

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295

Влияние температуры на формирование ленгмюровских монослоев с наночастицами Ni-арахиновой кислоты и кластерами Ni-арахидата

Горбачев И.А., Смирнов А.В., Кузнецова И.Е., Колесов В.В.

Институт радиотехники и электроники им. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>
Москва 125009, Российская ФедерацияE-mail: iliyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru, kuziren@yandex.ru, kvv@cplire.ru

Поступила 07.09.2023, рецензирована 14.09.2023, принята 21.09.2023

Аннотация: Проведено исследование влияния температуры субфазы на процесс образования кластеров арахината никеля под монослоем арахиновой кислоты. Температура субфазы изменялась в диапазоне от 10° до 30°C с шагом в 4°C. Продемонстрировано влияние температуры на сжимаемость монослоя и площадь, занимаемую одной молекулой в ленгмюровском монослое арахината никеля. Исследовано также влияние температуры на морфологию пленок Ленгмюра-Блоджетт, сформированных на их основе. Было обнаружено, что при изменении температуры количество кластеров никеля увеличивается, а их размеры уменьшаются. Это связано с изменением скорости процессов роста и растворения кластеров при изменении температуры. Распределение кластеров в полученной пленке являлось случайным, однако, их можно структурировать при помощи внешних магнитных полей. Использование магнитных свойств кластеров NiArch позволит целенаправленно изменять структуру пленки внешним магнитным полем. Полученные результаты имеют большое значение для практических применений при создании многослойных композитных покрытий с управляемыми магнитными свойствами. Данные пленки могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий для акустических и электронных датчиков.

Ключевые слова: арахиновая кислота, смешанные пленки Ленгмюра, пленки Ленгмюра-Блоджетт, атомно-силовая микроскопия

УДК 539.23, 544.032.7

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-20317.

Для цитирования: Горбачев И.А., Смирнов А.В., Кузнецова И.Е., Колесов В.В. Влияние температуры на формирование ленгмюровских монослоев с наночастицами Ni-арахиновой кислоты и кластерами Ni-арахидата. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):295-306. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295.

Temperature influence on the formation of Langmuir monolayers with Ni arachidic acid and Ni arachidate clusters

Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov, Iren E. Kuznetsova, Vladimir V. Kolesov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, <http://www.cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian FederationE-mail: iliyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru, kuziren@yandex.ru, kvv@cplire.ru

Received September 07, 2023, peer-reviewed September 14, 2023, accepted September 21, 2023

Abstract: The effect of the subphase temperature on the formation of nickel arachinate clusters under a monolayer of arachidic acid was studied. The subphase temperature varied in the range from 10° to 30°C with a step of 4°C. The influence of temperature on the compressibility of the monolayer and the area occupied by one molecule in the Langmuir monolayer of nickel arachinate is demonstrated. The effect of temperature on the morphology of Langmuir-Blodgett films formed on their basis was also studied. It was found that, as the temperature changes, the number of

nickel clusters increases and their sizes decrease. This is due to a change in the rate of growth and dissolution of clusters with a change in temperature. The distribution of clusters in the resulting film was random, however, they can be structured using external magnetic fields. Using the magnetic properties of NiArch clusters will make it possible to purposefully change the film structure by an external magnetic field. The results obtained are of great importance for practical applications in the creation of multilayer composite coatings with controlled magnetic properties. These films can be further used as touch coatings for acoustic and electronic sensors.

Keywords: Arachidic acid, mixed Langmuir films, Langmuir-Blodgett films, atomic force microscopy

UDC 539.23, 544.032.7

Acknowledgments: This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 22-29-20317.

For citation: Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov, Iren E. Kuznetsova, Vladimir V. Kolesov. Temperature influence on the formation of Langmuir monolayers with Ni arachidic acid and Ni arachidate clusters. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):295-306e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (296)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (297)
 - 2.1. МАТЕРИАЛЫ (297)
 - 2.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ (297)
 - 2.3 АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ СЖАТИЯ (298)
 - 2.4. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА (299)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ (299)
 - 3.1. ВЛИЯНИЕ ВСТРАИВАНИЯ ИОНОВ Ni^{2+} НА ИЗОТЕРМУ СЖАТИЯ (299)
 - 3.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ИЗОТЕРМУ СЖАТИЯ МОНОСЛОЯ (300)
 - 3.3. МОРФОЛОГИЯ ЛБ-ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВ АК С КЛАСТЕРАМИ NiArch (301)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (304)
- ЛИТЕРАТУРА (305)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является перспективным методом для формирования тонких высокоорганизованных пленок на основе амфифильных молекул или стабилизированных ими наночастиц [1,2,3]. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) с селективностью к различным агентам позволяет создавать тонкие пленки с сенсорными свойствами [4-6]. Как известно, развитая поверхность ЛБ пленок позволяет их использовать, в том числе, в качестве чувствительных адгезионных покрытий [7]. В этом случае задача увеличения удельной площади поверхности такой пленки приобретает особую

актуальность. Одним из подходов к созданию ЛБ пленок с развитой морфологией является формирование смешанных ленгмюровских монослоев с встроенными наноразмерными объектами [8,9]. Для формирования таких пленок применяют два подхода. Первый подход используется при формировании смешанных слоев с наночастицами, синтезированными в отдельном технологическом цикле [10,11]. Второй подход заключается в получении наночастиц в процессе формирования самой пленки [12]. Для этого монослой молекул ПАВ модифицируется ионами металлов, растворенными в водной субфазе. Адсорбция ионов металлов ленгмюровским монослоем приводит к появлению и росту наночастиц под его поверхностью. В этом случае происходит обменная реакция между полярной частью молекулы ПАВ и ионами металла, растворенными в водной субфазе [13,14]. Как известно, физико-химические свойства формируемых монослоев зависят от кислотности и температуры субфазы, а также от концентрации ионов металла в субфазе [15]. Это хорошо видно при анализе изотерм сжатия создаваемых монослоев. Влияние ионов Cu^{2+} , Ca^{2+} и Ni^{2+} на фазовые переходы и морфологию монослоев жирных кислот было изучено в [16,17,18]. В работе [19] авторами изучалось влияние адсорбции ионов Ba^{2+} на морфологию и фазовые переходы в смешанных монослоях бегеновой и стеариновой кислот. Было показано, что адсорбция ионов металла может приводить к исчезновению жидкой фазы монослоя [16,17], увеличению ее протяженности

[18], изменению формы изотермы сжатия после коллапса монослоя [19-22]. В работе [23] изучалось влияние температуры и кислотности на стабильность монослоев олеиновой кислоты и бычьего сывороточного альбумина в присутствии ионов Ca^{2+} . Следует отметить, что адсорбция ионов металла из субфазы должна оказывать влияние на морфологию пленки Ленгмюра-Блоджетт, перенесенной на твердую подложку. В частности, авторами [24] было проведено исследование влияния адсорбции ионов Cd^{2+} на морфологию пленки Ленгмюра-Блоджетт арахидной кислоты. Показано, что в этом случае изменяется площадь, которую молекулы арахидной кислоты занимают в пленке. Также была продемонстрирована возможность формирования мультислойной структуры пленки при коллапсировании монослоя на поверхности субфазы [19,21].

