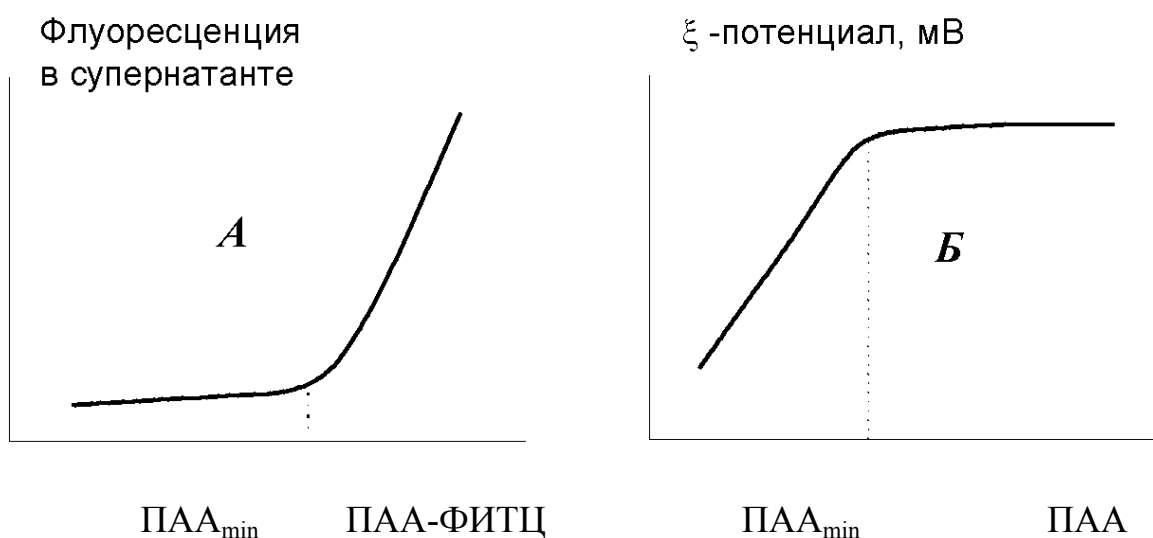


Рис. 5.3.2. Зависимость флуоресценции супернатанта (А) и потенциала поверхности микрочастиц (Б) от концентрации ПАА [6]

Индикатором адсорбции ПЭ при формировании оболочки капсул служит смена знака заряда поверхности микрочастиц, т.е. электрокинетического потенциала поверхности или ζ -потенциала, при нанесении каждого последующего слоя противоположно заряженного полиэлектролита (рис. 5.3.3).

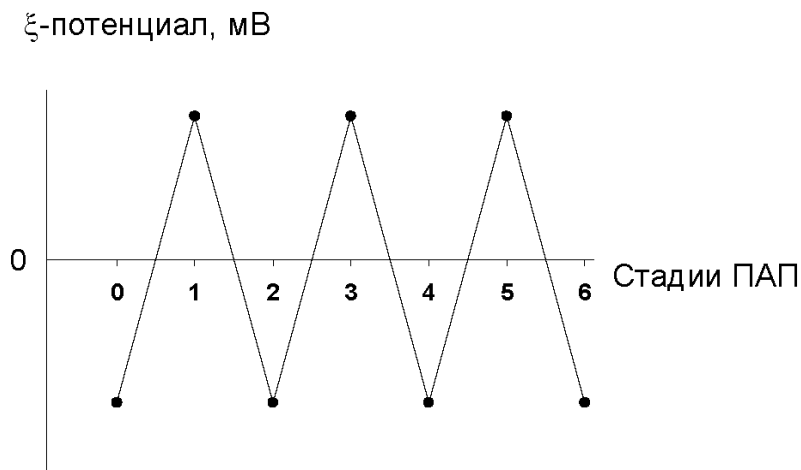


Рис. 5.3.3. Схематическое представление изменения ζ -потенциала в результате последовательной адсорбции полиэлектролитов (ПАП) PSS и PAA на поверхности полистирольных микрочастиц [6].

5.3.2. Микрочастицы, используемые в качестве ядер для формирования капсул

В качестве растворимых микрочастиц для получения микрокапсул используют разнообразные коллоидные частицы органической и неорганической природы. Сюда входят частицы на основе меламинаформальдегидных смол и полистирольного латекса, кристаллов органических красителей, а также частицы на основе неорганических соединений, таких как карбонаты металлов, диоксида кремния, белковые агрегаты, клеточные структуры. Основное требование, предъявляемое к материалу ядер – простота растворения и выведения из объема капсулы. Некоторые вещества, используемые для создания ядер, перечислены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Некоторые материалы, применяемые в качестве ядер

Соединение	Растворитель	Особенности
Меламинформальдегидная смола (МФ)	HCl, pH < 1,6	Растворитель – сильная кислота
Полистирол (ПС)	Диметилформамид (ДМФА), Тетрагидрофуран	Растворитель токсичен, есть опасность растворения оболочек. Ядра имеют наиболее правильную сферическую форму
Карбонат кальция (CaCO ₃)	HCl, ЭДТА	Время растворения ядер зависит от параметров оболочки
Диоксид кремния (SiO ₂)	HF	Растворитель – сильная кислота. Возможно растворение оболочек капсул.

Клетки, в основном эритроциты, являются неподходящей матрицей для формирования микрокапсул, так как агент, используемый для удаления клеток (NaOCl), является сильным окислителем и может разрушать ПЭ оболочку.

Для образования капсул необходимо выполнение двух основных условий. Во-первых, удаление коллоидного ядра, не должно приводить к растворению образовавшейся оболочки. Во-вторых, продукты разрушения коллоидного ядра должны свободно проникать через оболочку. Так, частицы МФ смолы и частицы на основе неорганических соединений, таких как карбонаты металлов, могут быть растворены при изменении pH среды (в кислой области); органические матрицы – в органических растворителях, а SiO₂-микрочастицы в HF (таблица 5.1). Микрокапсулы из композитных органо-неорганических материалов можно получить удалением коллоидного ядра при высокой температуре, облучении светом и т.д., но такое воздействие может разрушить структуру оболочек капсул.

Альтернативным видом матриц микронного размера, применяемых для получения микрокапсул, являются карбонатные микрочастицы: CdCO₃, MnCO₃ и CaCO₃ (рис. 5.3.4).

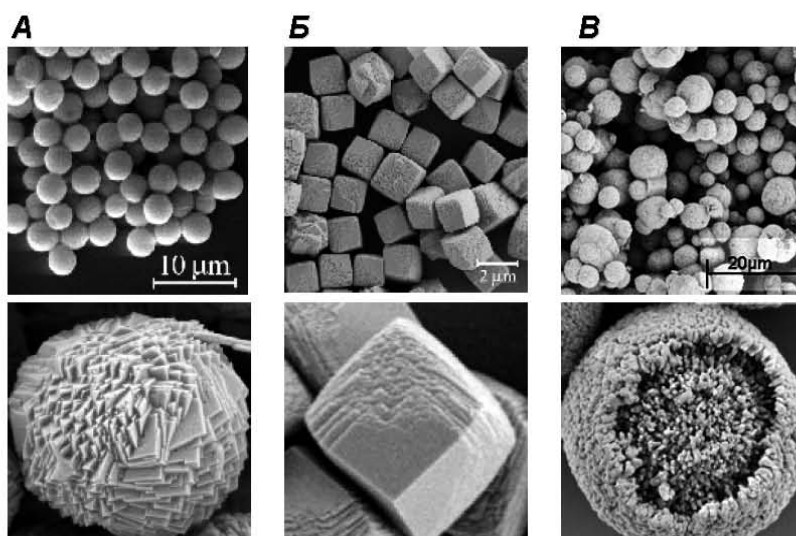


Рис. 5.3.4. Изображения карбонатных микрочастиц MnCO₃ (А), CdCO₃ (Б) и CaCO₃ (В), полученные с помощью SEM [7]

Растворение таких частиц происходит в кислой среде. Для более эффективного удаления катионов металлов в качестве растворителя выбирают EDTA (ЭДТА, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Карбонатные микрочастицы получают смешиванием двух солей – соли соответствующего металла и растворимых карбонатов или гидрокарбонатов. Интересной особенностью является форма и структура карбонатных микрочастиц. CdCO₃-частицы представляют собой кристаллы кубической формы (рис. 5.3.4, Б), тогда как MnCO₃- и CaCO₃-частицы имеют сферическую форму (рис. 5.3.4, А, В), но различную морфологию поверхности. MnCO₃-частицы обладают развитой ступенеобразной поверхностью, тогда как CaCO₃-частицы имеют специфическую шероховатую поверхность из-за пористой структуры. Вместе с тем для

CaCO_3 -частиц характерна высокая степень полидисперсности (распределение частиц по размерам составляет от 3 до 18 микрон).

Получение сферических микрочастиц карбоната кальция. Кристаллизация карбоната кальция.

Карбонат кальция имеет три полиморфные модификации: кальцит, арагонит и ватерит, имеющие гексагональную, орторомбическую и ромбоэдрическую кристаллические структуры, соответственно. Кристаллы CaCO_3 имеют типичную форму: кальцит – кубические кристаллы, арагонит – игольчатые структуры, ватерит – сферы. Термодинамическая стабильность данных форм уменьшается в ряду от кальцита к ватериту. Большое влияние на процесс кристаллизации карбоната кальция оказывают условия внешней среды (pH, температура, ионная сила раствора). В результате так называемого «механизма растворения» образовавшиеся кристаллы ватерита могут растворяться с переходом в кристаллы кальцита в силу большей термодинамической стабильности последнего. Таким образом, в водной среде через некоторое время ватерит полностью переходит в кальцит.

При непосредственном сливании эквимольных растворов хлорида кальция CaCl_2 и карбоната натрия Na_2CO_3 при перемешивании происходит кристаллизация карбоната кальция. На первой стадии образуются наночастицы аморфного карбоната кальция. Далее из агрегатов этих наночастиц в местах образования центров роста начинается формирование микрочастиц карбоната кальция. Доставка ионов для их роста осуществляется за счет растворения первичных наночастиц (Оствальдовское созревание, см. раздел 2.4).

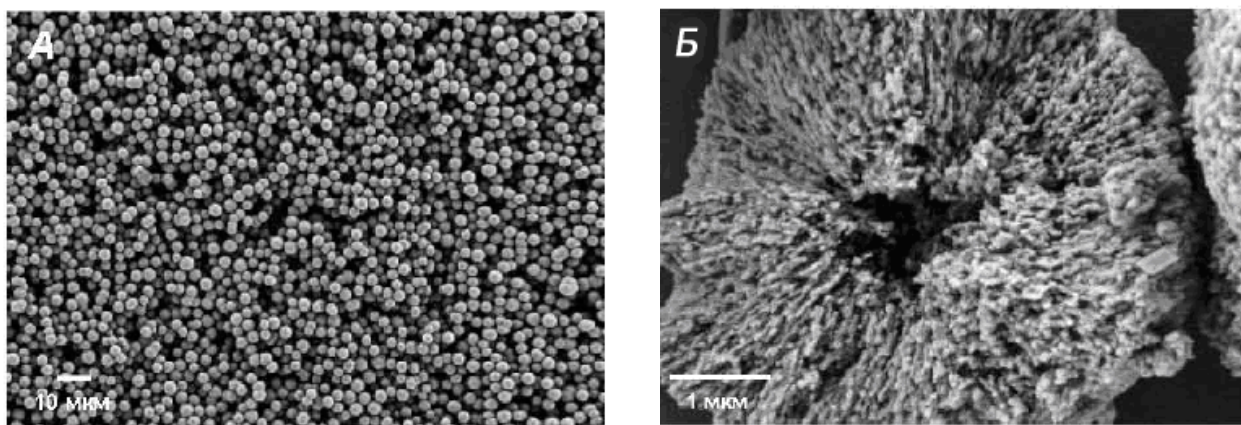


Рис. 5.3.5. Фотографии полученных сферических микрочастиц карбоната кальция [8]

Образующиеся в результате микрочастицы имеют сферическую форму и размер порядка нескольких микрон. Микрофотографии таких частиц, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 5.3.5. Видно, что полученные микрочастицы имеют

пористую структуру, формирование которой обусловлено специфическим процессом роста частиц.

Диаметр полученных частиц зависит от концентрации исходных солей, скорости и времени перемешивания (см. раздел 2.4). Варьируя эти параметры можно получить сферические микрочастицы CaCO_3 , имеющие узкое распределение по размерам и диаметр в диапазоне от 3 до 12 микрон. Так, чем быстрее оба раствора будут гомогенно распределены в рабочем объеме, тем больше образуется центров нуклеации (роста) первичных аморфных образований, с которых начинается рост микрочастиц. С увеличением числа центров роста увеличивается число растущих микрочастиц и, соответственно, уменьшается средний размер частиц. С увеличением концентрации исходных солей скорость нуклеации также увеличивается. При уменьшении интенсивности и времени перемешивания, а также снижении концентрации исходных солей образуется меньшее число центров роста, что приводит к формированию более крупных по размеру микрочастиц. Микрочастицы CaCO_3 необходимо хранить в сухом виде из-за перекристаллизации в водном растворе ватеритной формы CaCO_3 в более термодинамически выгодную форму кальцита (рис. 5.3.6).

Возможность растворения карбоната кальция в мягких условиях (с применением ЭДТА, либо в кислой среде), легкость и простота получения, низкая себестоимость, а также биосовместимость и сферическая форма этих микрочастиц делает их наиболее подходящей базой для создания биосовместимых полиэлектролитных микрокапсул.

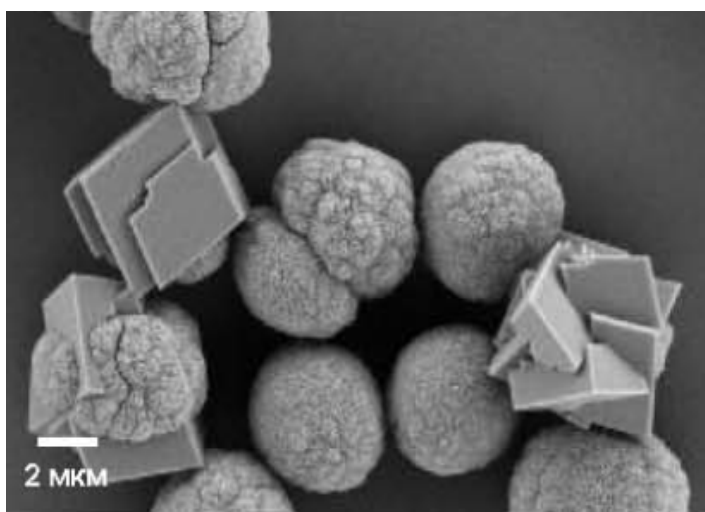


Рис. 5.3.6. Переход кристаллов ватерита в кальцит в процессе перекристаллизации [8]

ЭДТА - динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – аналитический комплексообразующий реагент, взаимодействующий с карбонатом кальция с образование водорастворимого комплекса по следующей схеме (рис. 5.3.7):

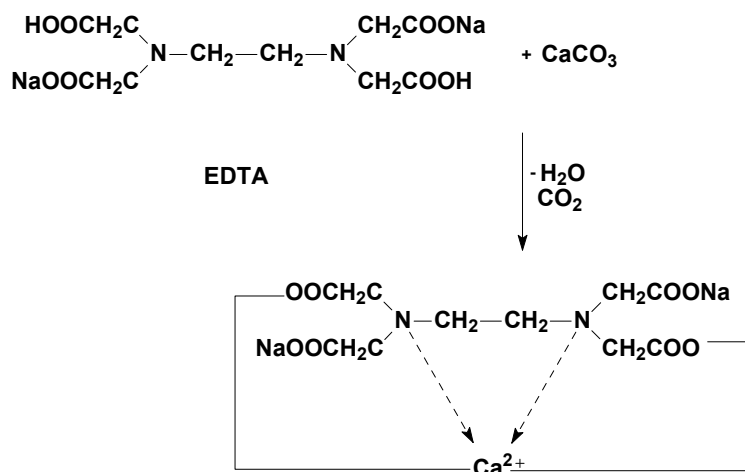


Рис. 5.3.7. Схема образования водорастворимого комплекса ЭДТА с ионами кальция

5.3.3. Методы исследования свойств микрокапсул

Для наблюдения за процессом формирования полиэлектролитных оболочек на коллоидных частицах используют следующие методы: конфокальную флуоресцентную микроскопию (детектирование флуоресцентно меченых полиэлектролитов), электрофорез (измерение потенциала поверхности частиц), динамическое светорассеяние и рассеяние единичными частицами.

Для визуализации полученных микрокапсул применяют различные виды спектроскопических методов. *Сканирующая электронная микроскопия* позволяет получать изображение микрорельефа капсул, что дает возможность установить лишь размер капсул и предполагаемую форму оболочки. *Просвечивающая электронная микроскопия*, в отличие от сканирующей, позволяет наблюдать не микрорельеф образцов, а степень их прозрачности, связанную с их толщиной. Кроме того, она дает ценную информацию о наличии или отсутствии в оболочках капсул дефектов. *Атомно-силовая микроскопия* предоставляет данные, как о морфологии, так и о толщине оболочки капсул.

Следует заметить, что при изучении микрокапсул средствами сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной, а также зондовой микроскопии возникает необходимость сушки образцов, т.к. из-за особенности устройства электронных микроскопов исследования необходимо проводить в вакууме. Основная сложность при этом заключается в том, что неавтоклавированные микрокапсулы после высыхания воды необратимо коллапсируют и могут образовывать агрегаты. Автоклавированные же капсулы после высыхания воды остаются сферическими, так что при SEM-исследовании можно обнаружить их агрегацию. Между агрегированными капсулами наблюдается перетяжка из полимера.

Конфокальная флуоресцентная сканирующая микроскопия дает возможность изучать структуру микрокапсул в растворе при их получении

с использованием флуоресцентно меченых ПЭ. Пожалуй, этот метод исследования является наиболее достоверным методом определения формы оболочек микрокапсул непосредственно в растворе, т.к. в этом случае не требуется высушивать образцы, и форма капсул в растворе остается естественной. Однако существует необходимость крепления наблюдаемых капсул к предметному стеклу. Для этого поверхности стекла придают заряд, противоположный по знаку заряду последнего слоя оболочек капсул. В случае если последний слой оболочек микрокапсул образован отрицательно заряженным ПСС, стекло можно заряжать погружением в полиэтиленимин (ПЭИ). Наиболее интересное применение конфокальной микроскопии – измерение проницаемости оболочек капсул методом обесцвечивания красителя.

На рисунке 5.3.8 приведены примеры изображений оболочек микрокапсул со структурой $[(\text{ПСС}/\text{ПАА})_4/\text{ПСС}]$, полученные методами сканирующей (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) до и после растворения МФ-ядра.

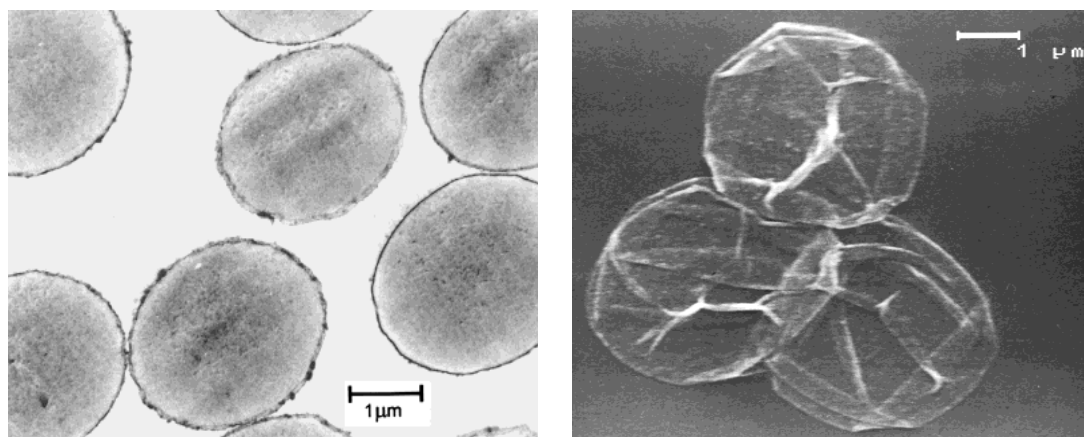


Рис. 5.3.8. Изображения полиэлектролитных оболочек, полученные методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии: а) ТЕМ изображение оболочек до растворения МФ-ядер; б) SEM изображение микрокапсул после растворения МФ-ядер [9]

5.3.4. Физико-химические свойства микрокапсул. Проницаемость оболочек и методы капсуляции

Среди физико-химических свойств микрокапсул необходимо выделить их механические свойства и поведение в растворах при изменении внешних условий. Проницаемость оболочек микрокапсул является одним из наиболее важных параметров, определяющих возможность практического применения этих полислойных структур, т.к. данное свойство обеспечивает возможность включения различных веществ в их внутренний объем. Проницаемость капсул определяется многими факторами – химическим составом оболочки, ее толщиной, зарядом диффундирующих соединений, условиями микроокружения, используемым материалом ядра и т.д. Проницаемость напрямую связана с наличием дефектов в структуре ПЭ оболочки. Дефекты образуются в

результате стерических затруднений при образовании полиэлектролитного комплекса. Образованию дефектов способствует электростатическое отталкивание между свободными (несвязанными с группами другого ПЭ) заряженными группами в цепи ПЭ. Дополнительно адсорбированные на микрокапсулах ПЭ слои могут закрыть образовавшиеся дефекты.

В обычных условиях стенки капсул являются полупроницаемыми, т.е. они проницаемы для низкомолекулярных веществ, однако макромолекулы не могут так же просто диффундировать через полиэлектролитную оболочку. В связи с этим ведется разработка различных механизмов инкапсуляции, позволяющих заполнять объем капсул различными высокомолекулярными веществами.

Все многообразие способов инкапсулирования веществ можно разделить на две основных группы – инкапсуляция может производиться либо в процессе формирования полиэлектролитной оболочки микрокапсулы, либо после растворения микроядра. Простейший метод при первом подходе состоит в покрытии кристаллов или агрегатов капсулируемого вещества мультислойной пленкой, однако применение этого способа ограничено кругом веществ, способных формировать регулярные конгломераты определенного размера и формы, малорастворимые в условиях получения полиэлектролитного покрытия. Согласно второму подходу, при котором капсулы заполняются после растворения микроядер, в основном, используют два способа инкапсуляции: (1) совместное осаждение капсулируемого вещества с материалом ядра в процессе получения, например, ядер на основе карбонатов металлов; (2) адсорбция капсулируемого вещества на поверхности микроядер (частиц CaCO_3).

Существует так называемая стратегия «корабля в бутылке», использующая полупроницаемость стенок микрокапсул для заполнения их синтетическими макромолекулами, синтезированными непосредственно внутри готовой капсулы. Согласно этому подходу, мономеры, которые могут проникать через стенки капсул, полимеризуются внутри оболочки, что приводит к «запиранию» полученного полимера во внутреннем объеме микрокапсулы. Вещества с меньшими молекулярными размерами могут быть капсулированы с помощью адсорбции на полимерную матрицу внутри капсулы или с помощью направленного синтеза внутри оболочки, вызванного изменением физических параметров, таких как pH, ионная сила, температура и свойства растворителя. В первом случае сильные взаимодействия исключают свободное высвобождение молекул капсулированного вещества, что особенно важно при применении капсул для доставки медикаментов. Однако наиболее интересный путь капсуляции заключается в заполнении готовых капсул с помощью изменения проницаемости стенки в результате изменения вышеупомянутых свойств среды.

5.3.4.1. Влияние pH

Изменение pH среды влияет на свойства полиэлектролитного комплекса, из которого состоит оболочка микрокапсул, в том случае, когда один или оба полиэлектролита являются слабыми. Такие ПЭ оболочки стабильны только в определенном интервале значений pH. Работа при значениях pH, близких к границам этого диапазона, приводит к дисбалансу зарядов внутри оболочки, что вызывает ее разбухание и увеличение проницаемости. При этом данное состояние является обратимым – при изменении параметров микроокружения оболочка капсул может быть возвращена в исходное состояние. Поскольку описанные изменения структуры полислоев сопровождаются изменениями проницаемости полиэлектролитной оболочки, существует возможность обратимо «переключаться» между двумя состояниями с различной проницаемостью стенок микрокапсулы.

Так, при изучении влияния pH на проницаемость капсул (ПСС/ПАА)₄ показано, что при pH ниже 6,0 капсулы находятся в открытом состоянии, имея нарушенное строение оболочки (рис. 5.3.9.). В результате этого оболочка может пропускать высокомолекулярные соединения, например, декстран. Затем при повышении pH > 8 микрокапсулы переходят в закрытое состояние, в котором оболочка имеет упорядоченную структуру и непроницаема для высокомолекулярных соединений. В интервале pH между 6,0 и 8,0 капсулы могут находиться как в открытом, так и в закрытом состояниях. На этом эффекте основана принципиальная возможность микрокапсулирования различных веществ при переходе капсул из открытого состояния (pH < 6, капсулы проницаемы) в закрытое (pH > 8, капсулы непроницаемы).

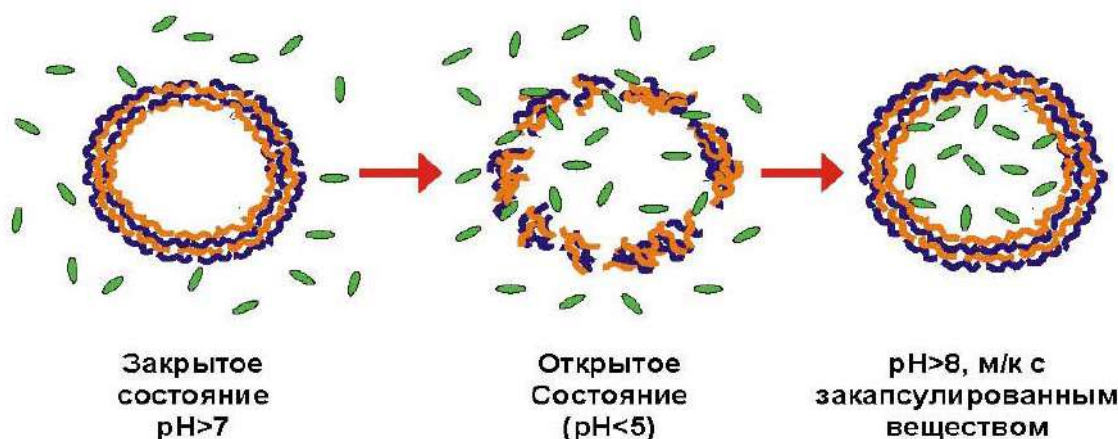


Рис. 5.3.9. Схема процесса капсулирования вещества в полости микрокапсул при изменении pH среды [8]

Механизм, лежащий в основе зависимости проницаемости оболочек капсул от pH среды, на данный момент изучен не до конца. Однако он объясняется особенностями взаимодействия полиэлектролитов в структуре оболочки. При pH 7,0, когда капсулы формируются, плотности зарядов

взаимодействующих молекул полиэлектролитов определяют их стехиометрическое соотношение во время адсорбции. Уменьшение величины рН не вызывает десорбцию полимера. Избыточный заряд ПАА в условиях кислотной среды провоцирует возникновение положительных зарядов в стенке оболочки, что вызывает изменение ее морфологии за счет увеличения взаимного отталкивания. Это, в свою очередь, приводит к возникновению дефектов в полимерной сетке и к изменению проницаемости оболочки в целом.

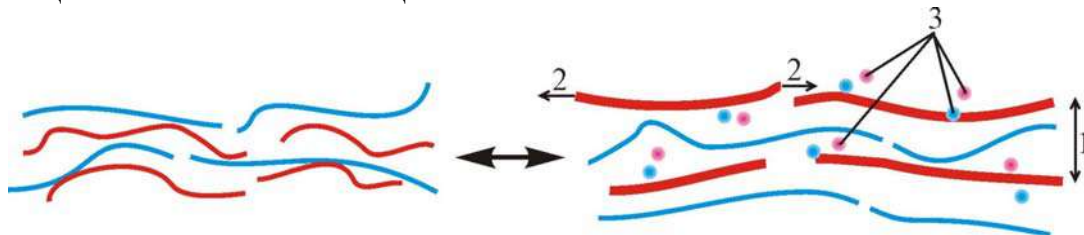


Рис. 5.3.10. Изменение толщины ПЭ пленки при изменении значения рН от 7.0 (слева) до 3.0 (справа) [4]. На схеме показано разбухание пленки вследствие увеличения взаимного отталкивания между соседними молекулами ПАА (1), выпрямления сегментов молекул ПАА (2) и увеличения осмотического давления за счет наличия добавочных ионов (3)

Более того, при изменении рН от 7.0 до 3.0 меняется конформация молекул ПАА за счет увеличения пространственной энергии. Длина полностью заряженной молекулы олигомера на 7% больше, чем длина незаряженной молекулы. В результате в кислой среде молекулы ПАА растягиваются. Кроме того, ионы, присутствующие в структуре оболочки при наличии избыточного заряда, увеличивают в ней осмотическое давление. Перечисленные факторы способствуют разбуханию оболочки и разрыхлению структуры ПЭ слоев (рис. 5.3.10), что сопровождается увеличением проницаемости микрокапсулы.

5.3.4.2. Влияние ионной силы и полярности растворителя

Как было отмечено ранее, капсуляция высокомолекулярных веществ может осуществляться не только за счет изменения величины рН среды. Для решения этой задачи можно использовать зависимость конформации полиэлектролитных молекул, составляющих оболочку, от ионной силы раствора. Так, добавление к суспензии капсул раствора хлорида натрия вызывает увеличение проницаемости их оболочек, что обеспечивает возможность диффузионного транспорта вещества с высокой молекулярной массой внутрь капсул. Дальнейшее воздействие повышенной температуры уменьшает проницаемость оболочки и обеспечивает инкапсуляцию захваченной молекулы этого полимера.

Важно отметить, что при небольшой ионной силе размер капсул не изменяется, однако проницаемость их стенок увеличивается из-за частичного разрыва ионных связей. При высокой концентрации соли

электростатические взаимодействия между противоположно заряженными полиионами ослабляются настолько, что вызывают перестройку звеньев внутри оболочки и сжатие полиионных слоев.

Проницаемость полиэлектролитных оболочек может быть изменена и добавлением органического растворителя к водной суспензии микрокапсул. Уменьшение диэлектрической проницаемости микроокружения повышает степень электростатического взаимодействия между полиионными звеньями, приводя к сжатию и свертыванию полимерных цепей, в результате чего проницаемость полиэлектролитных оболочек повышается.

5.3.4.3. Влияние температуры

Изменение проницаемости оболочек микрокапсул под воздействием выше перечисленных факторов (рН среды, ионной силы и полярности растворителя) является не только положительным, но и отрицательным фактором, поскольку присутствующие в растворе вещества могут вызывать деформацию оболочек в результате осмотического шока. Более того, при капсуляции за счет изменения величины рН необходимо работать в условиях, при которых не происходит растворения капсул. Применимость этих трех методов ограничена определенным кругом веществ и/или структурой оболочек капсул.

Перечисленными особенностями не обладает способ капсуляции, связанный с изменением проницаемости оболочек капсул под действием повышенных температур (рис. 5.3.11). Например, повышенная температура может уменьшать диаметр оболочки и увеличивать её толщину. Реорганизация структуры полиэлектролитных оболочек под воздействием температуры происходит вследствие изменения числа ионных контактов в полиэлектролитном комплексе. Разрыхление либо уплотнение оболочки изменяет ее протяженность и, соответственно, диаметр. Такие структурные изменения вызывают изменение проницаемости капсулы в целом.

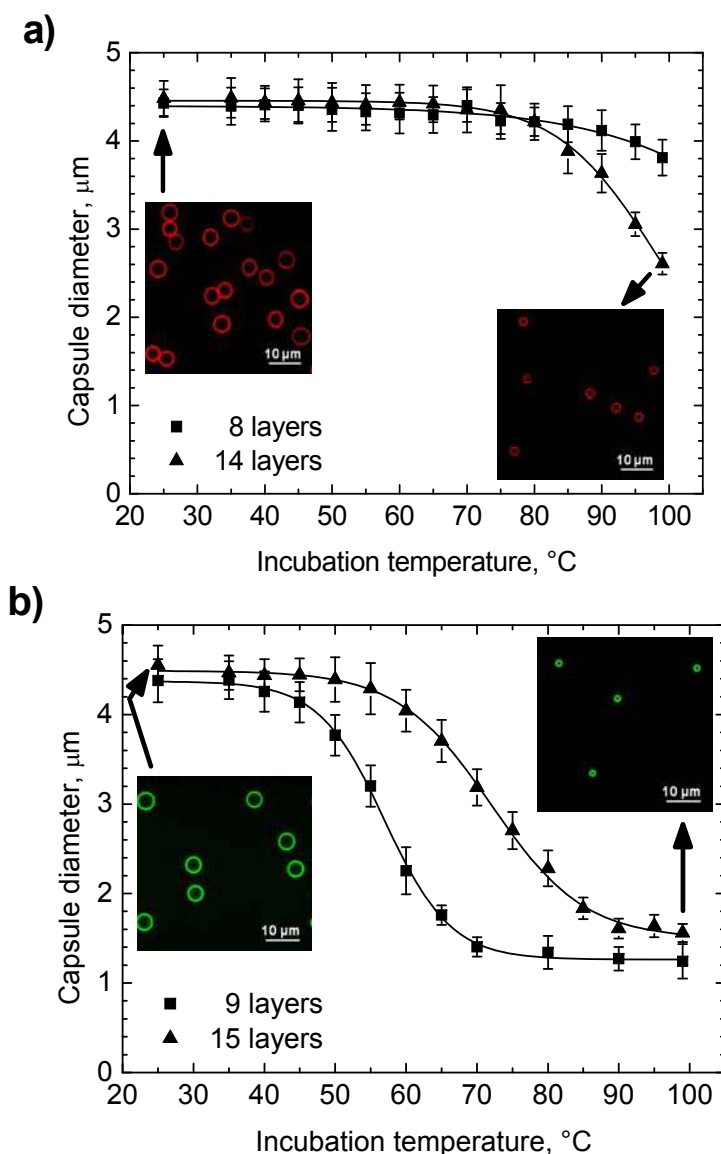


Рис. 5.3.11. Средний размер капсул а) с четным числом слоев, например 8 и 14; б) с нечетным числом слоев, например 9 и 15, как функция температуры после 20 минут термостатирования. На врезках показаны микрофотографии конфокальной флуоресцентной сканирующей микроскопии капсул: а) с 14 и б) 15 слоями до и после нагревания при 99°C соответственно [5]

Температурные зависимости проницаемости оболочек микрокапсул рассматривались при использовании в качестве зонда молекул флуоресцеинизотиоцианата (ФИТЦ) и ФИТЦ-маркированного декстрана с молекулярной массой 4 и 10 кД. Капсулы имели структуру оболочек (ПДАДМА/ПСС)₄. Температуру варьировали в интервале 25-50°C с шагом 5°C. Установлено, что с увеличением температуры проницаемость капсул уменьшается. Обнаружен порог температуры, при котором измерение проницаемости капсул методом восстановления флуоресценции после обесцвечивания (Fluorescence Recovery After Photobleaching, FRAP) невозможно из-за растянутого времени заполнения капсул красителем (время восстановления интенсивности флуоресценции составляло около 1 часа). Показано, что описанный порог температуры зависит от

молекулярной массы капсулируемого полимера: для ФИТЦ-декстрана массой 4 и 10 кД этот порог составляет, соответственно, 45 и 40°C, соответственно. Для ФИТЦ-декстрана с молекулярной массой 70 кД даже исходные, не подвергнутые температурному воздействию капсулы, оказывались непроницаемыми.

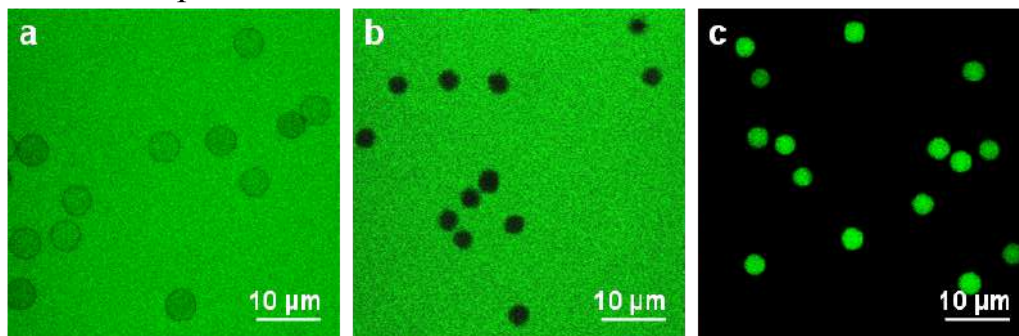


Рис. 5.3.12. Микрофотографии (ПДАДМА/ПСС)₄ капсул : а) до и б) после нагревания при 52°C в течение 20 минут с последующим выдерживанием в растворе ФИТС-декстрана (10 кД) с концентрацией 2 мг/мл в течение часа; с) (ПДАДМА/ПСС)₄ капсулы, заполненные ФИТЦ-декстраном (10 кД). Инкапсуляция осуществлялась путем выдерживания капсул в растворе ФИТЦ-декстрана (10 кД) с концентрацией 2 мг/мл при 52°C в течение 20 минут [5]

Таким образом, изменение pH, ионной силы, растворителя и температуры или сочетание этих воздействий позволяют в настоящее время проводить капсуляцию, как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных веществ, в том числе водорастворимых (рис. 5.3.13).

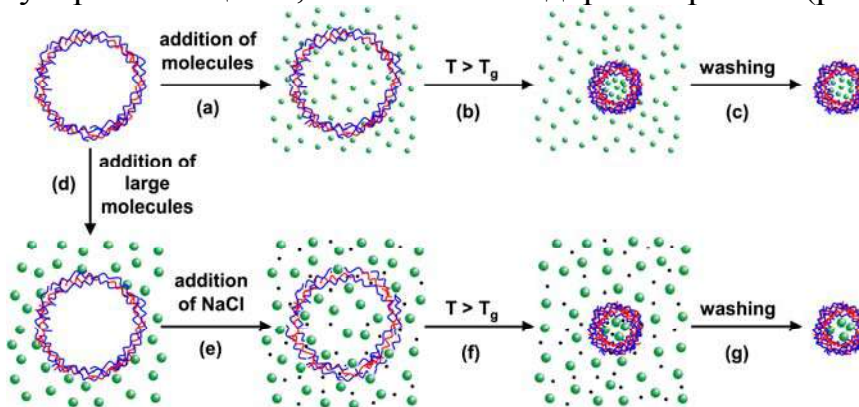


Рис. 5.3.13 Общая схема, иллюстрирующая проведение инкапсуляции нагреванием низкомолекулярных (а-с) и высокомолекулярных веществ (d-g): а) выдерживанием полиэлектролитных капсул в растворе вещества, которое требуется инкапсулировать, и молекулы которого способны проходить сквозь оболочку капсул; б), f) нагреванием смеси до тех пор, пока диаметр капсул не уменьшится и оболочка станет непроницаемой, что приводит к «запиранию» инкапсулированного вещества в объеме капсулы; с), g) удалением избытка вещества с последующей многократной промывкой в воде; d), e) добавлением соли, разрыхляющей стенки микрокапсул, что способствует проникновению макромолекул через оболочку капсул [5]

Необходимо отметить, что наличие отработанной технологии капсуляции веществ внутри нано- и микроконтейнеров еще не обеспечивает их широкого применения. Это, прежде всего, связано с тем,

что использование микрокапсул требует также обеспечения их контролируемой доставки и высвобождения капсулированного вещества. Причем желательно обеспечить дистанционную реализацию как доставки, так и высвобождения. Дистанционное воздействие можно реализовать несколькими способами: посредством микроволнового, лазерного излучения, ультразвука. Для обеспечения чувствительности оболочек микрокапсул к перечисленным воздействиям необходимо встроить в их структуру соответствующие чувствительные элементы, например, неорганические наночастицы.