На морфологию и поверхностно-активные свойства монослоев также могут оказывать влияние внешние электрические и магнитные поля. Например, внешнее магнитное поле, приложенное к монослою арахидной кислоты в процессе адсорбции ионов железа, позволяет управлять направлением роста наночастиц железа под монослоем [25]. Таким образом, с помощью изменения параметров адсорбции ионов металла, можно влиять на морфологию пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Формирование наночастиц металла под поверхностью монослоя приводит к созданию неоднородности в морфологии пленок, полученных на его основе. Подобные неоднородности формируются при синтезе наночастиц в смешанном монослое [15]. Необходимо отметить, что на основе вышеуказанных смешанных монослоев, легированных ионами металлов, возможно создание композитных покрытий с различными свойствами.

Анализ литературы показал, что температура является наименее изученным фактором, оказывающим влияние на свойства ленгмюровских монослоев и динамику роста наночастиц под ними. Это связано с тем, что температура оказывает влияние как на процесс формирования монослоя, так и на динамику реакции образования наночастиц. Исследование этих процессов отдельно друг от друга является

сложной задачей. Следует также отметить, что управление количеством нанокластеров металлов и их соединений в ленгмюровских монослоях является важной задачей для их практического применения в качестве токопроводящих или сенсорных покрытий. Однако, влияние температуры на этот параметр до сих пор практически не исследовано.

Особый интерес представляют упорядоченные пленки с инкорпорированными магнитными наночастицами из таких материалов, как никель, железо и кобальт. Следует отметить, что наночастицы никеля обладают заметным антибактериальным действием к резистивным бактериальным культурам [26]. Используя эффект влияния температуры на свойства ЛБ пленок на основе жирных кислот, содержащих подобные наночастицы, можно формировать пленки с более развитой поверхностью. Подобные пленки могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий в различных датчиках и эффективно применяться в технологиях пищевой безопасности.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение механизма образования кластеров солей никеля под ленгмюровским монослоем арахидной кислоты при различных температурах и исследование морфологии ЛБ пленок на основе полученных смешанных монослоев.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Арахидная кислота (АК) (99%), хлороформ (99%), порошок хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%), цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$) были приобретены у Sigma Aldrich. Для получения деионизированной воды (18 МОм·см) использовалась система очистки воды MilliQ.

2.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ

Все ЛБ эксперименты проводились на установке KSV NIMA 622 (Nima KSV, Финляндия) с рабочей площадью 1200 см². В качестве субфазы использовался водный раствор NiCl_2 (4 мМ). Для предотвращения образования четырехядерного гидрокомплекса на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ значение pH субфазы было установлено на уровне pH = 5.8 [27]. Процесс образования этих соединений был pH-зависимым, процесс протекал при значении

pH более 7. Для регулирования кислотности был использован ацетатный буфер (0.1 М; 22.67 г цитрата натрия и 4.402 г лимонной кислоты соотношение на 1 л воды).

В технологии Ленгмюра-Блоджетт сплошной мономолекулярный слой предварительно формируется на поверхности субфазы. Далее с помощью подвижного барьера монослой поджимается до получения сплошной пленки с плотной упаковкой молекул, в которой удельная молекулярная площадь A приблизительно равна площади поперечного сечения молекулы, а гидрофобные углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально. На заключительном этапе сформированный монослой переносился на поверхность подложки при постоянном поверхностном давлении 35 мН/м методом Ленгмюра-Шеффера. Коэффициент переноса составлял 0.9.

В работе [19] было изучено влияние времени на процесс связывания ионов никеля с монослоем арахидиновой кислоты. Показано, что внедрение ионов Ni^{2+} в монослой АК происходит еще в газовой фазе до начала движения барьеров. В настоящей работе время образования кластеров арахидата никеля (NiArch) было постоянным для каждой из выбранных температур и составляло 75 минут. Это время состоит из 15 минут, отведенных на испарение растворителя с поверхности воды, и 60 минут, в течение которых происходило сжатие монослоя до достижения величины поверхностного давления в 35 мН/м.

Для формирования монослоя в работе использовался раствор арахидиновой кислоты (1 мМ) в хлороформе. Аликвота раствора (50 мкл) наносилась на поверхность субфазы, выдерживалась в течение 15 мин и сжималась подвижными барьерами с постоянной скоростью сжатия. Скорость сжатия барьеров составляла равной 5 см²/мин. Влияние температуры на свойства монослоя Ленгмюра исследовалось в диапазоне от 10° до 30°C с шагом 4°C. Температура субфазы контролировалась терморегулятором Brinkmann Lauda RC6 RCS с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.3. Анализ изотерм сжатия

В технологии Ленгмюра-Блоджетт состояние монослоя описывается изотермой сжатия π - A , отражающей соотношение между величиной поверхностного давления барьера π и удельной

молекулярной площадью A при постоянной температуре T . Следует отметить, что фазовое состояние локализованного на границе раздела "субфаза-газ" монослоя амфифильного вещества определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе "субфаза-монослой" и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы. Линейные участки на изотерме сжатия π - A , отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются площадью, приходящейся на одну молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось A ($\pi = 0$ мН/м). Таким образом, на изотерме сжатия выделяются газообразные, жидкие, жидко-кристаллические и твердо-кристаллические монослои, находящиеся в различном агрегатном состоянии [28].