5.3.5. Наноконпозитные микрокапсулы и способы их получения

В последние годы интерес к наночастицам и материалам на их основе растёт лавинообразно в основном из-за их необычных физических характеристик, отличающих их от соответствующих компактных материалов. Так, золотые и серебряные наночастицы обладают возможностью настройки спектрального положения и амплитуды плазмонного резонанса за счет изменения природы металла, размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения. Изменяя форму наночастиц, можно в некоторых пределах регулировать ширину и положение пика резонансного поглощения оптического излучения. Магнитные наночастицы, в частности, наночастицы оксидов железа, являются наиболее подходящими магнитными материалами для биомедицинских целей, поскольку они имеют высокую стабильность, высокоэффективную поверхность для связывания различных лигандов, а также, что особенно важно, не обладают токсичностью. Движением этих частиц в потоке крови можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, обеспечивая, таким образом, их локализацию в нужной точке организма.

В настоящее время интенсивно развивается и широко используется метод синтеза наночастиц в наноразмерных «реакторах», таких как мицеллы, микроэмульсии, организованные тонкие пленки, полиэлектролитные микрокапсулы. Этот подход позволяет в определенных пределах регулировать размеры «нанореакторов», в которых протекает синтез, а, следовательно, и наночастиц. В этом ряду полиэлектролитные микрокапсулы имеют ряд достоинств, так как наноматериалы, синтезированные внутри этих капсул, обладают следующими свойствами:

- высокой каталитической активностью вследствие развитой поверхности и морфологии наночастицы;
- высокой стабильностью и устойчивостью к агрегации;
- высокой защищенностью их посредством оболочки от включения посторонних соединений;
- возможностью формирования метастабильных и аморфных модификаций;
- возможностью проведения постадийного синтеза.

Способы получения нанокомпозитных микрокапсул, содержащих неорганические наночастицы как в объеме капсулы, так и в ее оболочке, можно разделить на две группы:

1. Адсорбция готовых наночастиц из золя/суспензии в материал или поры темплатных ядер, а также в оболочку микрокапсулы.

2. Химические методы синтеза наночастиц непосредственно внутри объема капсулы, либо в ее оболочке.

На рисунке 5.3.13 представлена схема, иллюстрирующая различные способы получения нанокомпозитных микрокапсул.

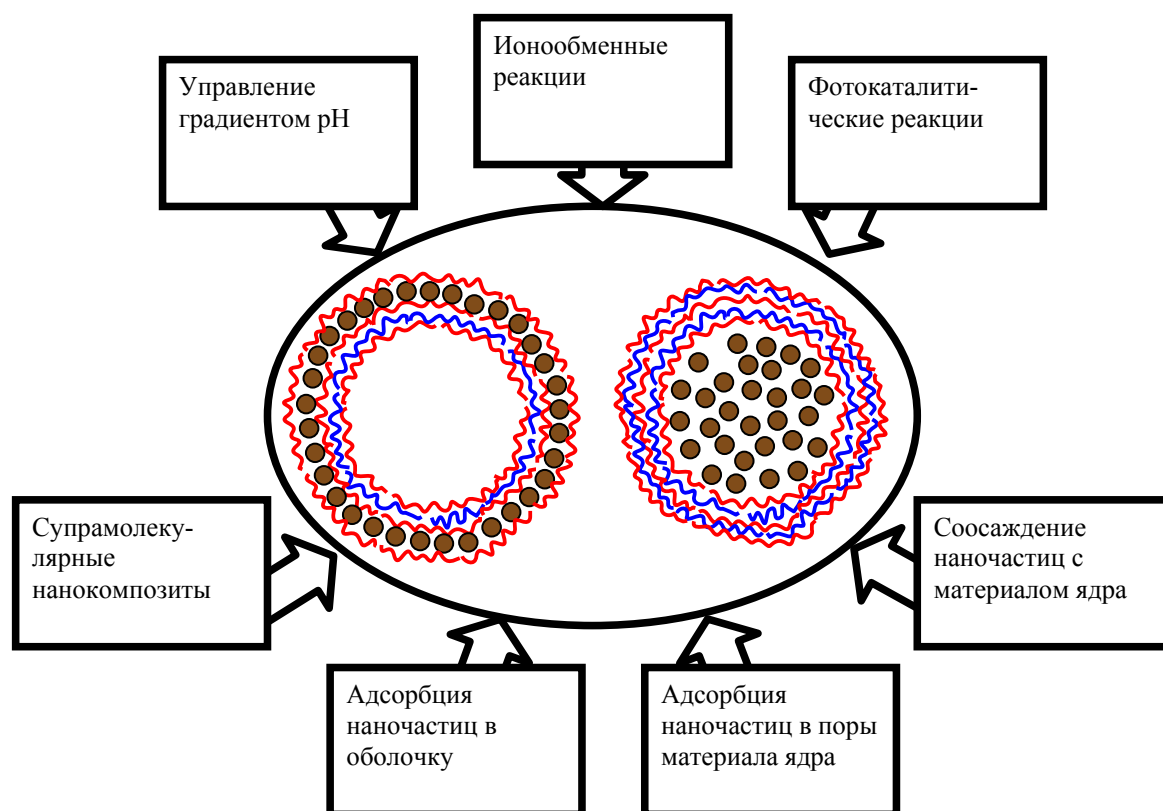


Рис. 5.3.13. Общая схема, иллюстрирующая способы получения нанокомпозитных микрокапсул [10]

5.3.5.1. Адсорбция наночастиц

Наиболее простым способом внедрения наночастиц неорганической природы в объем, либо в оболочку микрокапсул является их адсорбция. Для включения наночастиц в структуру оболочки их наносят по стандартной методике формирования полиэлектролитного слоя, чередуя слои наночастиц с полиэлектролитными слоями в оболочке капсулы.

Так, описано получение микрокапсул, содержащих в своей оболочке различное число слоев наночастиц серебра или золота, а также внедрение наночастиц магнетита в микрообъем полиэлектролитных капсул с целью получения транспортных систем, управляемых внешним магнитным полем. В качестве ядер использовали меламинаформальдегидный латекс. В данном случае наночастицы магнетита адсорбировали на поверхность

ядра, затем наносили полиэлектролитные слои, после чего ядро растворяли. При использовании в качестве темплата эритроцитов магнетит внедряли в качестве промежуточного заряженного слоя в полиэлектролитную оболочку капсул. Также известны работы, в которых в качестве темплата использовали микрокапли эмульсии наночастиц железа в октане в водном растворе полиэлектролитов.

Проницаемость полиэлектролитных микрокапсул изменяли путем воздействия переменного магнитного поля. Для этого в стенки капсул в качестве промежуточного слоя встраивали наночастицы кобальта, покрытые золотой оболочкой. При воздействии внешнего магнитного поля 100-300 Гц эти частицы нарушали целостность оболочек микрокапсул, увеличивая, таким образом, ее проницаемость для макромолекул ФИТЦ-маркированного декстрана, что фиксировали по изменению интенсивности флуоресценции внутри и снаружи капсулы методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

Наряду с допированием наночастицами полиэлектролитной оболочки существует возможность включения наночастиц коллоидного золота за счет адсорбции в порах ядер на основе карбоната кальция. Оригинальный подход был применен для создания микрокапсул, содержащих наночастицы золота. Наночастицы золота синтезировали внутри дендримерных молекул полиамидоамина, а затем полученные органо-металлические композиты встраивали в оболочку микрокапсул. При этом было показано, что данный подход не оказывает существенного влияния на жесткость стенок микрокапсул, т.е. позволяет широко варьировать состав и свойства оболочек без изменения их механических характеристик.

5.3.5.2. Химические методы синтеза наночастиц

В зависимости от природы соединений, формирующих наночастицы, а также от места локализации продуктов синтеза (внутри объема капсул, либо в структуре их оболочек) существует множество химических, биохимических и физико-химических методов получения нанокомпозитных микрокапсул.

Химические реакции в капсулах, управляемые градиентом pH

Инкапсуляция поликатионов с определенной концентрацией молекул позволяет управлять физико-химическими свойствами в объеме микрокапсулы. Присутствие различных поликатионов во внутреннем объеме капсулы смещает pH внутри ее объема и стабилизирует величину pH на уровне, близком к pK выбранного полиэлектролита. Например, ПАА с ОН-ионами в качестве противоионов создает щелочную среду в объеме капсулы. Результатом является установление градиента pH поперек стенок капсулы. Этот градиент является движущей силой химических превращений, таких как осаждение наночастиц инкапсулируемого

материала. Присутствие растворенного ПАА внутри капсулы является необходимым условием начала реакции, т.к. в его отсутствие осаждение не происходит. По данной методике может быть осуществлен синтез наночастиц оксида железа и серебра в объеме капсул.

Синтез нанокомпозитных капсул по методу ионо-обменных реакций

Нанокомпозитные микрокапсулы могут быть также получены введением наночастиц магнетита в объем капсул в результате ионо-обменных реакций. Для этого на ядрах карбоната марганца первым формируют слой цитратного комплекса ПАА. Затем наносят полиэлектролитные слои, после чего растворяют ядра. Положительный заряд слоя ПАА, покрытого внешними слоями ПАА/ПСС, компенсируется цитратными ионами. Цитратные ионы могут быть заменены на другие, действующие как осадитель (агент), для формирования нерастворимого неорганического материала непосредственно внутри капсулы. Например, при погружении полученных капсул в раствор 0.01М гидроксида натрия происходит замещение цитратных ионов на гидроксильные группы. После этого полиэлектролитные капсулы необходимо обработать раствором солей железа (II) и (III) для заполнения внутреннего объема капсул наночастицами магнетита. Затем внешние слои ПАА/ПСС удаляют, растворяя в концентрированной щелочи. Таким образом, формируют нанокомпозитные микрокапсулы, содержащие наночастицы оксида железа, связанные друг с другом молекулами ПАА внутреннего слоя ПАА/ПСС. Эти капсулы обладают более высокой механической стабильностью по сравнению с капсулами, полученными путем адсорбции наночастиц.

Фотокаталитические реакции в полиэлектролитных капсулах

Молекулы полианионов, например, ПСС или полианилина, могут выступать в качестве доноров электронов для фотокатализируемого восстановления серебра. Восстановление может происходить либо внутри объема капсулы, либо в ее оболочке, причем, варьируя число полиэлектролитных слоев и исходную концентрацию ионов серебра, можно получить наночастицы с различной морфологией, стабильностью и свойствами. Для того чтобы процесс восстановления серебра протекал внутри объема капсулы, либо в ее стенках, необходимо облучать светом низкой интенсивности и использовать сантимольярные концентрации ионов серебра в окружающем объеме. Увеличение того или иного параметра приводит к формированию металлического серебра вне капсулы, а уменьшение – к увеличению длительности протекания реакции. Хорошие каталитические свойства серебряных капсул продемонстрированы на примере катализируемого серебром восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол в присутствии боргидрида натрия. Другие ионы металлов (палладий, медь, серебро) могут быть также восстановлены внутри полиэлектролитных капсул с использованием оксида титана в качестве катализатора гетерогенного процесса. В данном случае микрореактор

состоит из пустых ПАА/ПСС капсул с частицами фотоактивного оксида титана в качестве микрогетерогенных фотокатализаторов, в то время как полиэлектролитные слои выполняют функцию доноров электронов. Металлические наночастицы, восстановленные внутри оболочки, формируют полые металлические капсулы.

Поливинилпирролидон – полимер способный к комплексообразованию и стабилизации серебряных или золотых наночастиц, получающихся в результате восстановления ионов серебра или AuCl_4^- в диметилформамиде (ДМФА). Например, восстановление серебряных наночастиц в ДМФА было исследовано в зависимости от концентрации и молекулярного веса поливинилпирролидона в различных условиях (кипячение с обратным холодильником или использование микроволнового излучения для инициирования процесса).

Капсулы с серебряными наночастицами также получали на основе частиц полистирольного латекса и карбоната кальция. При этом использовали два химических способа включения металлов в полиэлектролитную оболочку – фотовосстановление серебра под воздействием УФ-излучения и химическое восстановление серебра при окислении ацетальдегида (реакция серебряного зеркала).

5.3.6. Методы дистанционного воздействия на проницаемость оболочек микрокапсул

Капсуляция веществ с помощью полиэлектролитных микрокапсул является перспективной для реализации систем их хранения и контролируемого транспорта. Так, в химической технологии данные системы могут использоваться для доставки веществ в реакционную зону, для создания активных антикоррозионных покрытий, в качестве микрореакторов; в текстиле – для создания «умной одежды»; в медицине – для адресной доставки высокотоксичных лекарственных препаратов, инженерии тканей и органов. В связи с этим особую актуальность приобретает реализация возможности дистанционного управления проницаемостью оболочек микрокапсул с целью контролируемого высвобождения их содержимого. Управлять проницаемостью капсул можно различными способами, например, изменением температуры, кислотности среды, воздействием лазерного излучения, переменного магнитного поля, ультразвука и т.д. Для обеспечения чувствительности оболочек микрокапсул к перечисленным воздействиям необходимо ввести в состав их оболочек нанообъекты, чувствительные к тому или иному внешнему воздействию. Так, действие лазерного излучения основано на нагреве металлических наночастиц, встроенных в оболочку капсул, которое изменяет проницаемость оболочки или ее полностью разрушает, высвобождая инкапсулированное вещество. Переменное магнитное поле, воздействуя на магнитные наночастицы, встроенные в объем оболочки, повышает проницаемость капсул для высокомолекулярных веществ.

Наличие наночастиц магнетита в структуре оболочки микрокапсул обеспечивает их чувствительность к ультразвуку.

5.3.6.1. Лазерное излучение

Для применения в химической технологии и медицине перспективным для дистанционного контроля проницаемости оболочек микрокапсул является использование оптического излучения. Наряду с селективным воздействием на оболочку капсул, оптическое излучение может применяться в терапевтических и диагностических целях. В настоящее время для обеспечения чувствительности оболочек капсул к оптическому излучению используют как поглощающие в заданном диапазоне длин волн красители, так и плазмонно-резонансные наночастицы, наностержни, нанооболочки на основе благородных металлов (Au, Ag).

Поглощающие красители

Для придания капсулам чувствительности к оптическому излучению использовали ИК-чувствительный краситель IR-806, имеющий максимум поглощения на длине волны 806 нм. Капсулы со структурой (ПАА/IR-806)₄ПАА формировали на микрочастицах карбоната кальция диаметром 15 мкм. Капсулы второго типа, сформированные на ядрах из карбоната марганца диаметром 4 мкм, на внешней поверхности содержали адсорбированный из раствора краситель IR-806. Капсулы, содержащие в своей структуре молекулы красителя, активировали с помощью установки, включавшей лазерный диод мощностью 80 мВт с максимумом спектральной характеристики на длине волны 830 нм. Коллимированный луч лазера фокусировали с помощью объектива микроскопа, имевшего увеличение 100х и числовую апертуру 1.25. Поскольку длина волны излучения находилась внутри «окна прозрачности» воды и биологических тканей (диапазон длин волн 700-1000 нм), существенного нагрева водой среды за время облучения (порядка 1 с) зафиксировать не удалось. Было показано, что капсулы, не содержащие ИК-чувствительный краситель, не поглощают лазерное излучение. Мощность, минимально необходимая для деформации оболочек капсул, содержащих краситель на поверхности, составила около 60 мВт.

Плазмонно-резонансные наночастицы

Для создания капсул, чувствительных к электромагнитному излучению оптического диапазона, наряду с ИК-чувствительным красителем, использовали наночастицы серебра размером около 8 нм, синтезированные в процессе формирования капсул. Полученные капсулы имели структуру (ПСС/ПАА)₂-Ag-(ПСС/ПАА)₂. Пик поглощения синтезированных наночастиц находился около 400 нм. Было установлено, что для деформации оболочек таких капсул необходима мощность

излучения около 25 мВт. Разрушение оболочек происходило при мощности излучения более 70 мВт.

Также было исследовано воздействие лазерного излучения на капсулы, полученные на микрочастицах карбоната кальция (диаметр 11.5 мкм) и на полистирольных ядрах (диаметр 10.25 мкм), оболочки которых содержали 16 полиэлектролитных слоев и наночастицы серебра. Слой металлических наночастиц получали как реакцией серебряного зеркала в процессе формирования капсул, так и адсорбцией из смеси золя отдельно синтезированных наночастиц и раствора анионного полиэлектролита (ПСС) в 0.5М растворе хлорида натрия.

Попытки разрушить ИК-лазером с длиной волны излучения 830 нм капсулы, слой наночастиц в которых был сформирован реакцией серебряного зеркала, не дали результатов. Это связано с двумя фактами: 1) максимум поглощения таких наночастиц лежит в диапазоне длин волн 380-500 нм. 2) наночастицы серебра, синтезированные в оболочке, образуют достаточно плотный слой. Разрушить такие капсулы удавалось только с применением твердотельного лазера с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 100 мВт.

В то же время, капсулы, содержащие в оболочках наночастицы, адсорбированные из золя, удавалось разрушить излучением полупроводникового ИК-лазера с длиной волны 830 нм, поскольку наночастицы серебра обладали достаточным поглощением при этой длине волны. Кроме того, оказалось, что капсулы, сформированные на ядрах карбоната кальция, разрушались при меньшей мощности излучения по сравнению с капсулами, сформированными на полистирольных микрочастицах. Это объясняется характером переноса наночастиц серебра на ядра – на полистирольных частицах формируется равномерный слой наночастиц, в то время как на ядрах из карбоната кальция наночастицы адсорбируются в отдельных областях, образуя «кластеры».

Минимальная мощность, необходимая для разрушения капсул, зависит не только от природы используемых ядер, но и от массы адсорбированного металла. Так, с увеличением массы золота от $3.2 \cdot 10^{-12}$ до $9.6 \cdot 10^{-12}$ г/капсулу необходимая для разрушения мощность снижается практически одинаково для капсул с разными ядрами. При этом чувствительность к лазерному излучению у капсул, синтезированных на полистирольных ядрах, несколько выше чувствительности капсул, полученных на CaCO_3 . При дальнейшем увеличении количества адсорбированных наночастиц капсулы, сформированные на ядрах CaCO_3 , становятся более чувствительными к лазерному воздействию, чем капсулы, сформированные на полистирольных микрочастицах. Данный эффект связан с образованием агломератов золота на поверхности микрочастиц карбоната кальция.

Исследование влияния степени агрегации наночастиц на свойства планарных полиионных покрытий и микрокапсул проведено в работе [99].

Синтезированные осаждением из раствора сульфида натрия и золотохлористоводородной кислоты наночастицы золота имели диаметр около 8 нм и однородный химический состав по всему объему. В экспериментах использовали как нестабилизированные наночастицы, так и частицы, стабилизированные 4-(диметиламино)-пиридином (ДМАП). Концентрация частиц в исходных суспензиях составляла около $3 \cdot 10^{14}$ мл⁻¹. Существенного влияния ДМАП на степень агрегации наночастиц в получаемых покрытиях обнаружить не удалось. При адсорбции наночастиц из суспензий, полученных в результате реакции синтеза, распределение их в слое получалось неравномерным. Для достижения равномерности распределения наночастиц в покрытии и, как следствие, снижения степени агрегации, исходные суспензии наночастиц смешивали с растворами полиэлектролитов. Средствами просвечивающей электронной микроскопии показано, что в этом случае число и размер агрегатов наночастиц в слое уменьшается. Данный эффект объясняется адсорбцией молекул полиэлектролита на поверхности наночастиц с последующим увеличением электростатического отталкивания между отдельными частицами.

Показана возможность создания капсул с включением в структуру оболочки синтезированных наночастиц. Наночастицы, стабилизированные ДМАП и имеющие положительный заряд, наносили на слои анионного ПЭ (ПСС), а нестабилизированные частицы – на слои катионного ПЭ (ПАА). Были получены капсулы, содержащие один слой наночастиц золота, а также капсулы, содержащие максимально возможное число слоев. Полученные капсулы имели структуру, соответственно, (ПАА/ПСС)₃-Au-(ПАА/ПСС)₃ и (ПАА/Au/ПСС)₆. Для увеличения механической прочности оболочки во втором случае после адсорбции наночастиц золота дополнительно адсорбировали полиэлектролит с зарядом того же знака, что и наночастицы.

Численным моделированием с применением метода конечных элементов показано, что степень агрегации не влияет на среднюю температуру слоя наночастиц, однако агрегаты разогреваются под действием лазерного излучения до более высоких температур, чем одиночные наночастицы. Анализ экспериментальных данных показал, что изменение температуры оболочек капсул пропорционально не только интенсивности падающего излучения, но и размеру наночастиц, а также степени заполнения слоя. При объемной плотности мощности, нормированной к тепловому сопротивлению среды, равной 50 К/м², изменение температуры оболочек капсул, содержащих наночастицы золота диаметром от 20 до 50 нм, заполняющих 18% поверхности слоя, не превышало 15 К.

Таким образом, существующая технология нанесения покрытий, содержащих наночастицы, при которой адсорбция наночастиц происходит из суспензии, не содержащей полиэлектролит, является оптимальной для

создания капсул, чувствительных к лазерному излучению. Очевидно, для медицинского применения при активации капсул лазерным излучением длина волны его должна лежать в пределах так называемых «окон прозрачности» биологических тканей, в которых поглощение минимально. Ближайшим к видимой области излучения является диапазон длин волн 700-1000 нм. Для снижения мощности, необходимой для разрушения оболочек капсул, целесообразно вместо ИК-чувствительных красителей использовать плазмонно-резонансные наночастицы. В этом случае наибольшая степень разрушения достигается при резонансном поглощении лазерного излучения. То есть для удаленной активации микрокапсул лазерным излучением ближнего ИК-диапазона необходимо создавать капсулы, содержащие плазмонно-резонансные наночастицы с пиком поглощения, соответствующим длине волны излучения. Однако, при всей привлекательности, путь использования лазерного излучения содержит ряд препятствий, наиболее существенным из которых является относительно малое число капсул, попадающих в пучок лазерного излучения.

5.3.6.2. Переменное магнитное поле

С целью управления проницаемостью оболочек микрокапсул переменным магнитным полем в их структуру необходимо вводить магнитные наночастицы. Например, в качестве таковых в оболочку капсул встраивали несколько слоев наночастиц кобальта, покрытого слоем золота для предотвращения окисления. Частицы имели преимущественно сферическую форму диаметром порядка 2.7 нм. Факт образования на поверхности частиц кобальта слоя золота фиксировали по появлению пика резонансного поглощения в спектре поглощения суспензий наночастиц в УФ- и видимом диапазонах электромагнитного излучения. Показано, что введение более одного слоя наночастиц кобальта приводит к существенному ухудшению проницаемости оболочек для ФИТЦ-маркированного декстрана. Оптимальная частота переменного магнитного поля составила 100—300 Гц при напряженности его 1200 Э.

Следует отметить, что переменное магнитное поле изменяет исключительно проницаемость оболочек капсул, не разрушая сами капсулы. Таким образом, при помощи магнитного поля достаточно трудно мгновенно высвободить инкапсулированный материал. Кроме того, характер распространения магнитного поля в пространстве требует значительных затрат энергии для управления капсулами на расстояниях, превышающих десятки сантиметров.

5.3.6.3. Микроволновое излучение

Для контроля проницаемости множества капсул на значительных расстояниях перспективным является использование микроволнового излучения. Микроволновое излучение представляет собой

электромагнитные волны с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Однако, границы между дальним инфракрасным светом, микроволнами и КВЧ-радиоволнами достаточно условны. В настоящее время микроволновое излучение используют в технике связи, для радиолокации, в медицине, а также в повседневной жизни. Существуют свидетельства того, что микроволны вызывают различные биологические эффекты, которые зависят от интенсивности, частоты, формы волны излучения и длительности облучения. Микроволновое излучение действует на микроскопические и наноразмерные объекты, например, на эритроциты, аэрозоли и покрытые металлом микросферы, распределенные в матрице из силиконовой резины. В последнее время микроволновое излучение успешно используют для синтеза микрочастиц, полупроводниковых квантовых точек, коллоидов платины, наностержней и нанопроволок, наноразмерных порошков, полимеров.

Микроволновое излучение, как и любое электромагнитное излучение, состоит из электрической и магнитной компонент поля. Взаимодействие электромагнитного излучения с водной суспензией микрокапсул – достаточно сложный для описания и анализа процесс, поскольку такая водная суспензия состоит из большого числа заряженных полимерных молекул и молекул воды. Было установлено, что облучение микроволновым излучением слоя поли(диметилдиаллиламмония) хлорида перед адсорбцией наночастиц оксида железа увеличивает плотность упаковки частиц в нанокompозитной пленке и способствует сшиванию полимерных цепей. Процессы полимеризации свободных радикалов и сшивки полимерных цепей увеличивают плотность и стабильность полимерных покрытий. Микроволновое излучение дециметрового диапазона используют в микроволновых печах. Выбор частоты обусловлен оптимальным соотношением между толщиной скин-слоя, определяющей равномерность разогрева, и величиной активной и реактивной составляющей потерь среды, влияющих на скорость нагрева. Необходимо также учитывать, что, в противоположность воде, степень нагрева неполярного раствора достаточно низка, поскольку поглощение микроволнового излучения происходит только за счет поляризации молекул. Добавление к неполярному растворителю 1-2% суспензии наночастиц оксида железа или кобальта может вызвать увеличение поглощения микроволнового излучения на частоте 2.45 ГГц до уровня, эквивалентного поглощению воды.

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) чувствительны к микроволновому излучению, поскольку они обладают значительными электромагнитными потерями. Например, порошок Fe_3O_4 может быть нагрет в микроволновой печи до температуры, превышающей 1200°C , менее чем за минуту. Также показано, что водная суспензия наночастиц оксида железа нагревается значительно быстрее, чем вода, не содержащая включений. Таким образом,

добавление наночастиц в оболочки микрокапсул должно привести к ее локальному нагреву.

Действие микроволнового излучения на капсулы отличается от действия повышенных температур на суспензию в целом. Вместо уменьшения диаметра капсул и утолщения оболочки, обычно происходящего при нагреве суспензий капсул, происходит разрушение оболочек. Основной причиной наблюдаемого явления, по-видимому, является локальный нагрев наночастиц или их агрегатов, сопровождающийся их выбросом из капсулирующей оболочки, и, как следствие, разрушением последней. Подобный эффект наблюдался при облучении капсул, содержащих наночастицы золота, излучением ИК-лазера. Такой вывод подтверждается результатами исследования образцов средствами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также ЭПР-спектроскопии. Кроме того, установлено, что изменение проницаемости оболочек пропорционально числу встраиваемых в их структуру слоев наночастиц магнетита.

Таким образом, для придания микрокапсулам чувствительности к микроволновому излучению рекомендуется встраивать в их оболочки магнитные наночастицы.

5.3.6.4. Ультразвук

Облучение капсул ультразвуком с целью изменения их проницаемости и высвобождения капсулированного вещества является перспективным с медицинской точки зрения, так как действие ультразвука на микрокапсулы является групповым, дистанционным, а ультразвуковая обработка может проводиться локально в определенной области организма. Благодаря этому капсулы могут использоваться в качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных веществ, что может существенно повысить эффективность действия лекарственных препаратов, уменьшая при этом их общую концентрацию в организме, и, соответственно, негативные побочные эффекты, что особенно важно для лекарств, обладающих выраженной токсичностью (например, медикаментов, применяемых в области лечения онкологических заболеваний).

Некоторые сведения из теории ультразвука

Ультразвук (УЗ) – это упругие колебания и волны с частотами от 15–20 кГц до 1 ГГц. Нижняя граница области УЗ частот, отделяющая его от области слышимого звука, определяется субъективными свойствами человеческого слуха и является условной, поскольку верхняя граница слухового восприятия человека имеет значительный разброс. Верхняя граница УЗ частот обусловлена физической природой упругих волн, которые могут распространяться лишь в материальной среде, т.е. при условии, что длина волны значительно больше длины свободного пробега

молекул в газах или межатомных расстояний в жидкостях и твердых телах. Поэтому в газах верхнюю границу частот УЗ определяют из условия приблизительного равенства длины звуковой волны и длины свободного пробега молекул, и при нормальном давлении она составляет $\approx 10^9$ Гц. В жидкостях и твердых телах определяющим является равенство длины волны межатомным расстояниям, и граничная частота достигает $10^{12} - 10^{13}$ Гц.

В зависимости от длины волны и частоты ультразвук обладает специфическими особенностями генерации, приема, распространения и применения, поэтому область УЗ частот удобно подразделить на три подобласти:

- низкие УЗ частоты ($1,5 \cdot 10^4 - 10^5$ Гц) – УНЧ;
- средние ($10^5 - 10^7$ Гц) – УСЧ;
- высокие ($10^7 - 10^9$ Гц) – УЗВЧ.

В технических целях ультразвук получают с помощью специальных устройств – ультразвуковых преобразователей. В зависимости от того, какую энергию они преобразуют, их условно делят на механические и электрические. В механических преобразователях источником ультразвука является механическая энергия потока газа или жидкости. В электрических преобразователях в качестве источника энергии используется электрический ток, а действие таких преобразователей основано на магнитострикционном или пьезоэлектрическом явлениях.

В основе работы магнитострикционных преобразователей лежит способность тел из железа, никеля, их сплавов и некоторых других материалов периодически менять свои размеры в переменном магнитном поле. Магнитострикционные излучатели обычно используют для получения УЗ с частотами до 100 кГц. Они нашли применение в хирургии, стоматологии, фармации и др.

В основе работы пьезоэлектрических излучателей лежит способность пластинок, вырезанных определенным образом из кристаллов кварца, турмалина, сегнетовой соли, пьезокерамики и других материалов, изменять свои размеры под влиянием переменного электрического поля. Пьезоэлектрические преобразователи используют в медицине в аппаратах для ультразвуковой терапии, диагностики и др.

Действие ультразвука в биологической среде зависит от его частоты, степени поглощения, формы ультразвукового поля и его интенсивности (т.е. средней энергии, переносимой ультразвуковой волной в единицу времени через единицу площади, расположенной перпендикулярно к направлению распространения волны). Среднюю интенсивность УЗ, излучаемого плоским излучателем (в том числе медицинским), измеряют с помощью так называемых ультразвуковых весов – устройств, регистрирующих давление, которое ультразвуковая волна оказывает на препятствие. Интенсивность УЗ, излучаемого разными элементами поверхности плоского излучателя, не одинакова: над центром излучателя

интенсивность ультразвука превышает средние значения в 2 – 4 раза (теоретически в 4.3 раза).

Если интенсивность ультразвука изменяется во времени (импульсный ультразвук), то его характеризуют средними или максимальными во времени значениями. Средняя интенсивность ультразвука (I_c) связана с максимальной (I_m) соотношением:

$$I_c = I_m \frac{\tau}{(r + t)}, \quad (5.11)$$

где τ – длительность импульса, t – длительность интервала между импульсами.

Интенсивность ультразвука уменьшается с увеличением расстояния от источника излучения согласно уравнению:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (5.12)$$

где I_0 и I – интенсивность УЗ в начальной и удаленной от него на расстояние x точке, α – коэффициент затухания.

Длина ультразвуковой волны λ связана с частотой ультразвуковых колебаний f соотношением:

$$c = \lambda f, \quad (5.13)$$

где c – скорость распространения ультразвука в данной среде.

Важнейшим нелинейным эффектом, возникающим в ультразвуковом поле, является *кавитация* – возникновение в жидкости массы пульсирующих пузырьков, заполненных паром, газом или их смесью. Кавитация – сложный процесс. УЗ волны в жидкости образуют чередующиеся области высоких и низких давлений, создающих зоны высоких сжатий и разрежений. В разреженной зоне гидростатическое давление понижается до такой степени, что силы, действующие на молекулы жидкости, становятся больше сил межмолекулярного сцепления. В результате резкого изменения гидростатического равновесия жидкость «разрывается», образуя многочисленные мельчайшие пузырьки газов и паров. Они образуются в жидкости из мельчайших пузырьков воздуха, которые являются зародышевыми центрами кавитации. В дегазированной жидкости кавитация отсутствует. В следующий момент, когда в жидкости наступает период высокого давления, образовавшиеся ранее пузырьки схлопываются. При захлопывании пузырьков газа возникают большие локальные давления порядка тысяч атмосфер, образуются сферические ударные волны.

В кавитационных пузырьках появляются новые поверхности, а на них в результате больших напряжений – электрические заряды, которые вызывают ионизацию среды. Молекулы воды расщепляются на H^+ и OH^- , появляется перекись водорода, а в присутствии азота – азотные и азотистые кислоты. Возможна фиксация при помощи ультразвука молекулярного азота органическими кислотами с образованием

аминокислот, которые идут на построение белка. Этим объясняется роль ультразвука в регуляции синтеза белка.

Таким образом, сложное движение пузырьков, их схлопывание, слияние друг с другом и т.д. сопровождается образованием микропотоков, выделением энергии, локальным нагревом среды, ее ионизацией и свечением. Эти эффекты оказывают влияние на вещество: происходит разрушение находящихся в жидкости твердых тел (кавитационная эрозия), возникает перемешивание жидкости, инициируются или ускоряются различные физические и химические процессы.

Изменяя условия протекания кавитации, можно усиливать или ослаблять различные кавитационные эффекты, например, с ростом частоты УЗ увеличивается роль микропотоков и уменьшается кавитационная эрозия, с увеличением давления в жидкости возрастает роль микроударных воздействий. Увеличение частоты обычно приводит к повышению порогового значения интенсивности, соответствующей началу кавитации, которое зависит от рода жидкости, ее газосодержания, температуры и т.д. Для воды в низкочастотном УЗ диапазоне при атмосферном давлении оно обычно составляет 0.3–1.0 Вт/см².

Особенности применения ультразвука в медицинских целях

Применение ультразвука в медицинских целях основывается на эффектах, возникающих в биологических системах при прохождении через них УЗ волн. Ультразвук оказывает на биологические системы комплексное воздействие – тепловое, механическое, химическое, электрофизическое.

В биологических тканях под влиянием непрерывного нефокусируемого УЗ интенсивностью выше 0.3 Вт/см² может также происходить образование микропузырьков – кавитация. В тканях она сопровождается образованием ряда химических соединений (например, перекиси водорода), свободных радикалов, способных вступать в реакции с макромолекулами и макромолекулярными комплексами, существенно меняя их свойства. В результате заметно увеличивается проницаемость клеточных мембран и ускоряется процесс диффузии веществ, что дает возможность вводить внутрь клеток (например, патологических клеток раковых опухолей) различные лекарственные средства, включая химиотерапевтические препараты, средства генной терапии и не проходящие через мембраны высокомолекулярные соединения. При этом клетки сохраняют способность к восстановлению целостности своих мембран в течение считанных минут.

На настоящий момент ультразвук широко применяется в медицине для диагностики и лечения различных патологий и заболеваний. Ультразвук с различными параметрами используют для обработки инфицированных ран, стерилизации инструментов и материалов, определения механической резистивности мембран эритроцитов и лейкоцитов и др. Отмечается также небольшой антисептический эффект

ультразвука: при ультразвуковом воздействии уменьшается ацидоз, кислотность среды смещается в щелочную сторону, что в определенной степени приводит к противовоспалительному эффекту. Также ультразвук широко используют для фонофореза, т.е. введения в организм лекарственных веществ через неповрежденную кожу. В последнее время ведутся многочисленные исследования по использованию ультразвука для лечения онкологических заболеваний. Так, изучается возможность разрушения с помощью ультразвука кровеносных сосудов, питающих клетки раковой опухоли.

Ультразвук, применяемый в терапевтических целях, различается по интенсивности, длительности воздействия, а также по режиму генерации (непрерывный и импульсный). Интенсивность ультразвука до 0.4 Вт/см^2 считается низкой, в пределах $0.5 - 0.8 \text{ Вт/см}^2$ – средней, $0.9 - 1 \text{ Вт/см}^2$ и выше – высокой. Как правило, в лечебных целях используют ультразвук интенсивностью не выше 1 Вт/см^2 . В непрерывном режиме генерируют поток ультразвуковых волн на протяжении всего времени воздействия. Импульсный режим имеет более щадящий характер; он предусматривает применение импульсов ультразвука с частотой 50 Гц и длительностью 2; 4 или 10 мсек.

Организм по-разному реагирует на непрерывное и периодическое ультразвуковое воздействие. Вследствие этого в зависимости от требуемого эффекта используют УЗ того или иного характера. Так, в физиотерапии, в основном, применяют непрерывный и импульсный ультразвук с частотой в пределах $0.8 - 3 \text{ МГц}$ и интенсивностью $0.05 - 1 \text{ Вт/см}^2$. В диагностических целях применяют УЗ с частотой $1 - 10 \text{ МГц}$ в непрерывном режиме при интенсивности УЗ, не превышающей 0.05 Вт/см^2 , либо в импульсном режиме при интенсивности УЗ, измеряемой десятками и сотнями Вт/см^2 ; вместе с тем средняя интенсивность ультразвука во времени не превышает 0.01 Вт/см^2 , что достигается применением коротких (10^{-6} сек) импульсов с частотой их следования в пределах 10^3 импульсов в секунду. В ультразвуковой хирургии применяют инструменты, режущий край которых непрерывно колеблется с частотами $10 - 100 \text{ кГц}$ и амплитудой $5 - 50 \text{ мкм}$. Используют также импульсный и непрерывный фокусированный УЗ с частотами $0.5 - 5 \text{ МГц}$ и интенсивностью в фокальной области от единиц до десятков тысяч Вт/см^2 .

Следует также отметить, что при распространении ультразвука в различных тканях и средах наблюдается его постепенное затухание, которое зависит как от акустических свойств среды (акустического сопротивления), так и от длины УЗ-волны. Обычно принимается, что величина, характеризующая затухание в мягких тканях, приближенно составляет $0.5 \text{ дБ/[МГц}\cdot\text{см]}$. При рабочих частотах медицинского ультразвука зависимость затухания от частоты считается линейной, т.е. чем выше частота ультразвуковых колебаний, тем сильнее поглощается УЗ в данной среде. Причиной этого затухания являются множественные

релаксационные процессы, происходящие в границах тела, т.е. в связях между водой и длинноцепными биохимическими молекулами. Для жировых тканей и тканей с высоким содержанием коллагена, таких как сухожилия и кожа, характерно затухание выше среднего, в то время как в мозговых и зародышевых тканях затухание низкое (жировая ткань поглощает ультразвук примерно в 4 раза, мышечная – в 10 раз, а костная – в 75 раз сильнее, чем кровь). Вследствие этого для воздействия на внутренние органы и ткани в физиотерапии используют УЗ с частотой 800 – 900 кГц, а в дерматологии частоту ультразвука повышают до 2.5 – 3 МГц. Интенсивность ультразвука частотой 800 – 900 кГц уменьшается примерно вдвое в мягких тканях на глубине 4 – 5 см, а при частоте порядка 3 МГц – на глубине 1.5 – 2 см. Скелетные и сердечные мышцы показывают значительную анизотропию в затухании и обратном рассеянии. Так, затухание вдоль волокон в три раза больше, чем поперек них.

Наиболее сильное поглощение ультразвука наблюдается на границе раздела двух сред с различными акустическими свойствами (кожа – подкожная клетчатка, фасция – мышца, надкостница – кость и др.). Чем значительнее различие в акустическом сопротивлении двух сред, тем большая часть ультразвукового излучения поглощается. На границе раздела таких сред, как мышечная ткань – кость, поглощается около 30 – 40% энергии излучения, т.к. акустическое сопротивление (акустическая плотность) костной ткани значительно выше, чем мягких тканей, а на границе мягкие ткани – газ или жидкость – газ поглощение УЗ является практически полным, т.к. газовая среда не проводит ультразвуковых волн. Поглощение ультразвука заметно меняется при изменении состояния какой-либо ткани в связи с развитием в ней патологического процесса (отек, инфильтрация, фиброз и др.).

Таблица 5.3. Скорости распространения ультразвука в различных тканях.

Тип ткани	Скорость распространения (м/с)
Мягкие ткани (в среднем)	1540
Головной мозг	1541
Жировая ткань	1450
Печень	1549
Почка	1561
Мышцы	1585
Кости черепа	4080

С точки зрения физики УЗ ткани человеческого тела близки по своим свойствам жидкой среде. При нормальной температуре тела скорость ультразвука во всех мягких тканях составляет примерно 1450 – 1650 м/с в зависимости от природы и концентрации веществ в единице объема ткани. Наименьшая скорость наблюдается в жировых тканях, а наибольшая – в

коже. Во многих мягких тканях, включая мышцы, кровь, печень и почки, диапазон скоростей достаточно близок к среднему значению (таблица 5.3). Поэтому во всех системах диагностики используют скорость 1540 м/с, предложенную для калибровки. Дисперсия скорости ультразвука в мягких тканях весьма незначительна и, как правило, составляет 0.1 %.