Для оценки влияния температуры на изотермы сжатия использовались следующие параметры [15,29]:

A_{C0} и A_{L0} – средняя площадь, занимаемая молекулой АК в конденсированной и жидкой фазах чистого монослоя, соответственно, $A_{C0} = 20.1 \text{ \AA}$, $A_{L0} = 23.5 \text{ \AA}$ при $T = 22^\circ\text{C}$;

A_{CN} и A_{LN} – средняя площадь, занимаемая молекулой АК в монослое, сформированном на субфазе с растворенными ионами Ni^{2+} , в конденсированной и жидкой фазах, соответственно, $\Delta A_d = A_{CN} - A_{C0}$;

ΔA_0 – протяженность области жидкой фазы монослоя АК на изотерме сжатия, которая определяется следующим образом: $\Delta A_0 = A_{L0} - A_{C0}$ и $\Delta A_0 = A_{LN} - A_{CN}$;

k_C и k_L – модуль сжатия монослоя в конденсированной и жидкой фазах, соответственно.

Для количественной оценки k_C и k_L использовался подход, предложенный Фоллхардтом и Файнерманом [28]. Подход основан на предположении, что изменение угла наклона линейных участков изотермы сжатия соответствует фазовым переходам в монослое. В этом случае изменение сжимаемости (k) монослоя можно оценить по формуле:

$$k = -A_0 \frac{d\pi}{dA}. \quad (1)$$

Здесь A_0 , A , π , k – площадь, занимаемая молекулой в соответствующей фазе, удельная

площадь монослоя, поверхностное давление, модуль сжатия, соответственно.

Анализ графика изменения сжимаемости (k) от удельной площади монослоя (A) позволяет определить точки фазовых переходов в процессе формирования монослоя и значения соответствующих удельных площадей на молекулу [30].

2.4. Морфологические исследования монослоев на поверхности твердого тела

Для изучения морфологии монослоев АК, модифицированных наночастицами NiArch, использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ) (зондовая станция Integra Spectra, НТ-МДТ, Москва, Россия). Монослон, сформированные при поверхностном давлении 40 мН/м, переносились на поверхность твердой стеклянной подложки (Carls ROTH, покровные стекла 24×24 мм с шероховатостью ~ 0.6 нм) при помощи метода Ленгмюра-Шеффера. Перед АСМ-измерениями образцы хранились в эксикаторе в течение 24 ч при комнатной температуре для испарения воды. При оценке размеров средней площади кластера NiArch и его толщины использовались АСМ сканы размером 40×40 мкм и 5×5 мкм, соответственно. Анализ изображений АСМ проводился при помощи программ ImageJ v.1.53e и Gwyddion v.2.61, позволяющих проводить статистическую обработку и определять средние геометрические параметры кластера.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние встраивания ионов Ni²⁺ на изотермы сжатия

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на поверхности водной субфазы при наличии и в отсутствие растворенных ионов Ni²⁺ показаны на **Рис. 1**. Адсорбция ионов Ni²⁺ из субфазы с концентрацией порошка NiCl₂, не превышающей 1 мМ, оказывает влияние на поведение изотерм сжатия, но не приводит к значительным изменениям морфологии монослоев АК при любой температуре субфазы [30,31]. В связи с этим в данном исследовании концентрация NiCl₂ в субфазе была зафиксирована на уровне 4 мМ. Внедрение ионов никеля в монослой происходит следующим образом. Водорастворимая соль NiCl₂ диссоциирует

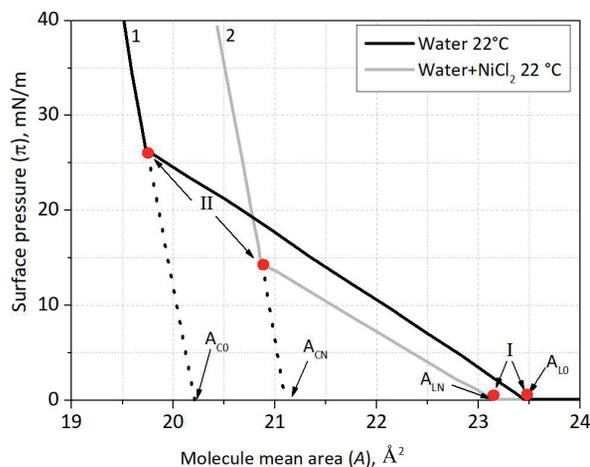


Рис. 1. Типичные изотермы сжатия арахидиновой кислоты на поверхности водной субфазы, состоящей из (1) чистой воды и (2) водного раствора NiCl₂ (4 мМ), полученного при 22°C. Точки (I) и (II) обозначают фазовые переходы газовой фазы в жидко-конденсированную и из жидко-расширенной в конденсированную соответственно.

на ионы Ni²⁺ и 2Cl⁻. Этот процесс приводит к образованию нерастворимого в воде гидроксида Ni(OH)₂ при кислотности выше 7 [32]. При меньших значениях кислотности образуется комплексное соединение Ni(OH)⁺, что наблюдалось в настоящей работе. Отрицательно заряженные ионы АК⁻ образуются в результате поляризации гидрофильных частей молекул АК при их взаимодействии с молекулами воды. Это приводит к образованию соли арахидата никеля (NiArch) и увеличению площади, занимаемой одной молекулой АК в доконденсированной фазе (A₀) [32].

На Рис. 1 показано влияние ионов Ni²⁺ на поведение изотермы сжатия монослоя АК при 22°C. Точки (I) и (II) соответствуют фазовым переходам в монослое АК газ-двумерная жидкость (I) и двумерная жидкость-конденсированная пленка (II). Адсорбция ионов Ni²⁺ в АК-пленке из субфазы приводит к увеличению площади, занимаемой молекулой АК, на 7.2% (с 19.4 до 20.9 Å²), и к уменьшению протяженности области жидкой фазы на 32%. Таким образом, никель можно отнести к группе металлов, использование которых оказывает расширяющее действие при его адсорбции Ленгмюровским монослоем. Уменьшение протяженности области жидкой фазы на изотерме сжатия при адсорбции ионов Ni²⁺ согласуется с результатами работ [18,30].

Наличие иона Ni^{2+} влияет на среднюю площадь, занимаемую молекулой АК в конденсированной фазе монослоя (A_{C0}). Это изменение является более заметным по сравнению с изменением удельной площади молекулы в жидкой фазе монослоя (A_{L0}). Изменение площадей, занимаемых молекулой АК в чистом монослое и монослое, модифицированном NiArch, составляет величины 0.8 \AA^2 и 0.2 \AA^2 для конденсированной и жидкой фаз монослоя АК, соответственно.