Влияние ультразвука на органические микрокапсулы

На настоящий момент практическое использование ультразвука в медицинских целях ограничивается мощностью ультразвукового излучения, необходимого для разрушения микрокапсул. Поэтому основная задача сводится к уменьшению мощности ультразвука до доз, которые применяются в терапевтических целях, с тем, чтобы исключить или значительно уменьшить негативное разрушающее воздействие ультразвука на ткани и органы человеческого организма. С этой точки зрения перспективным представляется увеличение частоты ультразвука при некотором постоянном значении его мощности. В случае микрокапсул необходимо исследование различных режимов воздействия на них ультразвука, а также исследование влияния свойств самих капсул на их чувствительность к ультразвуковому воздействию.

Основное влияние на органические микрокапсулы ультразвук оказывает за счет кавитации, т.е. образования и последующего схлопывания пузырьков газа в жидкости, приводящего к локальному выделению энергии большой мощности. При этом ультразвуковая обработка капсул только нарушает целостность оболочек и не вызывает изменения их толщины и состава. Целостность микрокапсул зависит от времени воздействия ультразвука, его мощности, частоты, строения оболочки (количества полиэлектролитных слоев в ней, наличия наночастиц различных металлов, а также от объемной фракции наночастиц). Так, исследование воздействия ультразвука различной интенсивности и длительности на целостность оболочек полиэлектролитных и нанокомпозитных микрокапсул $(\text{ПАА/ПСС})_8$ и $(\text{ПАА/ПСС})_2(\text{ПАА/Fe}_3\text{O}_4)_4(\text{ПАА/ПСС})_2$ показало, что ультразвуковое воздействие с частотой 20 кГц разрушает полиэлектролитные оболочки и высвобождает инкапсулированное вещество. По мере увеличения времени облучения степень повреждения капсул возрастает (рис. 5.3.14), а размер фрагментов оболочки уменьшается, тогда, как с ростом мощности ультразвука размер фрагментов оболочек увеличивается. Так, при относительно низкой мощности (100 Вт) образуются малые фрагменты, средний размер которых составляет порядка 2 мкм, тогда как при высоких мощностях (500 Вт) каждая микрокапсула делится на два-три фрагмента размером ~ 16 мкм. Данное свойство может быть связано с различиями в механизмах формирования кавитационных пузырьков в гетерогенных смесях, таких как суспензии и коллоидные растворы. Формирование микропузырьков проходит более интенсивно при малых мощностях ультразвука, причем в данном случае их размеры очень малы. Благодаря

этому кавитационные пузырьки могут образовываться внутри полиэлектролитной оболочки на границе раздела полиэлектролит-вода, главным образом вблизи наночастиц магнетита Fe_3O_4 , т.к. они представляют собой существенную неоднородность в объеме полиэлектролитной стенки капсулы. Последующее схлопывание кавитационных микропузырьков нарушает целостность оболочки сразу во многих местах и в результате образуется большое число фрагментов малых размеров (1-3 мкм). Увеличение мощности ультразвука увеличивает размер кавитационных пузырьков и уменьшает их общее количество. Такие пузырьки могут формироваться либо внутри полиэлектролитной капсулы, либо в окружающей капсулу водной среде. В результате разрушающее воздействие кавитационных пузырьков на оболочку значительно снижается, что приводит к ее разделению всего на несколько фрагментов достаточно крупного размера.

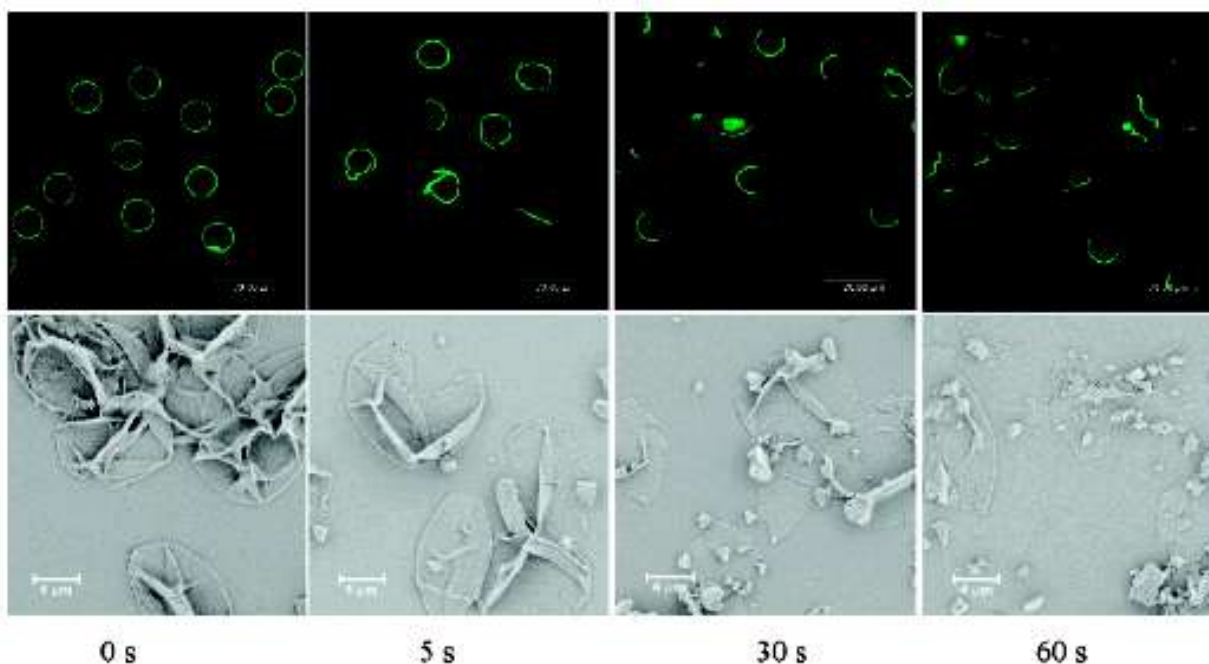


Рис. 5.3.14. Результат влияния ультразвука на оболочки нанокompозитных микрокапсул со структурой $(\text{ПАА/ПСС})_2(\text{ПАА/Fe}_3\text{O}_4)_4(\text{ПАА/ПСС})_2$ в зависимости от времени облучения [11]

Состав полиэлектролитной оболочки также влияет на чувствительность капсул к ультразвуку. Так, увеличение общего числа полиэлектролитных слоев в оболочке микрокапсул, т.е. увеличение толщины оболочки, требует более продолжительного времени ультразвукового воздействия, т.е. с ростом числа слоев чувствительность капсул к ультразвуку снижается.

Присутствие неорганических наночастиц в оболочке капсул существенно повышает их чувствительность к ультразвуковому воздействию. Так, облучение ультразвуком микрокапсул, содержащих и не содержащих наночастицы магнетита в оболочке, дает различные результаты: при одинаковых условиях воздействия капсулы с

наночастицами магнетита разрушаются, а при их отсутствии – лишь деформируются. Это связано с тем, что введение слоев наночастиц в состав оболочки делает ее более тонкой и вносит неоднородность, которая уменьшает эластичность капсул и, следовательно, увеличивает их чувствительность к ультразвуку. Данная тенденция наблюдается для разных типов наночастиц: серебра, золота и магнетита. Показано, что при увеличении числа слоев наночастиц магнетита в оболочке, т.е. при увеличении их объемной фракции, чувствительность капсул к ультразвуку уменьшается. Данная особенность, скорее всего, связана с проникновением наночастиц между слоями полимера, что приводит к более равномерному распределению наночастиц по всему объему оболочки. Это делает состав оболочки более однородным, повышает ее эластичность, т.е. увеличивает механическую прочность капсулы в целом и уменьшает ее чувствительность к ультразвуку.

Эффективность результата ультразвукового воздействия можно регистрировать по изменению флуоресцентного сигнала от раствора супернатанта до и после ультразвуковой обработки капсул с закапсулированным красителем в их объеме.

В настоящее время реализована возможность использования ультразвука для разрушения капсул при проведении контролируемого катализа различных химических реакций. В дальнейшем предложенная методика может быть использована для создания объектов адресной доставки лекарственных веществ и их дистанционного высвобождения с помощью ультразвука в непосредственной близости от поврежденных клеток организма. При этом важную роль играют как состав и структура оболочки капсул, так и параметры ультразвука, такие как частота, мощность и время воздействия. В связи с этим изучение влияния ультразвукового излучения с различными параметрами на микрокапсулы с полиэлектролитными и нанокомпозитными оболочками представляет большой научный и практический интерес.

Вопросы к главе:

1. Какие полимеры называют «полиэлектролитами»? Как подразделяют полиэлектролиты в зависимости от природы функциональных групп, входящих в состав их макромолекул.
2. Что такое изоэлектрическая точка белка?
3. Изложите технологию метода полиионной сборки. Какие вещества используют для формирования полиионных пленок?
4. Поясните механизм взаимодействия макромолекул полиэлектролитов в процессе формирования мультислойной пленки.
5. Как с помощью подбора условий адсорбции можно влиять на свойства получаемых полиионных покрытий? Приведите примеры.
6. Поясните «зонную модель» роста полиионной мультислойной пленки.

7. В чем заключается принцип метода пьезокварцевого микровзвешивания?
8. Что представляет собой пьезокварцевый резонатор?
9. Какой эффект лежит в основе метода микровзвешивания?
10. Охарактеризуйте модель метода пьезокварцевого микровзвешивания. Какие принципы лежат в основе теории Зауэрбрея?
11. Опишите технологию метода полиионной сборки применительно к микро- и наночастицам и созданию микрокапсул.
12. Приведите примеры полиэлектролитов, используемых для формирования оболочек микрокапсул.
13. Приведите примеры материалов, используемых в качестве матричных ядер. Какие требования предъявляются к материалу ядра и растворителю.
14. Приведите схему получения сферических частиц карбоната кальция. Какие параметры влияют на размер и дисперсность образующихся микрочастиц.
15. Какие методы применяются для исследования свойств микрокапсул?
16. Поясните зависимость проницаемости оболочек капсул от различных факторов среды (рН, ионной силы, природы растворителя, температуры).
17. На чем основаны известные способы капсуляции веществ?
18. Что такое нанокомпозит? Способы формирования нанокомпозитных микрокапсул.
19. Каким образом обеспечивается чувствительность оболочек микрокапсул к внешним воздействиям? С помощью каких внешних воздействий можно реализовать дистанционное управление проницаемостью оболочек микрокапсул?

5.4. Список использованных источников

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7(1). С. 51.
2. Портнов С.А., Яценко А.М., Губский А.С. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 5. С. 1.
3. Decher G. // Science (Washington, D.C.). 1997. V. 277. P. 1232.
4. Antipov A.A. Polyelectrolyte multilayer capsules as controlled permeability vehicles and catalyst carriers // Dissertation, Golm, Universität Potsdam. 2003. – 100 p.
5. Karen Köhler. Temperature-Induced Rearrangements of Polyelectrolyte Multilayer Capsules: Mechanisms and Applications // Dissertation, Potsdam. 2006.
6. Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V.I., Mohwald H // Polym. Adv. Technol. 1998. V. 9(10-11). P. 759.

7. *Antipov A.A., Shchukin D., Fedutik Y., Petrov A.I., Sukhorukov G.B., Mohwald H.* // Colloid. Surf.: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 224. P. 175.
8. *Володькин Д.В.* Имобилизация белков в микрочастицы, сформированные методом последовательной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов // Диссертация на соискание уч. ст. кан. хим. наук. Москва, МГУ, 2005.
9. *Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Möhwald H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. №16. P. 2201.
10. *Иноземцева О.А., Портнов С.А., Колесникова Т.А., Горин Д.А.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2(9-10). С. 68.
11. *Shchukin D.G., Gorin D.A., Möhwald H.* // Langmuir. 2006. V.22. P.7400.
12. *Колесникова Т.А., Хлебцов Б.Н., Горин Д.А., Щукин Д.Г.* // Российские нанотехнологии. 2008(9-10) (в печати).
13. *Катрлл Р.В.* Химические сенсоры. - М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
14. *Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры. - М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
15. *Коренман Я.И., Кучменко Т.А.* Применение пьезоэлектрических сенсоров в решении актуальных эколого-аналитических задач // Сенсор. 2002(1). С. 24.
16. *Горин Д.А., Щукин Д.Г., Михайлов А.И., Кёлер К., Сергеев С.А., Портнов С.А., Таранов И.В., Кислов В.В., Сухоруков Г.Б.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32(2). С.45.
17. *Caruso F., Trau D., Mohwald H., Renneberg R.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 1485.
18. *Gorin D.A., Shchukin D.G., Koksharov Yu.A. et. al.* // Saratov Fall Meeting 2006: Nanostructures and nanoparticles: fabrication, properties, and applications. Edited by Zimnyakov D.A. Pros. SPIE; 6536, P. 24.
19. *Голямина И.П.* Ультразвук: Маленькая энциклопедия. - М.: Сов. Энциклопедия. 1979.
20. Большая Советская Энциклопедия. (В 30 томах). *Гл. ред. А.М. Прохоров.* Изд. 3-е. - М.: Советская энциклопедия. - Т.26. Тихорецк – Ульяново. 1977. - 624 с.
21. Большая медицинская энциклопедия: [в 30-ти т. АМН СССР]. *Гл. ред. Б.В. Петровский.* Изд. 3-е. – М.: Советская энциклопедия. – Т. 26. Углекислые воды – Хлор. 1985. - 560 с.
22. *Балдев Радж, Раджендран В., Паланичами П.* Применение ультразвука. – М.: Техносфера, 2006. – 576 с.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Проведение измерений

Формирование ленгмюровских монослоев и исследование их поведения при сжатии, а также перенос монослоев на твердые подложки осуществляют на установке УНМ-2, представленной на рис. 1.

Описание установки

Установка УНМ-2 для получения пленок по методу Ленгмюра–Блоджетт приведена на рис. 1. Она состоит из ленгмюровской ванны (12), блока измерения (2) и управления (1) (БИУ).

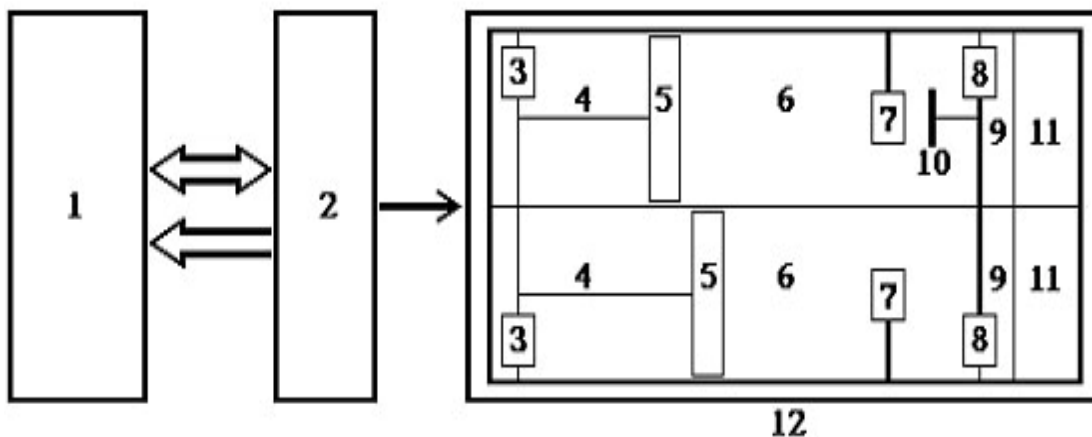


Рис. 1. Общая схема установки УНМ-2

1 – блок управления; 2 – блок измерения; 3 – двигатель подвижного барьера; 4 – реохорда; 5 – подвижный барьер; 6 – рабочая зона ванны; 7 – датчик поверхностного давления; 8 – двигатель перемещения подложки; 9 – неподвижный барьер; 10 – подложкодержатель с подложкой; 11 – буферная зона ванны; 12 – ленгмюровская ванна.

Ленгмюровская ванна имеет два отделения для нанесения монослоев. Каждое отделение разделено на буферную (6) и рабочую (11) зоны. В рабочей зоне с помощью подвижного барьера (5) на поверхности воды формируется монослой молекул поверхностно-активных веществ. Буферная зона служит для погружения или вывода подложки из воды при нанесении пленок ЛБ. Для перемещения подложки из одного отделения в другое и погружения ее в воду служит двигатель (8). Двигатель (3)

перемещает подвижный барьер. Датчиком поверхностного натяжения (7) являются весы Вильгельми.

Конструктивно в установку заложена возможность измерения величины рабочей площади в каждом из отделений ванны – по сопротивлению проволочных реохорд (4), длина которых зависит от положений подвижных барьеров.

Порядок действий при проведении измерений изотерм сжатия

1. Наполнить емкость дистиллированной водой (использовать трехлитровую банку с отметкой).
2. Измерить pH воды (5.5), температуру воды и воздуха.
3. Внести данные в таблицу – протокол измерений, выданный инженером (см. рис. 2).
4. При необходимости растворить в емкости заранее рассчитанные навески добавок³⁾.
5. Измерить pH полученной субфазы. Если полученное значение показателя pH не удовлетворяет условию эксперимента, сместить pH в щелочную либо кислотную область, добавляя раствор гидроксида натрия (NaOH), гидрокарбоната натрия (NaHCO₃) или соляной кислоты (HCl). Изменения состава субфазы внести в протокол измерений.

Дата	файл	экспер-тор	
вещество (B ₁ :B ₂)		кто капал р-р	
соотношение (B ₁ :B ₂)		способ получения воды	дистил. деион.
растворитель (P ₁ :P ₂)		где получена	R = МОм
соотношение (P ₁ :P ₂)		pH	в-во (для смещения pH)
дата приготовления раб. р-ра		Добавки	
С раб. раствора	(моль/л)	Конц-я Me ⁺	(моль/л)
V аликвоты (V ₁ :V ₂)	(мл)	T воды нач / кон	(град.С)
Δt (на точке)	0:00:15 (с)	T вода нач / кон	(град.С)
Время испар-я р-рителя	0:10:00 (мин)	Уст. "0"	нач/кон σ ₀ нач/кон =
Ширина ванны	12 (см)	№ ванны	2 освещение
Δt (при испар-я р-рителя)	0:00:30 (с)		σ _{авт} = (мН/м)
№ п/п	время ч м с	L (см)	σ (мН/м)
1		47,0	
2	0:00:30		
3	0:01:00		
41	0:15:00	37,0	
42	0:15:15	36,5	
43	0:15:30	36,0	
81	0:25:00	17,0	
82	0:25:15	16,5	
83	0:25:30	16,0	

Рис. 2 Образец протокола для исследования монослоев.

6. Протереть ватным тампоном, обернутым батистом и смоченным этиловым спиртом, внутреннюю поверхность ванны, барьеры, детали образцов. После этой процедуры полость ванны заполнить полученной субфазой.
7. Провести контроль чистоты поверхности воды по величине ее поверхностного натяжения.
8. Провести предварительное обслуживание установки.
 - а. Провести подготовительные операции по подготовке пластинки Вильгельми к измерениям. Для этого повесить пластинку Вильгельми⁴⁾ на

³⁾ Для получения на поверхности воды монослоев солей жирных кислот необходимо в качестве водной субфазы использовать растворы солей металлов с концентрациями $1 \div 10 \times 10^{-3}$ моль/л).

нижнем изгибе упругой проволоочки датчика поверхностного натяжения таким образом, чтобы нижняя грань пластинки касалась поверхности жидкой субфазы. Выдержать пластинку некоторое время для полного пропитывания ее водой (до тех пор, пока показания на индикаторе не перестанут изменяться).

б. *Установить «0» установки УНМ-2.* Для этого нажать кнопку «Уст.0», проверить наличие на индикаторе показания 00.0 мН/м. При необходимости вращением регулятора «Уст.0» добиться нулевых показаний на индикаторе.

с. *Откалибровать датчик по начальному весу пластинки Вильгельми.* Для этого повесить пластинку Вильгельми на верхнем изгибе упругой проволоочки датчика поверхностного натяжения. Вращая пластиковую втулку датчика и, смещая, тем самым, по вертикали индукционную головку весов Вильгельми относительно ферритового стержня, находящегося внутри нее, добиться нулевых показаний на индикаторе.

д. *Откалибровать датчик по поверхностному натяжению чистой поверхности жидкой субфазы⁵⁾.* Для этого повесить пластинку Вильгельми на нижнем изгибе упругой проволоочки датчика поверхностного натяжения, а затем, нажимая и удерживая кнопку (прямая стрелка вправо или прямая стрелка влево) управления движением подвижного барьера, сместить этот барьер в положение, соответствующее максимальной площади рабочей зоны ванны. Проконтролировать изменение показаний на индикаторе и сместить барьер в положение, соответствующее минимальной площади рабочей зоны ванны. Вновь проконтролировать изменение показаний на индикаторе. Изменение показаний на индикаторе при перемещениях барьера в какую-либо сторону менее чем на 0,5 мН/м свидетельствует о достаточной чистоте поверхности водной субфазы. В случае больших отклонений поверхность необходимо дополнительно очистить, применяя вакуумную систему. При достижении достаточной чистоты поверхности выставить на индикаторе показания 72.8 мН/м, вращая тонкой отверткой переменный резистор через отверстие «Калибр.». е. После этого можно приступить к работе⁶⁾.

9. *Сформировать на поверхности жидкой субфазы монослой.* Для этого на ее поверхность пипеткой аккуратно нанести необходимый объем ($V_{ал}$) рабочего раствора в соответствующем растворителе. Следуя рекомендациям инженера или преподавателя, выждать время необходимое для полного испарения растворителя (как правило, 10-20 минут),

⁴⁾ Пластинка Вильгельми представляет собой вырезанную из чистого фильтра трапецию с длиной нижнего основания 20 мм. Она подвешивается на тонкой проволочке длиной около 35-50 мм за точку близкую к середине верхнего основания

⁵⁾ Проводится инженером (или непосредственно под его контролем).

⁶⁾ При этом поверхность воды с монослоем необходимо периодически визуальнo контролировать. Она должна быть без разводов, пылинок, следов коллапса. В случае загрязнения поверхности монослоя работу на установке остановить, монослой снять с поверхности, и дальнейшую работу продолжить только после внесения соответствующих корректив.

отслеживая и записывая в протокол эксперимента изменения поверхностного натяжения.

10. *Снять изотерму сжатия.* Для этого, сместить подвижный барьер на расстояние 5 мм, выдержать паузу в 15-30 с (в соответствии с рекомендациями инженера или преподавателя), снять и записать в протокол показания датчика поверхностного натяжения. Повторить процедуру смещения барьера и измерения поверхностного натяжения до тех пор, пока барьер не приблизится к пластинке Вильгельми на расстоянии 3 – 5 см.

11. После проведения эксперимента очистить поверхность с помощью вакуумной системы и слить субфазу, если в ней нет необходимости.

12. Внутреннюю поверхность ванны, барьеры, детали образцов протереть ватным тампоном, обернутым батистом и смоченным этиловым спиртом.

13. Данные занести в электронную таблицу (см. рис. 1.7). Рассчитать основные параметры монослоев по формулам 1.2, 1.3, 1.6, 1.8⁷⁾.

14. Построить график π - A зависимости и результаты эксперимента обсудить с преподавателем.

Контрольные вопросы:

1. Причина возникновения поверхностного натяжения (поверхностного давления) и его связь с энергетическими понятиями.
2. Изотермы сжатия. Фазовые состояния квазидвумерного монослоя, их характеристики, формулы, описывающие различные фазовых состояния.
3. Параметры, характеризующие монослой (определения), соотношение между π и трехмерным давлением.
4. Понятие о поверхностно-активных веществах и поверхностной активности, примеры ПАВ, применение ПАВ в технике и технологии.
5. Изменение изотерм сжатия, связанное с нестабильностью монослоев на поверхности воды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МОНОСЛОЕВ ПАВ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Проведение измерений

Формирование ленгмюровских монослоев и их перенос на твердые подложки осуществляется на установке УНМ-2, представленной на рис. 1 в лабораторной работе № 1 «Исследование монослоев поверхностно-активных веществ на водной поверхности». Там же приведены описание

⁷⁾ Рассчитать параметр ζ_{π} по указанной формуле, при проведении серии экспериментов с различными условиями формирования монослоев, например, при исследовании условий перехода молекул жирных кислот в молекулы солей жирных кислот.

установки, инструкция по работе с ней и подготовительные процедуры (см. п.п. 1 – 9 раздела «Порядок действий при проведении измерений изотерм сжатия» лабораторной работы № 1).

Далее, стабильность монослоя исследуют, руководствуясь следующими рекомендациями:

1. После нанесения капли и окончания времени испарения растворителя перейти в режим автоматического поджатия монослоя (нажать кнопку «Авт.»), дождаться, когда на индикаторе высветится заданное значение давления, и начать запись в протокол эксперимента значений L (положение подвижного барьера) при изменении времени t .
2. Пересчитать данные для определения механизма релаксации монослоя, построить графики в различных координатах.

Завершить работу на установке, следуя рекомендациям, приведенным в п.п. 11, 12 раздела «Порядок действий при проведении измерений изотерм сжатия» лабораторной работы № 1.

Контрольные вопросы:

1. Что понимается под стабильностью монослоя, сформированного на поверхности жидкой субфазы.
2. Методы исследования стабильности, особенности модельного подхода и экспериментальной реализации каждого из методов.
3. Критерии выявления преимущественного механизма релаксации монослоя.
4. Приведите примеры того, как изменение механизмов релаксации может быть связано с изменениями условий проведения эксперимента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ПЕРЕНОС МОНОСЛОЕВ НА ТВЕРДЫЕ ПОДЛОЖКИ. СПОСОБЫ ПЕРЕНОСА. КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕНОСА

Проведение измерений

Формирование ленгмюровских монослоев и их перенос на твердые подложки, осуществляется на установке УНМ-2, представленной на рис. 1 (лабораторная работа № 1). В начале работы на установке необходимо провести предварительные процедуры, описанные в разделе «Порядок действий при проведении измерений изотерм сжатия» п.п. 1–9 указанной лабораторной работы.

Порядок действий при нанесении монослоев на твердую подложку

1. Очистить подложки (обезжиривание кипячением в перекисно-аммиачном растворе, этиловом, изопропиловом спирте или другом растворителе) по рекомендации инженера или использовать заранее подготовленную подложку.
2. Закрепить подложку в специальном держателе.
3. Задать поверхностное давление на УНМ-2, нажав кнопку «Уст.Д.» и вращая регулятор «Уст.Д.» (значение текущего поверхностного натяжения на индикаторе)
4. После истечения времени, необходимого для испарения растворителя перейти в режим автоматического поджатия монослоя: включить автомат поддержания постоянного давления, нажав кнопку «Авт.».
5. После установления необходимого давления начать перенос монослоя по одному из вышеописанных способов: нанесение монослоя провести, используя кнопки движения подложки (круглые стрелки влево, вправо). Записать значения L_1 и L_2 (положение подвижного барьера в начале и в конце движения подложки) в моменты однократного переноса монослоя.
6. После нанесения каждого монослоя сушить подложки не менее 5 минут (степень сухости контролируется визуально). С увеличением числа монослоев время сушки рекомендуется постепенно увеличивать.
7. Рассчитать коэффициент переноса, используя формулу (3.1) для каждого процесса переноса, рассчитать средние значения коэффициента переноса для X- или Z-типа нанесения.
8. Оформить протокол эксперимента и построить диаграмму, отражающую зависимость коэффициента переноса от номера монослоя.
9. Провести оценку погрешностей измерений (См. приложение).

Завершить работу на установке, следуя рекомендациям, приведенным в п.п. 11, 12 раздела «Порядок действий при проведении измерений изотерм сжатия» лабораторной работы № 1.

Контрольные вопросы:

1. Техника и способы переноса монослоев, типы образуемых пленок.
2. Количественная оценка степени переноса монослоя.
3. Влияние обработки подложки, наличия на её поверхности дефектов на перенос монослоя (величину коэффициента переноса) и на свойства получаемой пленки.
4. Реактивное и нереактивное нанесение монослоя.
5. Влияние остаточной воды на поверхности подложки на нанесение монослоев.

6. Методы измерения поверхностного натяжения (давления).
Конструктивные особенности весов Ленгмюра и весов Вильгельми.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Цель работы: получить магнитную жидкость на водной основе.

Реактивы:

1. Гексагидрат хлорида железа (III).
2. Тетрагидрат хлорида железа (II).
3. Раствор аммиака 25%.
4. Лимонная кислота (можно использовать цитраты щелочных металлов).
5. Дистиллированная вода.
6. Универсальная индикаторная бумага.

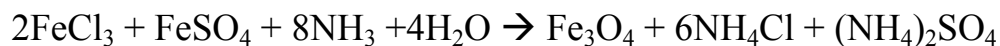
Посуда:

1. Химический стакан (150 мл).
2. Плоскодонная колба (150-200 мл).
3. Бюретка (25 мл).
4. Пипетка (не менее 5 мл).
5. Мерный цилиндр (25 мл).

Аппаратура:

1. Магнитная мешалка с подогревом «YellowLine MSH basic».
2. Электромагнит с регулируемым источником питания.
3. Термометр (до 100°C).
4. Весы «Acculab».

Наночастицы магнетита получают химическим осаждением из водного раствора солей трех- и двухвалентного железа в молярном соотношении 2:1 при добавлении 25%-го раствора аммиака. Процесс протекает по приведенному уравнению химической реакции:



Процедура приготовления:

1. Растворить в 25 мл дистиллированной воды при перемешивании 2.35 г соли железа III (хлорида или сульфата) и 0.86 г соли железа II (хлорида или сульфата).
2. Колбу, содержащую смесь солей железа II и III, поместить на магнитную мешалку и нагреть до 75-80°C. Затем при активном перемешивании по капле в вытяжном шкафу (!) добавлять в раствор

концентрированный аммиак (25%-й водный раствор), пока весь раствор не превратится в суспензию чёрного цвета.

3. Добавить к суспензии 5 мл дистиллированной воды и поставить колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на полчаса.
4. После того как образовавшиеся частицы магнетита в виде “дождя” соберутся под действием сил магнитного поля на дне колбы, осторожно слить надосадочную жидкость (примерно две трети раствора), удерживая магнитный осадок магнитом, и залить в колбу дистиллированную воду. Хорошо перемешать и снова поставить на магнит. Операцию повторять до тех пор, пока pH раствора не достигнет значения 7.5-8.5 (нежно-зелёная окраска универсальной индикаторной бумаги при смачивании её промывным раствором).
5. Растворить 1 г. лимонной кислоты либо ее соли в 2 мл дистиллированной воды.
6. После того как последний промывной раствор на две трети слит, полученный осадок смешать с раствором лимонной кислоты.
7. Смесью поместить в химический стакан и прогреть при 90°C на электрической плитке при постоянном перемешивании в течение 30 минут.
8. Полученную патоку чёрного цвета охладить при комнатной температуре, долить около 5 мл дистиллированной воды и тщательно размешать получившуюся коллоидную систему.
9. Разведённую водой патоку перенести с помощью микропипетки в центрифужные микропробирки и отцентрифугировать при 5 000 об/мин. в течение 3 минут.
10. Перелить сконцентрированную магнитную жидкость в микропробирку и поднести снаружи магнит. Жидкость потянется за ним в любом направлении. Если убрать магнит, след от жидкости будет иметь коричневатую-оранжевую окраску.
11. Охарактеризовать полученную магнитную жидкость с помощью анализатора Malvern Zetasizer Nano Series (ZS): оценить распределение по размерам и дзета-потенциал разбавленной суспензии наночастиц магнетита, следуя инструкциям инженера.

Для повышения качества магнитной жидкости можно:

1. Изменить количество лимонной кислоты (или ее концентрацию в растворе) или использовать буферный раствор лимонная кислота-цитрат натрия, pH~7.
2. Изменить скорость прибавления раствора аммиака.
3. Уменьшить время созревания кристаллов.

Контрольные вопросы:

1. Условия и механизмы образования зародышей осадков. Понятия насыщенного и пересыщенного раствора, сверхрастворимость и индукционный период.
2. Условия получения кристаллических осадков.
3. Условия получения аморфных осадков.
4. Коллоидный раствор и причины его устойчивости.
5. К какому типу осадков относится магнитная жидкость, объясните способы очистки и стабилизации наночастиц магнетита.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ

Цель работы: сформировать планарные наноразмерные покрытия методом полиионной сборки.

1. Приготовление растворов полиэлектролитов

1. Приготовить навески гидрохлорида полиаллиламина (ПАА) и полистиролсульфоната натрия (ПСС), массой 40 мг.
2. Приготовить две навески хлорида натрия, массой 0.584 г.
3. Приготовить две порции водного раствора хлорида натрия, растворив каждую приготовленную навеску в 20 мл бидистиллированной воды.
4. Растворить приготовленные навески ПАА и ПСС в водном растворе хлорида натрия.
5. Перед использованием рекомендуется выдержать растворы в течение суток при комнатной температуре для достижения фазового и химического равновесия.

2. Получение планарных наноразмерных покрытий

Перед нанесением покрытий методом полиионной сборки на кремниевые подложки последние необходимо обработать и произвести зарядку поверхности, для этого необходимо подложки монокристаллического кремния кипятить 5-15 минут в изопропиловом спирте или в перекисно-аммиачной смеси (30%-ная перекись водорода: 25% водный раствор аммиака: вода в соотношении 1:1:4).

Внимание! Все операции связанные с химической обработкой полупроводниковых материалов проводить в вытяжном шкафу без выноса химических реактивов за его пределы, в халате, перчатках и очках.

Описание автоматизированной установки «ПОЛИИОН-1М»

В состав установки входит съемное устройство вертикального перемещения подложки (кран), держатель сосудов с рабочими растворами и водой для промывки (рис. 3). Основным конструктивным элементом крана является пара винт-гайка. Винт связан с валом шагового двигателя, на гайке закреплена штанга.



Рис. 3. Внешний вид установки «ПОЛИИОН-1М»

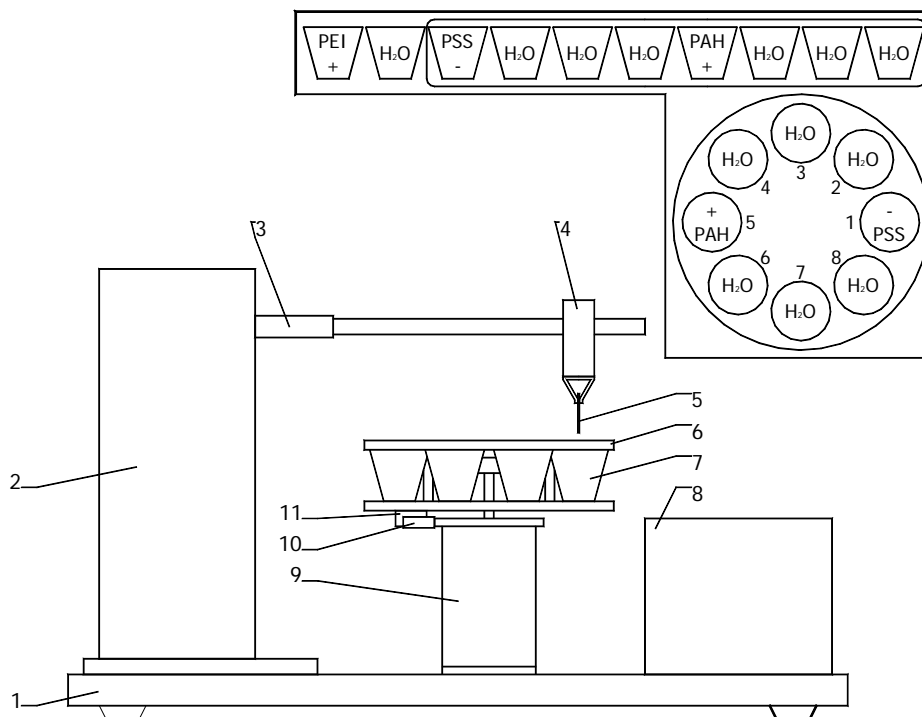


Рис. 4. Схема автоматизированной установки «ПОЛИИОН-1М»:

1-основание; 2-кран (устройство вертикального перемещения подложки); 3-штанга крана; 4-держатель подложки; 5-подложка; 6-барабан; 7-сосуды с жидкостями; 8-электронная схема управления; 9-шаговый двигатель барабана; 10-микрореле (датчик положения барабана); 11-упор.

Вращательное движение вала шагового двигателя крана преобразуется парой винт-гайка в поступательное движение штанги с закрепленной на ней посредством держателя подложки.

Держатель сосудов выполнен в виде барабана револьверного типа (рис. 4, врезка), в котором имеется восемь посадочных мест для сосудов с полиэлектролитами и водой для промывки. Данная конструктивная особенность позволяет осуществлять циклическую смену сосудов поворотом барабана, при этом подложку достаточно перемещать только вертикально. Вращение барабана относительно крана проводится с помощью шагового двигателя привода барабана (поз. 6, рис. 4).

Управление двигателями (ДШИ-200) осуществляется с помощью четырех транзисторных ключей, которые подключены к мощным логическим элементам с выходами с открытым коллектором (К155ЛН3). Входы логических элементов подключены к выходам данных параллельного порта компьютера через микросхемы гальванической развязки (К293ЛП1А). Положение штанги крана и барабана контролируется с помощью микропереключателей, подключенных к шине сигналов состояния порта.

Благодаря использованию такой схемы сопряжения установки с компьютером все управление сводится к периодической записи данных в порт и к постоянному считыванию регистра состояний порта. Для этого была разработана специальная управляющая программа для платформы Win32, интерфейс которой представлен на рис. 5.

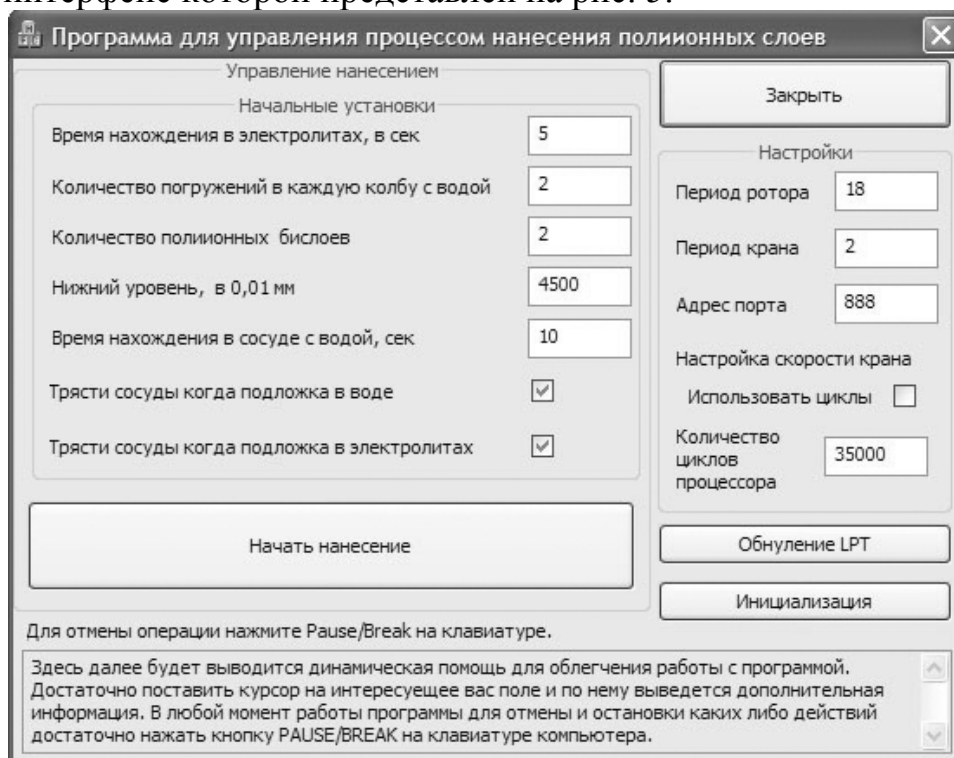


Рис. 5. Интерфейс управляющей программы автоматизированной установки «ПОЛИИОН – 1М»

В начале работы управляющая программа проводит инициализацию – держатель подложки устанавливается в верхнее положение, а барабан поворачивается таким образом, что под подложкой оказывается первый сосуд, содержащий полиэлектrolит, из которого происходит адсорбция первого слоя. Это позволяет избежать ошибки (например, если барабан был повернут вручную или работа установки была прервана). Считается, что предварительная обработка подложки, т.е. зарядка поверхности и промывка, уже выполнены. После инициализации начинается нанесение полиионных слоев.