3.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ИЗОТЕРМЫ СЖАТИЯ МОНОСЛОЯ

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на субфазе без растворенных ионов Ni^{2+} при различных температурах субфазы, представлены **Рис. 2**. Видно, что изменение температуры субфазы от 10°C до 26°C приводит к изменению степени разрушения монослоя: давление от 60 до 52 мН/м, а средняя площадь молекулы (A_0) не меняется. Повышение температуры до 30°C приводит к уменьшению A_0 до 20.0 \AA^2 и увеличению длины наклонно-конденсированной фазы монослоя АК с 1.9 \AA^2 до 4.4 \AA^2 . Аналогичный эффект снижения давления коллапса монослоя и величины A_0 был описан ранее для монослоев квантовых точек CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой. Этот эффект объяснили снижением устойчивости монослоя из-за увеличения толщины покоящегося слоя [33].

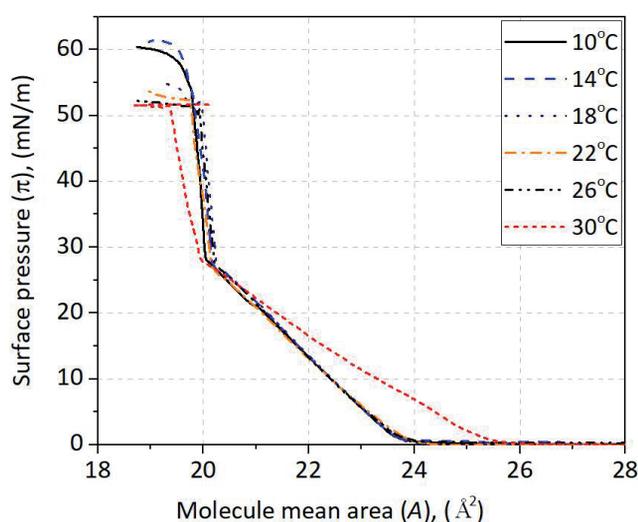


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоев арахидиновой кислоты, образовавшихся при различной температуре субфазы в отсутствие растворенных ионов Ni^{2+} .

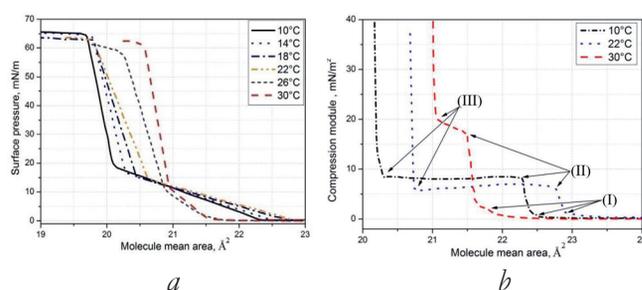


Fig. 3. (a) Влияние температуры субфазы на изотермы сжатия арахидиновой кислоты в присутствии ионов Ni^{2+} в субфазе (4 мМ). (b) Производные кривые изотерм сжатия, полученные с использованием субфазы с температурами 10, 22 и 30°C . Точки (I), (II), (III) соответствуют переходу монослоя АК из газовой фазы в жидкую фазу, переходу из жидкой фазы в конденсированную фазу, и началу коллапса монослоя, соответственно.

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на субфазе в присутствии ионов Ni^{2+} , и зависимости изменения их сжимаемости от площади, занимаемой одной молекулой АК, приведены на **Рис. 3**. На **Рис. 3b** видно три особых точки, соответствующие переходу монослоя АК из газовой фазы в жидкую фазу (I), переходу из жидкой фазы в конденсированную фазу (II), и началу коллапса монослоя (III).

Из **Таблицы 1** видно, что увеличение температуры субфазы уменьшает протяженность области жидкой фазы и разность удельных площадей молекул АК в монослое. При этом сжимаемость жидкой и конденсированной фаз монослоя АК увеличивается. На **Рис. 3b** видно, что увеличение температуры субфазы приводит к увеличению наклона участка изотермы сжатия

Таблица 1

Влияние температуры на монослои арахидиновой кислоты (АК) с внедренными наночастицами арахидата Ni (NiArch): разность средней площади АК в чистом монослое и в монослое, модифицированном NiArch (ΔA_0), длина жидкой фазы (ΔA_0), сжимаемость монослоя в конденсированной (k_C) и жидкой фазах (k_L).

Температура, $^\circ\text{C}$	Конденсированная фаза		Жидкая фаза		$\Delta A_0, \text{ \AA}^2$	$\Delta A_0, \text{ \AA}^2$
	$A_{CN}, \text{ \AA}^2$	$k_C \times 10^3, \text{ mN/m}$	$A_{LN}, \text{ \AA}^2$	$k_L \times 10^3, \text{ mN/m}$		
10	20.2	0.4	22.3	5.5	2.1	0.8
14	20.4	0.5	22.5	5.9	2.1	1.0
18	20.6	0.7	22.7	6.7	2.1	1.2
22	20.9	0.8	22.9	6.7	2.0	1.5
26	20.9	0.6	21.6	3.5	0.7	1.6
30	21.0	0.4	21.5	2.5	0.5	1.6

II-III. Это связано с изменением типа жидкой фазы монослоя с жидко-конденсированной при 10°C и 22°C на жидко-расширенную при 30°C. Подобное поведение может быть связано с увеличением вклада от взаимодействия головных групп молекул ПАВ друг с другом в межмолекулярное взаимодействие в монослое при его сжатии. Описанный эффект связан с появлением кластеров NiArch под монослоем АК [32]. Сжатие монослоя АК приводит к изменению расстояния между кластерами никеля и образованию их агрегатов под поверхностью субфазы. Это в свою очередь приводит к появлению неоднородности в распределении поверхностного давления. В результате нагрева субфазы количество новых точек роста кластеров NiArch увеличивается и тип жидкой фазы монослоя меняется.

Изменение температуры субфазы оказывает также влияние на конденсированную фазу монослоя АК. Таким образом, увеличение температуры субфазы приводит, в целом, к изменению свойств самого монослоя АК. Видно, что величины A_{CN} и k_c достигают своих максимальных значений при 30°C и 22°C, соответственно. Для конденсированной и жидкой фаз величины k_c и k_L принимают минимальные значения при температурах 10°C и 30°C (Табл.1).

Это можно объяснить следующим образом. Хорошо известно, что скорость химической реакции имеет экспоненциальную зависимость от температуры [33]. В нашем случае уменьшение температуры субфазы приводит к замедлению скорости реакции образования арахината никеля. В связи с этим свойства монослоя арахината никеля слабо отличаются от свойств монослоя арахидиновой кислоты. Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению эффективности обменной реакции и увеличению однородности монослоя за счет появления новых центров роста кластеров арахината никеля [34,35].