За элементарный цикл нанесения в установке на подложку наносится один полиионный *бислой* (два слоя полиионных молекул с зарядами разных знаков). Кран опускает подложку в первый из стаканчиков, в котором находится полиэлектrolит одного знака. Уровень, до которого подложку необходимо опустить (уровень погружения), является настраиваемым параметром управляющей программы. Подложка выдерживается в стаканчике в течение времени, необходимого для адсорбции слоя полиионных молекул (время адсорбции). Время адсорбции является настраиваемым параметром управляющей программы. По истечении времени адсорбции кран поднимает подложку.

Далее следует промывка подложки. Барабан поворачивают на угол 45 градусов, под подложкой оказывается следующий из стаканчиков, в нем находится бидистиллированная вода. Кран опускает подложку в стаканчик. В погруженном состоянии подложка выдерживается некоторое время (время промывки). Время промывки является настраиваемым параметром программы. По истечении времени промывки начинается подъем подложки. Количество циклов опускания-подъема подложки (количество циклов промывки) является настраиваемым параметром управляющей программы. Далее подложка аналогичным образом промывается водой, содержащейся в следующих двух стаканчиках.

Во время промывки и/или во время адсорбции управляющая программа может управлять двигателем барабана таким образом, что он будет совершать возвратно-вращательные движения. Это обеспечивает более интенсивное перемешивание жидкостей в стаканчиках, что позволяет значительно улучшить как качество промывки, так и качество наносимых слоев.

Цикл адсорбции полиионных молекул из раствора полиэлектrolита противоположного знака аналогичен приведенному выше. После промывки подложки в последнем стаканчике барабан возвращается в исходное положение. Контроль возврата в исходное положение осуществляют с помощью микропереключателя и упора, установленного на барабане. Далее циклы нанесения повторяют необходимое число раз. Число полиионных бислоев является настраиваемым параметром управляющей программы.

Таким образом, в управляющей программе можно настроить следующие параметры:

- уровень погружения подложки в сосуды с полиэлектролитами и с водой для промывки («нижний уровень»);
- время адсорбции («время нахождения в электролитах»);
- время промывки («время нахождения в сосуде с водой»);
- количество циклов промывки («количество погружений в каждую колбу с водой»).

Кроме того, можно включить интенсификацию процесса промывки и/или адсорбции – для этого предназначены настройки «трясти сосуды, когда подложка в воде» и «трясти сосуды, когда подложка в электролитах». Помимо описанных выше параметров, отвечающих за структуру наносимого слоя, в управляющей программе есть еще ряд настраиваемых параметров, влияющих на скорость подъема/опускания подложки и скорость поворота барабана. Изменением кода управляющей программы можно добиться корректировки операций и их последовательности.

Порядок проведения измерений

1. Закрепить подложку в держателе.
2. Налить в один стаканчик раствор полиэтиленимина, в три другие – бидистиллированную воду.
3. Установить стаканчики в посадочные места на барабане автоматизированной установки.
4. Запустить управляющую программу автоматизированной установки.
5. Провести обнуление LPT.
6. Провести инициализацию.
7. Задать в управляющей программе «начальные установки».
8. Задать в управляющей программе «настройки»:
 - период ротора – 18;
 - период крана – 2;
 - адрес порта – 888;
 - использовать циклы – да;
 - количество циклов процессора – 35000.
9. Запустить процесс нанесения нажатием кнопки «начать нанесение».
10. После адсорбции слоя прекурсора с последующей промывкой завершить процесс нажатием клавиши Pause/Break на клавиатуре.
11. Далее налить в два стаканчика растворы ПАА, ПСС и шесть стаканчиков с бидистиллированной водой соответственно.
12. Установить стаканчики в посадочные места на барабане автоматизированной установки.
13. Провести инициализацию.
14. Повторить операции, описанные в пунктах 9, 10.
15. Запустить процесс нанесения нажатием кнопки «начать нанесение».

16. После окончания процесса адсорбции и промывки высушить подложку.
17. Закрывать управляющую программу, выключить установку и компьютер.

Контрольные вопросы:

1. Особенности химического строения полиионных молекул. Зависимость конформации и конфигурации молекул от параметров среды.
2. Адсорбционные параметры их учет при формировании полиэлектролитных покрытий.
3. Структура полиэлектролитных слоев при формировании на подложках.
4. Применение полиэлектролитных и нанокompозитных покрытий.
5. Зависимость свойств нанокompозитных покрытий от состава компонентов и внешних воздействий.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АДсорбЦИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: исследовать процесс адсорбции нанокompозитных систем методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Описание установок

Формирование нанокompозитной пленки осуществляется на модернизированной установке ПОЛИИОН-1М, представленной на рис. 3 в лабораторной работе № 5 «Получение планарных наноразмерных покрытий методом полиионной сборки». Исследование процесса сорбции - на мультисенсорном устройстве (рис. 6). Плата имеет отдельный импульсный блок питания на 12 В, а так же RS-232 интерфейс для подключения к компьютеру.

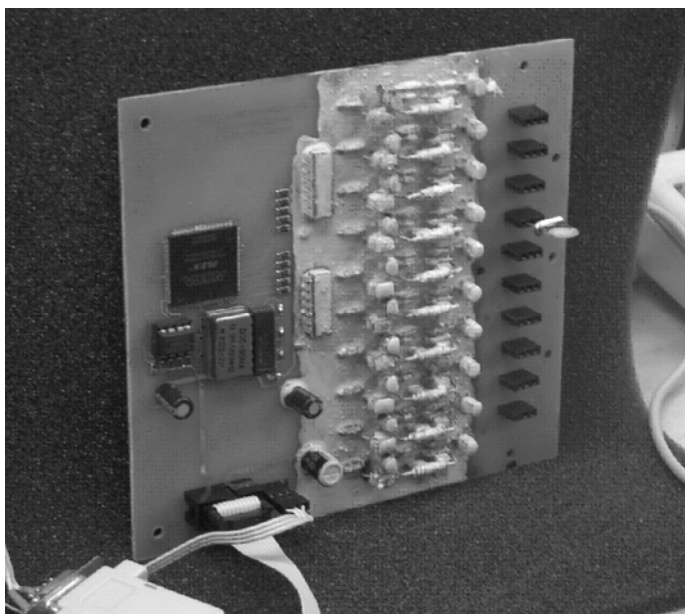


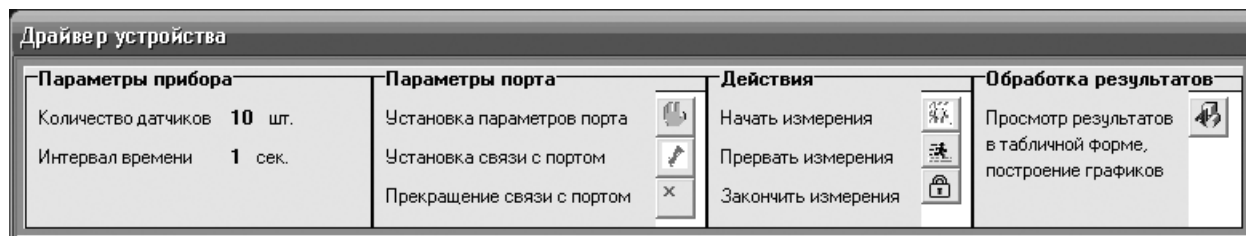
Рис. 6. 10-ти канальное мультисенсорное устройство для измерения изменения частоты пьезокварцевого резонатора (сенсора) - внешний вид платы измерения.

Проведение измерений

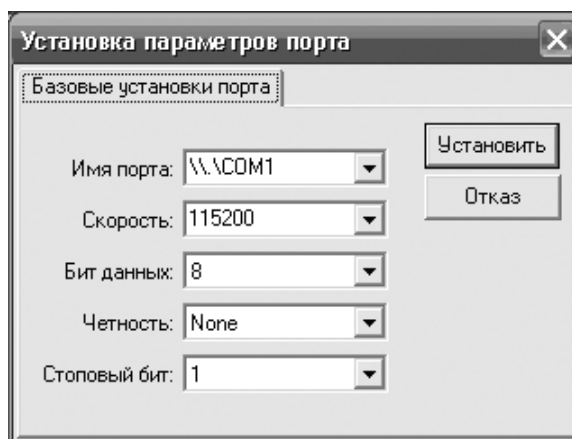
1. Получить у инженера образцы для исследования, пинцет.
2. Вскрыть корпус резонатора.
3. Определить суммарную площадь электродов – A .
4. Промыть в дистиллированной воде и сушить 15 мин.
5. Измерить частоту F_k с помощью мультисенсорного устройства.
6. Нанести первый слой промыть и сушить до полного высыхания (стабилизация частоты резонатора).
7. Измерить частоту резонатора.
8. Определить ΔF .
9. Повторять п.5-7 для получения серии измерений.
10. По формуле Зауэрбрея определить массу каждого слоя и общую массу пленки.
11. Оценить погрешности полученных результатов.
12. Сделать выводы об адсорбции веществ относительно друг друга.

Порядок проведения измерений

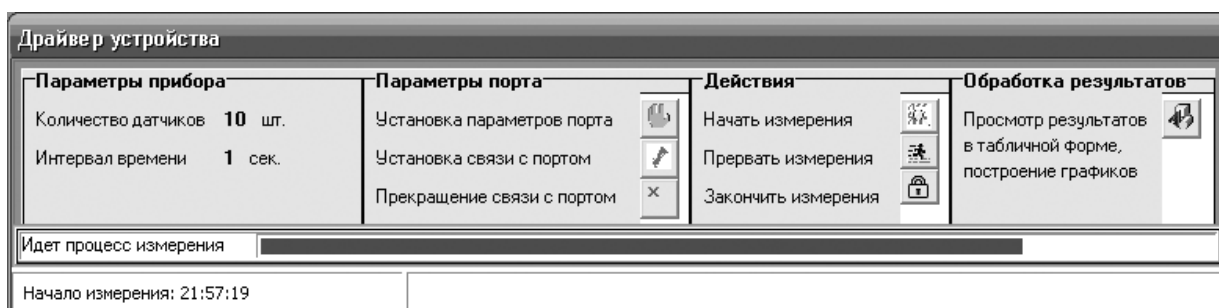
Окно программы **Drv**.



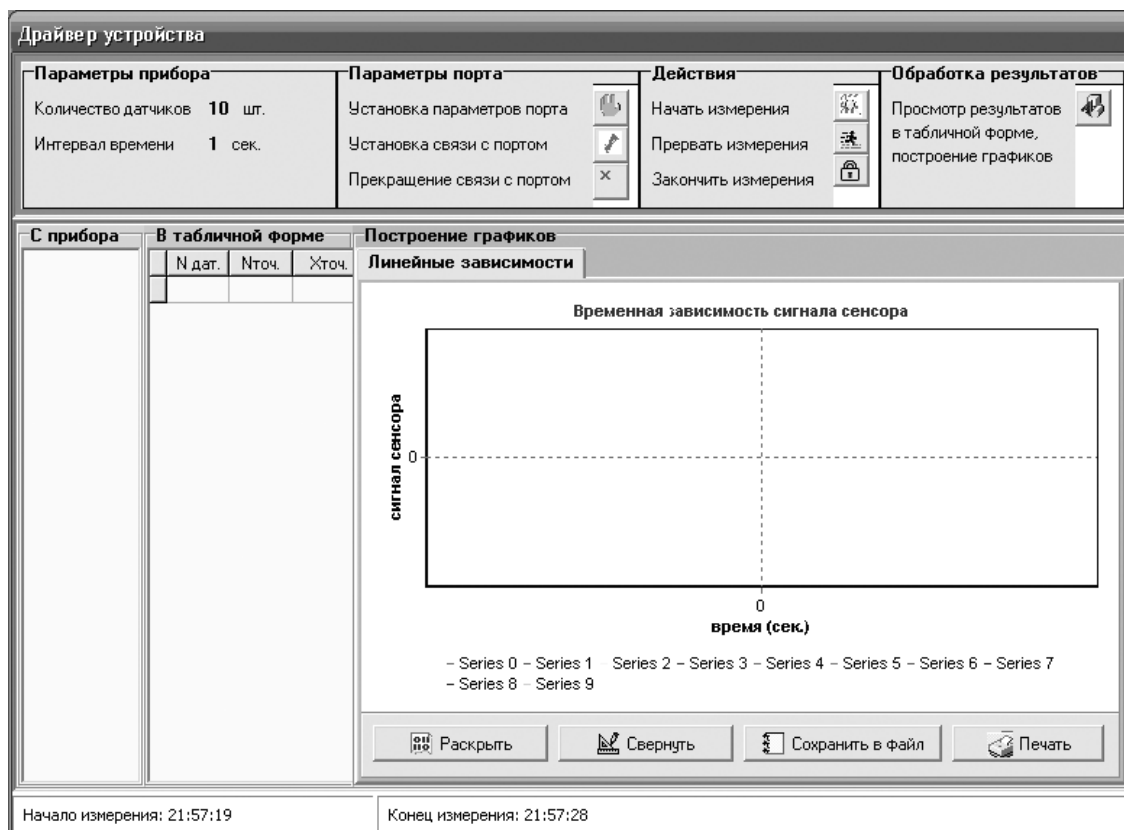
Установка параметров порта – выбрать нужный порт и нажать «Установить».



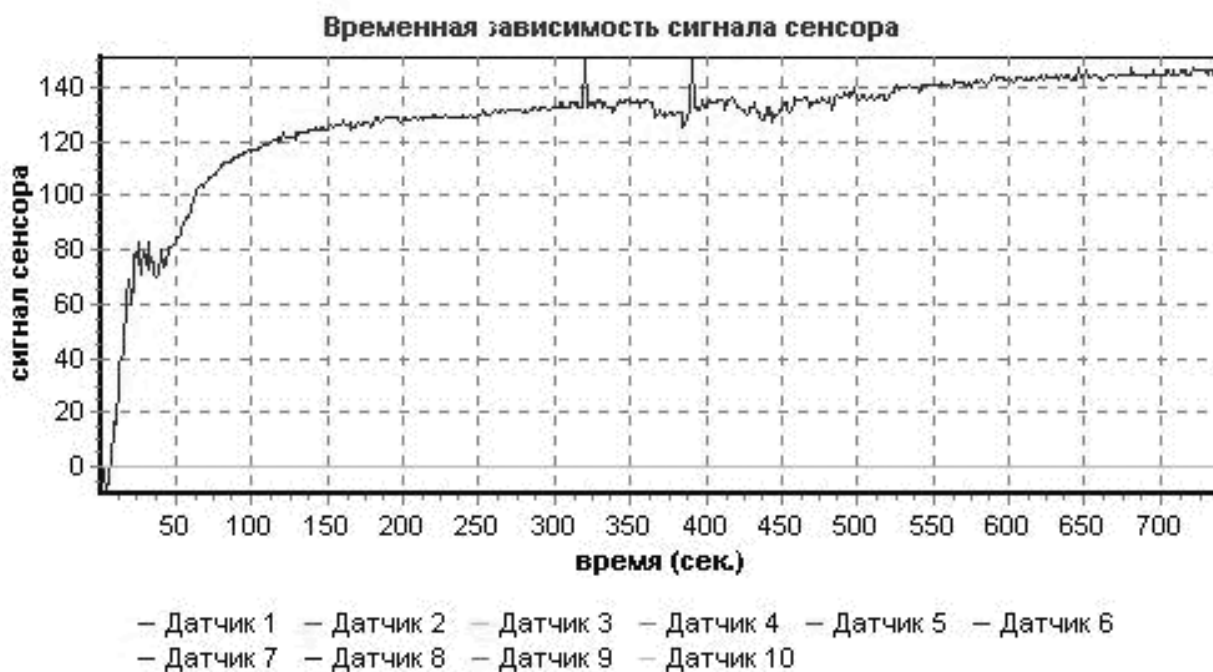
1. Установить связь с портом.
2. Установить подготовленный резонатор на соответствующее место.
3. Выбрать «Начать измерения».



4. Измерение проходит примерно от 3 до 10 мин.
5. Прервать измерения.
6. На вопрос продолжить измерения ответить **нет**, в противном случае на графике будут представлены данные от двух последовательных измерений.
7. Обработать полученные результаты. Внешний вид будет примерно следующий:



8. В столбце «с прибора» будет отображаться информация, полученная с устройства в виде действительной частоты резонатора. «В табличной форме» - будут представлены координаты графика по разным каналам, если проводилось одновременное измерение нескольких резонаторов. Пример полученного графика:



9. Зафиксировать полученные результаты, т.к. нас интересует значение в конце измерения, после выхода частоты на насыщение.

10. Прекратить связь с портом и закончить измерения.

Контрольные вопросы:

1. Принцип метода пьезокварцевого микровзвешивания и области его применения.
2. Каковы пределы измерения данного метода?
3. Математическая модель метода и теория Зауэрбрея?
4. Что используется в качестве датчика?
5. На каком эффекте основан метод микровзвешивания?
6. Могут ли внешние условия влиять на погрешность полученных результатов?
7. От чего зависит чувствительность таких микровесов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Цель работы: получить сферические микрочастицы карбоната кальция.

Получение микрочастиц CaCO_3

Реактивы:

1. Хлорид кальция.
2. Карбонат натрия.
3. Дистиллированная вода.

Посуда:

1. Химический стакан (50 мл).
2. Мерные колбы на 50 мл для приготовления растворов.
3. Промывалка.
4. Микропробирки Эппендорфа.

Аппаратура:

1. Центрифуга-миксер «ELMI».
2. Микропипетка с наконечниками.
3. Весы «Assulab».
4. Секундомер.
5. Микроскоп «Биолам – 70Д1».

Приготовление 1М раствора хлорида кальция

Навеску дигидрата хлорида кальция массой 14.7 г поместить в мерную колбу емкостью 100 мл и довести до метки деионизованной водой при перемешивании раствора. Раствору необходимо дать отстояться в течение суток перед использованием.

Приготовление 1М раствора карбоната натрия

Навеску карбоната натрия массой 10.6 г поместить в мерную колбу емкостью 100 мл и довести до метки деионизованной водой при перемешивании раствора. Раствору необходимо дать отстояться в течение суток перед использованием.

Получение микрочастиц карбоната кальция

К 2.5 мл деионизованной воды при активном перемешивании с помощью магнитной мешалки быстро прилить одновременно по 0.615 мл 1М растворов хлорида кальция и карбоната натрия. Смесь перемешивать около 30 секунд, затем суспензию образовавшихся частиц оставить на 1 минуту до полной кристаллизации карбоната кальция. Далее осадок CaCO_3 необходимо промыть деионизованной водой, отцентрифугировать и удалить супернатант (жидкую фазу). Отмывку повторяют 3 раза. После чего на полученные микрочастицы можно осуществлять адсорбцию полиэлектролитных слоев.

Процедура:

1. В стакан поместить ротор магнитной мешалки, долить 2.5 мл деионизованной воды.
2. Поместить стакан на магнитную мешалку; установить частоту вращения ротора 600 об/мин (5-6 делений на лимбе регулятора оборотов).
3. Одновременно прилить по 0.615 мл растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 .
4. Перемешивать содержимое стакана в течение 30 сек.
5. Снять стакан с магнитной мешалки и выждать 1 минуту до полной кристаллизации карбоната кальция.
6. Полученную суспензию микрочастиц перенести в центрифужные микропробирки.
7. Отцентрифугировать полученные микрочастицы в течение 10 сек (6 000 об/мин).
8. Отобрать жидкую фазу микропипеткой.
9. Залить оставшееся содержимое деионизованной водой до максимального объема микропробирки и взболтать.
10. Повторить три раза операции по п. 7-9.
11. Нанести микропипеткой каплю полученной суспензии на предметное стекло и исследовать полученные микрочастицы под микроскопом. Оценить концентрацию, форму, степень агрегации.
12. Распределение по размерам полученных микрочастиц оценить с помощью анализатора Malvern Mastersizer 2000, следуя инструкциям инженера.
13. Полученные микрочастицы готовы к нанесению полиэлектролитных слоев.