На Рис. 3b приведены графики изменения сжимаемости монослоев АК, сформированных при различных температурах субфазы, содержащей ионы Ni²⁺. Участок зависимости изменения модуля сжимаемости монослоя "I-II" от площади на одну молекулу соответствует жидкой фазе монослоя АК. На Рис. 3b видно, что с увеличением температуры субфазы

происходит изменение угла наклона участка "II-III". Это связано с нелинейным ростом поверхностного давления в жидкой фазе монослоя при температуре выше 30°C (Рис. 3a). Переход от линейного к нелинейному росту поверхностного давления в жидкой фазе монослоя АК свидетельствует об изменении типа жидкой фазы монослоя с жидко-расширенной на жидко-конденсированную. Причиной этого эффекта является увеличение количества точек роста кластеров арахината никеля с повышением температуры до 30°C. Это в свою очередь приводит к увеличению взаимодействия между головными группами в ленгмюровском монослое [35-37] и уменьшению протяженности области жидкой фазы монослоя на изотерме сжатия (ΔA_0) [38,39].

3.3. Морфология ЛБ-пленок на основе монослоев АК с кластерами NiArch

Изображения пленки AA LB и высоты линии ее профиля показаны на Рис. 4. Пленка имеет однородную морфологию с изменениями высоты профиля, близкими к 2 нм, что сопоставимо с длиной молекулы AA 2.25 нм. Дефекты пленки объясняются структурными перестройками пленки в процессе ее высыхания.

Протяженность области жидкой фазы на изотерме сжатия (ΔA_0) является одним из важнейших параметров монослоя. Анализ протяженности области жидкой фазы монослоя позволяет судить об интенсивности и эффективности реакции солеобразования в монослое. Из Таблицы 1 видно, что наиболее резкое изменение ΔA_0 происходит при температуре субфазы выше 26°C. Это может быть связано как с появлением новых центров роста кластеров NiArch, так и с изменением их размеров при увеличении температуры субфазы. Для изучения этого эффекта было проведено исследование морфологии поверхности

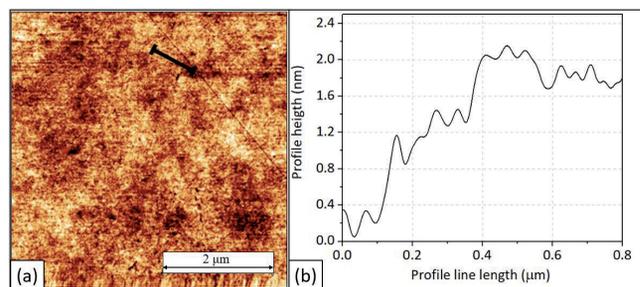


Рис. 4. АСМ-изображение пленки AA LB, сформированной при 22°C на водной субфазе в отсутствие ионов Ni²⁺ (a), и линия профиля пленки (b).

пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе АК с наночастицами NiArch, сформированных на основе соответствующих монослоев АК при различных температурах субфазы.

Монослои АК с кластерами арахината никеля переносились на стеклянные подложки методом Шеффера при постоянном поверхностном давлении 35 мН/м. В этом случае монослой находится в конденсированной фазе при любой температуре. На Рис. 5а приведены типичные изображения поверхности полученных в работе ЛБ пленок на основе АК с наночастицами NiArch, сформированных на основе соответствующих монослоев АК при различных температурах субфазы. В верхней части Рис 5а приведено увеличенное изображение группы кластеров NiArch. На вставке к Рис 5а приведен профиль поверхности одного кластера. Кластер NiArch представляет собой частицу цилиндрической формы с большим аспектным соотношением между высотой и шириной.

Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению общего количества кластеров NiArch (Рис. 5б). Для построения гистограммы распределения количества частиц по размеру были получены серии из 7 изображений морфологии поверхности пленки с размерами

40×40 мкм. Серии были получены для пленок, сформированных при 10°C, 14°C, 18°C, 22°C, 26°C и 30°C. При помощи математической обработки каждого из полученных изображений была построена гистограмма, приведенная на Рис. 5с. На гистограмме видны два пика, соответствующие кластерам NiArchs площадью 1 и 0.01 мкм². Количество частиц с площадью более 1 мкм² и менее 0.01 мкм² составляла менее 0.05%. В связи с этим анализировались кластеры с площадью только 1 мкм² и 0.01 мкм². Гистограммы были аппроксимированы распределением Гаусса (Рис. 5д). Видно, что при температуре субфазы 10°C количество кластеров NiArchs площадью 1 мкм² и 0.01 мкм² одинаково. Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению количества кластеров NiArch с площадью 0.01 мкм² и уменьшению количества кластеров NiArch с площадью 1 мкм². При температуре 30°C количество кластеров NiArch с площадью 1 мкм² становится минимальным.

На Рис. 6 приведены температурные зависимости геометрических размеров и площадей, занимаемых кластерами NiArch в создаваемых ЛБ пленках. Несмотря на увеличение количества кластеров при нагреве субфазы (Рис. 6б), площадь, занимаемая кластерами

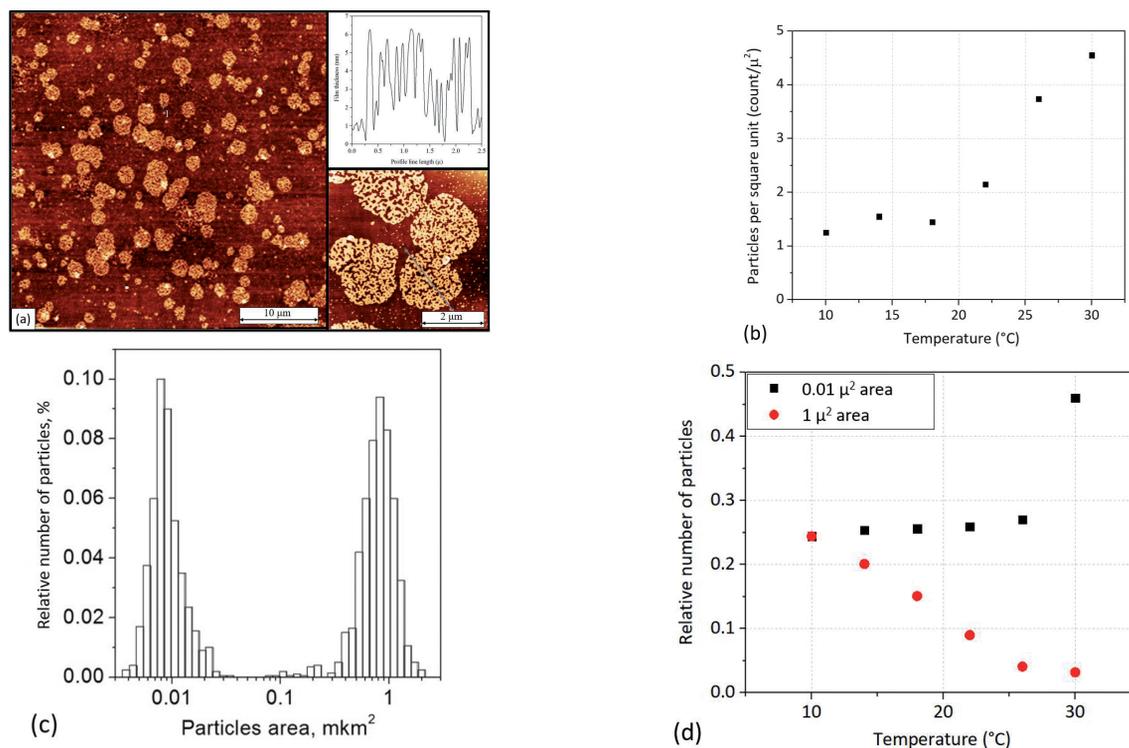


Рис. 5. (а) Пример АСМ-изображения пленки ЛВ с кластерами арахината Ni, образовавшимися в субфазе с температурой 22°C; (б) влияние температуры субфазы на количество частиц на одну площадь в ней; (с) типичная гистограмма распределения частиц по размерам; (д) изменение относительного числа кластеров с занимаемой площадью в 0.01 мкм².

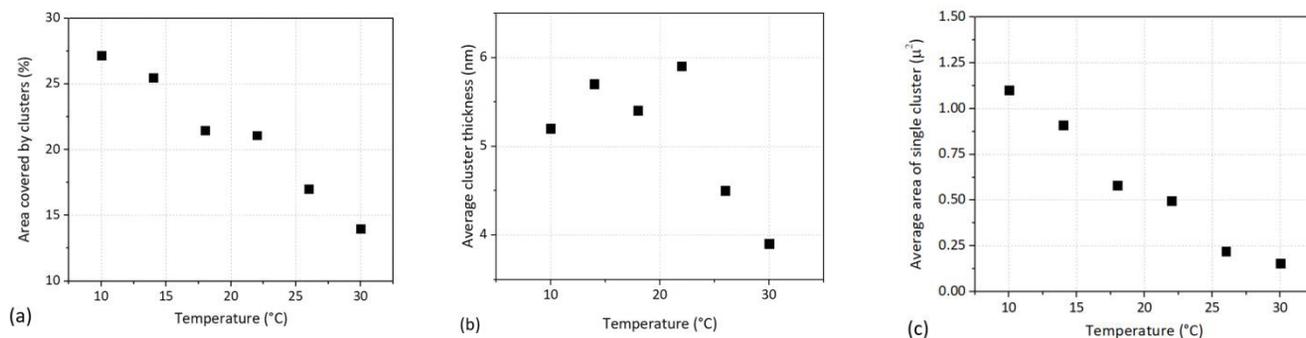


Рис. 6. Влияние температуры субфазы на площадь пленки, покрытой кластерами арахидата Ni (a), изменение средней толщины кластеров (b) и изменение средней площади кластера (c) при различной температуре субфазы.

NiArch, уменьшается (Рис. 6a). С увеличением температуры субфазы средний размер высоты кластера NiArch вначале увеличивается, достигает максимума при 22°C и затем уменьшается (Рис. 6b). Средняя площадь кластеров NiArch с ростом температуры также монотонно уменьшается (Рис. 6c).

Изменение количества и среднего размера кластеров арахината Ni при повышении температуры субфазы можно объяснить одновременным влиянием двух механизмов:

При повышении температуры увеличивается эффективность обменной реакции между ионами Ni²⁺ в субфазе и полярной частью молекулы арахиновой кислоты (карбокисильная группа). Следовательно, количество новых центров роста кластеров увеличивается. При этом скорость растворения кластеров также увеличивается при высоких температурах, что приводит к уменьшению их средней площади. Нагрев субфазы приводит к уменьшению размеров кластеров (площади и толщины). Установлено, что горизонтальная и вертикальная скорости растворения кластера различны. В процессе роста кластер собирается из ядер разного размера; поэтому собранный из них кластер будет иметь дендритную структуру с неоднородной толщиной. По этой причине при растворении кластера в первую очередь растворяются мелкие фракции, расположенные на его периферии. Этим объясняется уменьшение площади кластеров и изменение соотношения количества кластеров площадью 0,01 мкм² и 1 мкм². Скорость растворения кластера по толщине ниже, что объясняется наличием высокопористой дендритной структуры кластера.

Данные эффекты могут быть описаны в соответствии с теорией гомогенного

зародышеобразования, которая используется для анализа роста кластеров [36,40,41]. Этот подход подразумевает существование минимального времени жизни кластеров, в течение которого они растворяются или агрегируют с образованием устойчивой частицы. В данной работе концентрация ионов никеля в субфазе далека от насыщенной концентрации. Это приводит к незначительной вероятности появления производных никеля в объеме субфазы. В то же время изменение концентрации ионов никеля в межфазном слое происходит в результате сжатия монослоя АК с арахинатом Ni подвижными барьерами. Данный процесс приводит к образованию агрегатов NiArch на границе слоя. Описанный эффект позволяет рассматривать систему "ленгмюровский монослой-приповерхностный слой границы раздела" как пересыщенный раствор (Рис. 7) [42]. В приповерхностном слое из-за адсорбции

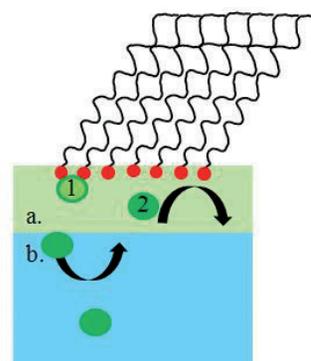


Рис. 7. Схематическое изображение объемного и межфазного слоя водной субфазы, где a – межфазный слой, b – представляет собой объем субфазы, 1 – ионы никеля, прореагировавшие с молекулой арахиновой кислоты и образовавшие кластер арахидата никеля, 2 – ионы никеля, не прореагировавшие с молекулами кислоты и способные диффундировать из межфазного слоя в субфазу.