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте модификации твердых частиц карбоната кальция, образуемых при осаждении из раствора.
2. Получение сферических частиц карбоната кальция. Влияние параметров эксперимента на размер и дисперсность образующихся микрочастиц.
3. Свойства карбоната кальция в качестве темплата для формирования полиэлектролитных микрокапсул и его преимущества по сравнению с другими материалами при создании микрокапсул.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 ФОРМИРОВАНИЕ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ**

Цель работы: сформировать полиэлектролитные покрытия на сферических микрочастицах карбоната кальция (ядрах) с последующим растворением ядер и образованием микрокапсул.

Реактивы:

- 1 Хлорид натрия.
- 2 Полиаллиламин гидрохлорид (ПАА).
- 3 Полистиролсульфонат натрия (ПСС).
- 4 Динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА).
- 5 Дистиллированная вода.
6. Суспензия микрочастиц карбоната кальция.

Посуда:

1. Химический стакан (150 мл).
2. Мерные колбы на 50 мл для приготовления растворов.
3. Промывалка с дистиллированной водой.
4. Микропробирки Эппендорфа.

Аппаратура:

1. Центрифуга-миксер «ELMI».
2. Микропипетка с наконечниками.
3. Весы «Acculab».
4. Ультразвуковая ванна «Сапфир 1.3».
5. Микроскоп «Биолам - 70Д1».

Приготовление растворов полиэлектролитов

1. Приготовить навески гидрохлорида полиаллиламина (ПАА) и полистиролсульфоната натрия (ПСС) массой 20 мг.
2. Приготовить две навески хлорида натрия массой 0.584 г.
3. Приготовить две порции водного раствора хлорида натрия, растворив каждую навеску хлорида натрия в 20 мл бидистиллированной воды.

4. Приготовить растворы ПАА и ПСС, растворив приготовленные навески (п. 1) в полученном водном растворе хлорида натрия.
5. Дать растворам ПАА и ПСС отстояться в течение суток.

Приготовление 0.2 М раствора ЭДТА

Навеску ЭДТА массой 3.36 г помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки деионизованной водой при перемешивании. Емкость с раствором помещают в ультразвуковую ванну на 15 минут для интенсификации процесса растворения. Раствору необходимо дать отстояться сутки перед использованием.

Получение микрокапсул

1. Полученные и промытые в предыдущей работе микрочастицы карбоната кальция залить раствором соответствующего полиэлектролита до максимального объема центрифужной микропробирки. Первым следует адсорбировать слой ПАА.
2. Установить микропробирку в ротор центрифуги-миксера.
3. Включить режим перемешивания (амплитуда - 6 ступень, длительность - 30 мин.).
4. Встряхивать содержимое микропробирки в течение 10 минут.
5. Центрифугировать полученную суспензию в течение 10 сек. (режим 6 000 об/мин).
6. Отобрать жидкую фазу из пробирки микропипеткой.
7. Заполнить микропробирку с микрочастицами дистиллированной водой до максимального объема.
8. Взболтать содержимое для ресуспензирования ядер.
9. Отцентрифугировать при тех же параметрах.
10. Повторить операции по п. 5-9 три раза.
11. Согласно п. 1–10 адсорбировать следующий слой противоположно заряженного полиэлектролита с последующей промывкой дистиллированной водой. Нанести, таким образом, 10 слоев полиионных макромолекул.
12. Заполнить микропробирку 0.2 М раствором ЭДТА наполовину.
13. Повторить операции по п. 2-3 данной инструкции.
14. Встряхивать содержимое микропробирки в течение 15 мин. Наблюдать выделение углекислого газа в процессе растворения микрочастиц карбоната кальция. По окончании процесса выделения газа долить пробирку раствором ЭДТА.
15. Повторить операции по п. 2-3 и 14 инструкции еще раз.
16. Центрифугировать полученную суспензию микрокапсул в течение 3 минут (7 000 об/мин).
17. Отобрать жидкость микропипеткой.

18. Промыть суспензию капсул три раза деионизованной водой (центрифугирование 3 мин при 7 000 об/мин). Для этого повторить п. 10.
19. Нанести микропипеткой каплю полученной суспензии на предметное стекло и исследовать полученные микрочастицы под микроскопом. Оценить концентрацию, форму, размер и степень агрегации.

Контрольные вопросы:

1. Описать суть метода полиионной сборки применительно к созданию микрокапсул.
2. Полиэлектролитные микрокапсулы. Применение капсул. Зависимость проницаемости оболочек капсул от различных факторов среды. Управление проницаемостью с помощью внешних воздействий.
3. Полиэлектролиты, используемые для формирования оболочек микрокапсул.
4. Материалы, используемые в качестве микроядер. Растворение ядер. Требования к материалу ядра и растворителю.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Оценка погрешностей измерений. Основные определения.

Измерением называют совокупность операций, выполняемых с помощью технического средства, хранящего единицу величины и позволяющего сопоставить с ней измеряемую величину.

Одна из главных задач метрологии (науки об измерениях) – обеспечение единства измерений – требует соблюдения двух основополагающих условий:

- выражение результатов измерений в единых узаконенных единицах;
- установление допустимых погрешностей результатов измерений и пределов, за которые они не должны выходить при заданной вероятности.

Таким образом, при всяком измерении физическая величина сравнивается с однородной величиной, принятой за единицу. Измерить какую-либо величину — значит определить, во сколько раз эта величина отличается от величины эталона, по которому, хотя бы косвенно, градуирован прибор. Привязка к эталону очень важна, поскольку позволяет сравнивать между собой результаты, полученные на разных приборах и в разных лабораториях. Эта стратегия “привязывания” результатов называется *прослеживаемостью* (traceability). Она определяется следующим образом:

“Свойство результата измерения или значения эталона, заключающееся в возможности его соотнесения с принятыми реперами – обычно национальными или международными эталонами – посредством неразрывной цепи сличений с установленными неопределенностями”.

При этом, каждому измерению присуща некоторая погрешность, следовательно, истинное значение неизвестно, тем не менее, завод-изготовитель гарантирует определенный *интервал погрешностей*, внутри которого находится истинное значение. Этот интервал называют *неопределенностью* (uncertainty) измерения. Согласно “Международному словарю основных и общих терминов в области метрологии”, утвержденному ИСО, неопределенность это “параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине”. Неопределенность измерения не означает сомнения в его достоверности, наоборот, знание неопределенности предполагает увеличение степени достоверности результата измерения. Неопределенность характеризуют величиной *доверительного интервала* (confidence interval) измеряемой величины, рассчитываемого при статистической обработке результатов параллельных измерений.

Таким образом, в физике, химии и технике не существует абсолютно точных приборов и других средств измерения, следовательно, нет и абсолютно точных способов измерения. Даже основные физические константы известны с определенными погрешностями. Например, постоянная Авогадро, по последним данным, равна $N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Неопределенность результата измерения может возникать вследствие влияния многих источников, таких как погрешность самого прибора, влияние колебаний температуры, давления, неоднородности и условий получения партий материала, влияния матрицы, влажности и т.д. При оценке суммарной неопределенности может оказаться необходимым рассмотрение каждого её источника (составляющей неопределенности) по отдельности, чтобы установить его вклад. Процесс измерения только тогда считается завершённым, когда указано не только число $x_{изм}$ которое принято за результат измерения, но и число Δx , которое позволяет определить интервал $[x_{изм} - \Delta x; x_{изм} + \Delta x]$, достоверно (с вероятностью, близкой к 1) содержащий неизвестное экспериментатору истинное значение измеряемой величины. Поэтому *однократное* измерение, как правило, не является значимым.

Важно различать *погрешность* и *неопределенность*. Погрешность определяется как разность между отдельным результатом измерения и истинным (условно истинным) значением, т.е. имеет единственное значение, а неопределенность характеризует интервал значений, в котором может находиться измеряемая величина.

По способу выражения погрешности делят на *абсолютные* (absolute error) и *относительные* (relative error). Абсолютная погрешность равна разности между отдельным результатом X_i и истинным (μ) или средним \bar{X} . Выражается она в тех же единицах, что и измеряемая величина. Относительной погрешностью называют отношение абсолютной погрешности к истинному или среднему значению, она не имеет размерности и выражается в долях единицы или в процентах.

По источнику возникновения погрешности делят на *систематические* (systematic error) и *случайные* (random error). Систематические погрешности приводят к отклонению результата измерения от “истинного” значения в одну сторону, т.е. имеют всегда один знак («-» или «+»). Причинами могут быть неверная градуировка аппаратуры (весов, мерной посуды), загрязнение или фальсификация реактивов, несоответствие температуры, плотности раствора, отсутствие учета холостой пробы, измерение величины в неравновесных условиях и т.д. Она не зависит от числа измерений, поэтому исключить систематическую погрешность можно, лишь установив (или устранив) причину и/или введя поправку. Систематическая погрешность характеризует *правильность* (trueness) результата измерения. Обычно правильность измерения тем или иным прибором оценивают измерением

значения для эталона или аттестованного образца сравнения, применением однофакторных планов эксперимента, применением для измерения аттестованного прибора с известной характеристикой погрешности и т.д.

Случайные погрешности возникают вследствие непредсказуемых изменений влияющих причин, например, колебаний температуры, влажности, состава воздуха, колебаний тока в сети, или в результате небрежного выполнения работы. Закономерности в их величине и знаке отсутствуют, поэтому случайную погрешность нельзя скомпенсировать с помощью поправки, ее можно только уменьшить путем увеличения числа параллельных измерений и статистической обработкой серии этих измерений.

Случайные погрешности характеризуют величиной *прецизионности* (precision) измерения, которая делится на *сходимость* (repeatability) и *воспроизводимость* (reproducibility). Сходимость характеризует погрешность результатов измерений, полученных в *одинаковых* условиях (один оператор, один прибор, одна методика, одна серия параллельных измерений, одно время и условия измерения и т.д.). Воспроизводимость характеризует измерения, полученные в условиях, когда хотя бы один параметр изменился (другой оператор, другой час или день, другая установка (прибор) и т.д.). Случайную погрешность характеризуют величиной *стандартного отклонения* (ранее называли *среднее квадратичное отклонение* (СКО)), рассчитываемого при статистической обработке результатов параллельных измерений.

Правильность и прецизионность совместно характеризуют *точность* (accuracy) измерений.

Погрешности прибора и отсчета

Способ определения значения измеряемой величины и абсолютной погрешности зависит от вида измерений и их методики. Измерения, в которых результат находится непосредственно в процессе считывания со шкалы (или показаний цифрового прибора), называются *прямыми*.

Погрешность прямого измерения складывается из погрешности средства измерения (прибора, инструмента) $\Delta_{пр}$ и погрешности отсчета $\Delta_{отсч}$: $\Delta = \Delta_{пр} + \Delta_{отсч}$. Погрешность средства измерения определяется на заводе-изготовителе.

Погрешности электроизмерительных приборов

В общем случае каждый электроизмерительный прибор имеет класс точности γ , который позволяет определить погрешность этого прибора.

В общем виде:

$$\Delta_{пр} = \frac{\gamma M}{100},$$

где M – предел измерения с помощью данного прибора.

Погрешность отсчета не превосходит половины цены деления $\Delta_{\text{отсч}} \leq c/2$, c – цена деления шкалы.

Итак, погрешность прямого измерения:

$$\Delta = \Delta_{\text{пр}} + c/2.$$

Погрешность взвешивания

Несколько сложнее определить погрешность при использовании весов. Приходится, во-первых, учитывать погрешность, которая зависит от нагрузки, и погрешности гирь. Во-вторых, следует учесть еще погрешность подбора гирь. Эта погрешность аналогична погрешности отсчета и равна половине массы наименьшей гири, лежащей на весах (либо выводящей весы из равновесия). Таким образом, при прямом измерении массы на весах:

$$\Delta m = \Delta_{\text{весов}} + \Delta_{\text{всех гирь}} + \Delta_{\text{подбора гирь}}$$

Погрешность прямых однократных измерений

При проведении прямых однократных измерений поступают следующим образом: за результат измерения принимается значение, соответствующее ближайшему к указателю штриху шкалы, а граница погрешности равна $\Delta = \Delta_{\text{пр}} + \Delta_{\text{отсч}}$. Обе составляющие погрешности прямого измерения следует учитывать лишь в том случае, если они близки друг к другу. Любым из этих слагаемых можно пренебречь, если оно не превосходит 1/3—1/4 от другого. В этом состоит так называемое правило «ничтожных погрешностей».

Хорошие измерительные приборы обычно градуируют так, что погрешность отсчета меньше погрешности прибора, так что учитывается только приборная погрешность.

Погрешности косвенных измерений

В большинстве случаев измерения являются *косвенными*, когда результат определяется на основе расчетов, выполняемых после измерения. Ниже приведена таблица учета погрешностей косвенных измерений:

Вид функции	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность	Уточненные формулы
$f = x \pm y$	$\Delta f = \Delta x + \Delta y$	$\varepsilon_f = \frac{\Delta x + \Delta y}{x \pm y}$	$\Delta f = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$
$f = xy$	$\Delta f = x \cdot \Delta y + y \Delta x$	$\varepsilon_f = \varepsilon_x + \varepsilon_y$	$\varepsilon_i = \sqrt{\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2}$
$f = x / y$	$\Delta f = (x \cdot \Delta y + y \Delta x) / y^2$		

$f = x^n$	$\Delta f = nx^{n-1}\Delta x$	$\varepsilon_f = n\varepsilon_x$	---
$f = \sqrt[n]{x}$	$\Delta f = \frac{\Delta x}{n\sqrt[n]{x^{n-1}}}$	$\varepsilon_f = \frac{1}{n}\varepsilon_x$	---
$f = \sin x$	$\Delta f = \cos x \cdot \Delta x$	$\varepsilon_f = \operatorname{ctgx}\Delta x$	---
$f = \frac{1}{x} + \frac{1}{y}$	$\Delta f = \frac{\Delta x}{x^2} + \frac{\Delta y}{y^2}$	$\varepsilon_f = \frac{\Delta x/x^2 + \Delta y/y^2}{1/x + 1/y}$	$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{x^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y^2}\right)^2}$

Статистическая обработка результатов измерений

Для малого числа экспериментальных результатов, которое наиболее характерно для работ, проводимых в лабораториях, распределение случайных погрешностей обычно подчиняется закону нормального распределения погрешностей Гаусса, однако из-за непредставительности малой выборки возникают отклонения от этого закона. В этом случае используют t - распределение Стьюдента, в котором расхождение с нормальным распределением учитывается с помощью $t_{p,f}$ - *коэффициента Стьюдента*. Индексы P и f показывают, что его величина зависит от выбранной доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f = n - 1$. Численные значения $t_{p,f}$ приводятся в таблицах в справочниках. При выборе $t_{p,f}$ необходимо учитывать, что доверительную вероятность принято считать равной 0.95. Иногда в таблицах вместо доверительной вероятности может использоваться *уровень значимости* $\alpha = 1 - P$.

При заданной доверительной вероятности *доверительный интервал* δ в распределении Стьюдента вычисляют по формуле $\delta = t_{p,f} \cdot S/n$ или $t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$, тогда $\bar{X} \pm \delta = \bar{X} \pm t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$, где $S_{\bar{x}}$ - *стандартное отклонение среднего арифметического* измеряемой величины. Доверительный интервал характеризует наиболее вероятную погрешность измерения при заданной доверительной вероятности. Чем больше число измерений, тем меньше доверительный интервал при заданной P , т.е. тем меньше неопределенность результата измерения. Практика показывает, что наиболее эффективное влияние на доверительный интервал оказывает число измерений равное 3 - 5 параллельным опытам. Дальнейшее их увеличение обычно экономически нецелесообразно.

Статистическую обработку результатов измерений, т.е. оценку параметров, характеризующих случайную погрешность, начинают с обнаружении *промахов*. К ним относят результаты, резко отличающиеся от других и от среднего значения данной серии параллельных измерений. При этом произвольное отбрасывание результатов, кажущихся слишком

высокими или низкими, не допускается. Наиболее простым приемом обнаружения промахов, если число параллельных измерений не превышает десяти, является использование критерия Q:

$$Q = (X_1 - X_2) / R$$

где X_1 - результат, подозреваемый как промах;

X_2 – наиболее близкое к нему значение,

R – размах варьирования, равный разности между максимальным и минимальным параллельными результатами измерения.

Рассчитанное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают $Q_{\text{табл}}$ при той же самой доверительной вероятности и числе степеней свободы. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$, то подозреваемый результат является промахом и его необходимо исключить при последующем расчете \bar{X} и других статистических параметров. Если $Q_{\text{эксп}} \approx Q_{\text{табл}}$, то используют более точные критерии.

Статистическую обработку результатов выполняют в следующем порядке. Сначала находят среднее значение серии параллельных определений

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + \dots + X_n) / n,$$

затем вычисляют дисперсию

$$S^2 = \sum (X_j - \bar{X})^2 / (n-1),$$

стандартное отклонение отдельного результата

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}},$$

стандартное отклонение среднего арифметического результата измерений

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n \cdot (n-1)}},$$

доверительный интервал

$$\delta = t_{p,f} \cdot S_{\bar{X}}$$

относительное стандартное отклонение

$$S_r = S / \bar{X}$$

и записывают конечный результат в виде

$$\bar{X} \pm \delta$$

При выполнении большого числа расчетов обычно суммируют в виде таблицы

X_i	\bar{X}	S^2	S	$\bar{X} \pm \delta$	S_r

Правила

работы студентов в лабораториях «молекулярной электроники» (комната 77^а, VIII корпус СГУ) и «технологии наноструктур и микрокапсул» (комнаты 45 и 77^а, VIII корпус СГУ) кафедры физики полупроводников

1. Каждый студент должен быть ознакомлен с инструкцией по технике безопасности (ТБ), о чем должна быть сделана соответствующая запись в журнале по ТБ с росписью студента и преподавателя.
2. Каждый студент должен иметь тетради для оформления отчетов по лабораторным работам.
3. Лабораторная работа может выполняться одновременно двумя студентами; выполнение работы тремя или более студентами не допускается.
4. Порядок выполнения лабораторной работы:
 - 4.1. Ознакомиться с описанием работы и дополнительными материалами на рабочем месте;
 - 4.2. Изучить схему установки и методику измерений;
 - 4.3. Отчитаться дежурному инженеру о порядке выполнения измерений и работы с используемыми измерительными приборами;
 - 4.4. Под наблюдением дежурного инженера произвести необходимые включения приборов и провести первые измерения;
 - 4.5. Выполнить задания экспериментальной части лабораторной работы;
 - 4.6. Оформить в тетради отчет по лабораторной работе;
 - 4.7. Отчитаться преподавателю по лабораторной работе. При подготовке к отчету руководствоваться контрольными вопросами, приведенными в конце описания каждой работы, а также дополнительными вопросами преподавателя.
5. Отчет по лабораторной работе должен содержать:
 - 5.1. Название работы и цель;
 - 5.2. Краткую теорию – 1÷1,5 страницы;
 - 5.3. Практическую часть (схема установки, методика измерений, результаты в виде таблиц и графиков, расчеты параметров и характеристик исследуемых структур и т.п. в соответствии с заданием по конкретной выполняемой лабораторной работе);
 - 5.4. Краткие выводы по работе.

Учебное издание

*Климов Борис Николаевич
Штыков Сергей Николаевич
Горин Дмитрий Александрович
Иноземцева Ольга Александровна
Глуховской Евгений Геннадьевич
Яценко Алексей Михайлович
Колесникова Татьяна Александровна*

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие
для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий

Подписано к печати 24.03.2009 г.
Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура «Таймс». Усл.-печ. л. 1.
Тираж 100. Заказ № 218.

Отпечатано с оригинал-макета
в ООО «Принт-Клуб»
410026, г. Саратов, ул. Московская, 160. Тел.: (845-2) 507-888