ионов никеля монослоем арахидиновой кислоты и дальнейшего сжатия монослоя создаются условия для увеличения локальной концентрации никеля. Благодаря этому эффекту на границе раздела вода-воздух происходит формирование поверхностных агрегатов арахидиновой кислоты, которые являются зародышами для дальнейшего роста кластеров. Реакция формирования молекул арахидиновой кислоты происходит непрерывно с момента нанесения раствора арахидиновой кислоты на поверхность водной субфазы. При этом увеличение температуры субфазы приводит к увеличению скорости указанной выше реакции. В связи с этим происходит увеличение количества точек роста кластеров арахидиновой кислоты.

Снижение температуры субфазы приводит к уменьшению предельной растворимости соли хлорида никеля и снижению скорости растворения арахидиновой кислоты в субфазе. При этом сжатие барьеров приводит к увеличению средней площади кластеров NiArch за счет их агрегирования. Одновременное влияние указанных факторов приводит к достижению критического размера зародышей NiArch, когда процесс растворения останавливается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс образования кластеров солей никеля под ленгмюровским монослоем арахидиновой кислоты при различных температурах и проведен анализ морфологии соответствующих ЛБ пленок, перенесенных на твердую подложку. Показано, что изменение количества центров роста кластеров арахидиновой кислоты под ленгмюровским монослоем АК можно регулировать путем изменения температуры субфазы. Повышение температуры субфазы в диапазоне от 10°C до 30°C приводит к изменению типа жидкой фазы монослоя АК с включенными кластерами NiArch и к уменьшению протяженности области жидкой фазы монослоя на изотерме сжатия. При температуре субфазы 10°C монослой АК с инкорпорированными кластерами NiArch находится в жидко-расширенной фазе. Повышение температуры субфазы до 30°C приводит к изменению типа жидкой фазы на жидко-конденсированную. Этот эффект может быть связан с увеличением количества точек роста кластеров NiArch под монослоем АК с повышением температуры субфазы до 30°C.

Обнаружено, что влияние температуры субфазы на морфологию ЛБ пленки АК с кластерами NiArch проявляется следующим образом: количество кластеров NiArch увеличивается, а их размеры уменьшаются. Увеличение количества кластеров NiArch может быть связано с увеличением количества точек их роста при увеличении температуры субфазы. Уменьшение размеров кластера, т.е. его средней площади и толщины, связано с увеличением скорости растворения зародышей NiArch в субфазе при ее нагреве. Процесс изменения размеров кластера можно описать теорией зародышеобразования в коллоидных растворах. Данную теорию можно применить для нашего случая, учитывая, что процесс зародышеобразования был локализован непосредственно под монослоем. Фактором, инициирующим процесс образования кластеров, является изменение межмолекулярного расстояния при сжатии монослоя барьерами. Это приводит к изменению локальной концентрации молекул NiArch в приповерхностном слое и появлению кластеров NiArch с различными размерами. Некоторые из этих кластеров не полностью растворяются, т.к. их размер достаточно большой и они способны поглотить более мелкие кластеры. В целом, это приводит к росту количества и среднего размера кластеров. Однако, увеличение температуры субфазы приводит к ускорению процесса растворения как больших, так и маленьких кластеров.

Распределение кластеров NiArch в сформированной пленке являлось случайным, однако, используя магнитные свойства никеля, их можно структурировать при помощи внешних магнитных полей. Использование магнитных свойств кластеров NiArch позволит целенаправленно управлять распределением кластеров NiArch в ленгмюровском монослое внешним магнитным полем в процессе его формирования.

Полученные результаты имеют большое значение для практических применений при создании многослойных композитных покрытий с управляемыми свойствами. Данные покрытия могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий для акустических и электронных датчиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondalkara VV, Yang SS, Patil PS, Choudhury S, Bhosale PN, Lee KK. Langmuir-Blodgett assembly of nanometric WO_3 thin film for electrochromic performance: A new way. *Materials Letters*, 2017, 194:102-106.
2. Podolskaya EP, Serebryakova MV, Krasnov KA, Grachev SA, Gzgyane AM, Sukhodolov NG. Application of Langmuir-Blodgett technology for the analysis of saturated fatty acids using the MALDI-TOF mass spectrometry. *Mendeleev Commun.*, 2018, 28:337-339.
3. Xu L, Tetreault AR, Khaligh HH, Goldthorpe IA, Wettig SD, Pope MA. Continuous Langmuir-Blodgett Deposition and Transfer by Controlled Edge-to-Edge Assembly of Floating 2D Materials. *Langmuir*, 2019, 35:51-59.
4. Avramov ID, Ivanov GR. Layer by Layer Optimization of Langmuir-Blodgett Films for Surface Acoustic Wave (SAW) Based Sensors for Volatile Organic Compounds (VOC) Detection. *Coatings*, 2022, 12(15):669.
5. Silva EA, Braunger ML, Gregori A, Olivati CA. Volatile organic compounds detection by electrical sensors using polyalkylthiophene based Langmuir-Blodgett films. *Applied Sciences*, 2019, 1:1-9.
6. Soloduchko J, Cabaj J, Swist A. Structure and Sensor Properties of Thin Ordered Solid Films. *Sensors*, 2009, 9:7733-7752.
7. Caseli L. Enzymes immobilized in Langmuir-Blodgett films: Why determining the surface properties in Langmuir monolayer is important?. *An Acad Bras Cienc.*, 2018, 9:631-644.
8. Gorbachev IA, Smirnov AV, Glukhovskoy EG, Kolesov VV, Ivanov GR, Kuznetsova IE. Morphology of Mixed Langmuir and Langmuir-Schaefer Monolayers with Covered CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots and Arachidic Acid. *Langmuir*, 2021, 37(48):14105-14113.
9. Thampi A, Babu K, Verma S. Large scale solvothermal synthesis and a strategy to obtain stable Langmuir-Blodgett film of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 564:143-150.
10. Villanuev ME, Lantern AE, Vico RV. Hydrophobic silver nanoparticles interacting with phospholipids and stratum corneum mimic membranes in Langmuir monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543:247-255.
11. Justo Y, Moreels I, Lambert K, Hens Z. Langmuir-Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: morphology and photoluminescence. *Nanotechnology*, 2010, 21:295606-295612.
12. Hupfer ML, Kaufmann M, Roussille L, Preish J, Weish D, Hinrichs K, Deckert V, Dietzek B, Beckert R, Presselt M. Arylic versus Alkyl Hydrophobic Linkers Determine the Supramolecular Structure and Optoelectronic Properties of Tripodal Amphiphilic Push-Pull Thiazoles. *Langmuir*, 2019, 35:2561-2570.
13. Seoane R, Minones J, Conde O, Minones JJr, Casas M, Iribarnegaray E. Thermodynamic and Brewster Angle Microscopy Studies of Fatty Acid/Cholesterol Mixtures at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104:7735-7744.
14. Protasov DY, Jian WB, Svit KA, Duda TA, Teys SA, Kozhuhov AS, Sveshnikova LL, Zhuravlev KS. Formation of Arrays of Free-Standing CdS Quantum Dots Using the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(41):20148-20152.
15. Yanklovich MA, Ivanov NS, Sukhodolov NG, Zhukov AN. A Study of the Properties and Composition of Stearic Acid Monolayers on an Aqueous Subphase Containing Cadmium Ions. *Colloid Journal*, 2016, 78(2):277-280.
16. Capistran BA, Blanchard GJ. Effects of Cu(II) on the Formation and Orientation of an Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Film. *Langmuir*, 2019, 35:3346-3353.
17. Vaknin D, Bu W, Satija SK, Travesset A. Ordering by Collapse: Formation of Bilayer and Trilayer Crystals by Folding Langmuir Monolayers. *Langmuir*, 2007, 23:1888-1897.
18. Khomutov GB, Bykov IV, Gainutdinov RV, Polyakov SN, Sergeyev-Cherenkov AN, Tolstikhina AL. Synthesis of Ni-containing nanoparticles in Langmuir-Blodgett films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 198-200, 559-567.
19. Chumakov A, Al-Alwani AJ, Ermakov A, Shinkarenko O, Begletsova N, Glukhovskoy E, Santer S. The Formation of arachidic acid Langmuir monolayers on the NiCl_2 solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1124, (8), 081009.
20. Al-Alwani AJ, Mironyuk VN, Pozharov MV, Gavrikov MV, Glukhovskoy EG. Formation and phase behavior of porphyrin/arachidic acid mixed systems and morphology study of Langmuir-Schaefer thin films. *Soft Materials*, 2022, 20(3):310-321
21. Sah BK, Kundu S. Collapse of Langmuir monolayer formed by the mixture of short- and longtailed fatty acid molecules. *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, 36:100261.
22. Klimova SA, Sreij R, Bratashov D, Bookhold J, Teichert N, Gorobets AS, Hellweg T. Pbarachidate Langmuir-Blodgett coatings of silicon wafers: relation between

- Pb particle density and subphase composition. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296:771-780.
23. Krajewska M, Prochaska KDK. Lipid-Protein Interactions in Langmuir Monolayers under Dynamically Varied Conditions. *J. Phys. Chem. B*, 2020, 124:302-311.
 24. Klimova SA, Stetsyura SV, Venig SB. The effect of Langmuir arachidic acid layers on surface morphology and electrical properties of a polycrystalline CdS film. *Int. J. Nanotechnol.*, 2018, 15(4/5):402-416.
 25. Khomutov GB. Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 202:243-267.
 26. Zarenezhad E, Abdulabbas HT, Marzi M, Ghazy E, Ekrahi M, Pezeshki B, Ghasemian A, Moawad AA. Nickel Nanoparticles: Applications and Antimicrobial Role against Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus Infections. *Antibiotics*, 2022, 11:1208.
 27. Betts J, Pethica B. The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases. *Trans. Farad. Soc.*, 1956, 52:1581-1589.
 28. Vollhardt D, Fainerman VB. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 127:83-97.
 29. Podolskaya EP, Serebryakova MV, Krasnov KA, Grachev SA, Gzgyzane AM, Sukhodolov NG. Application of Langmuir-Blodgett technology for the analysis of saturated fatty acids using the MALDI-TOF mass spectrometry. *Mendeleev Commun.*, 2018, 28:337-339.
 30. Khomutov GB, Gainutdinov RV, Gubin SP, Kislov VV, Rakhnyanskaya AA, Sergeev-Cherenkov AN, Tolstikhina AL. Formation and organization of planar polymeric and nanocomposite nanostructures on liquid and solid surfaces. *Surface Science*, 2004, 566-568, 396-401.
 31. Khomutov GB, Gubin SP. Interfacial synthesis of noble metal nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 22:141-146.
 32. Ellis JW, Pauley JL. The Infrared Determination of the Composition of Stearic Acid Multilayers Deposited from Salt Substrate of Varying pH. *J. Colloid Sci.*, 1964, 19:755.
 33. Gorbachev IA, Shtykov SN, Brezesinski G, Glukhovskoy EG. Studying of Quantum Dots Langmuir Monolayers Stability at the Different Subphase Temperature. *BioNanoSci*, 2017, 7:686-691.
 34. Johann R, Brezesinski G, Vollhardt D, Mohwald H. The Effect of Headgroup Interactions on Structure and Morphology of Arachidic Acid Monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105:2957-2965.
 35. Gaines GL Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. New York, Interscience Publ., 1966.
 36. Adamson AW. *Physical chemistry of surfaces, fourth edition*. New York, Wiley, 1983.
 37. Koerner RM, Lord AR, Hsuan YH. Arrhenius Modeling to predict geosynthetic degradation. *Geotext. Geomembr.*, 1992, 11(2):151183.
 38. Smith IWM. The temperature-dependence of elementary reaction rates: beyond Arrhenius. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37:812-826.
 39. Dhanabalan A, Riul AJr, Mattoso LCH, Oliveira ON Jr. Composite Langmuir Monolayers and Langmuir-Blodgett Films from 16-Mer Polyaniline. *Langmuir*, 1997, 13:4882-4886.
 40. Carvalho-Silva VH, Coutinho ND, Aquilanti V. Temperature Dependence of Rate Processes Beyond Arrhenius and Eyring: *Activation and Transitivity*. *Front. Chem.*, 2019, 7(380):1-11.
 41. Andelman D, Brochard F, Knobler C, Rondelez, F. Structures and Phase Transitions in Langmuir Monolayers. In: Gelbart WM, Ben-Shaul A, Roux D (eds). *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers, Partially Ordered Systems*. Springer, New York, NY, 1994.
 42. Ter-Minassian-Saraga L. Recent work on spread monolayers, adsorption and desorption. *J. Colloid. Sci.*, 1956, 11:398-418.

Горбачев Илья Алексеевич

к.х.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: iliyagor36@gmail.com,

Смирнов Андрей Владимирович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru

Кузнецова Ирен Евгеньевна

д.ф.-м.н., проф.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: kuziren@yandex.ru

Колесов Владимир Владимирович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: kvv@cplire.ru.