

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЕЛЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И.А. БУНИНА»

А.Р. Быков, А.А. Зайцев, Д.В. Кузнецов, А.В. Сидоров

НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое
пособие

Елец – 2023

УДК 621.382(075.8)

ББК 32.844.2

Б 95

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина
от 22. 02. 2023 г., протокол № 1

Рецензенты:

С. Ю. Радин, кандидат технических наук, доцент,
Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина;
А.А. Родионова, преподаватель физики
(ГОБПОУ Липецкий политехнический техникум)

А.Р. Быков, А.А. Зайцев, Д.В. Кузнецов, А.В. Сидоров

Б 95 **Нанoeлектроника и наноматериалы:** учебно-методическое пособие. – Елец: ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», 2023. – 117 с.

ISBN 978-5-00151-387-2

Целью данного пособия является оказание помощи студентам в подготовке и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Нанoeлектроника и наноматериалы». В пособии приводятся методические рекомендации для выполнения 7 лабораторных работ. Вводный раздел посвящен классификации современных методов синтеза и исследования наноструктур. Обучающиеся знакомятся с измерительным оборудованием лаборатории нанoeлектроники.

Учебно-методическое пособие рекомендуется к использованию на лабораторных занятиях с обучающимися по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника, а также может применяться в обучении основам экспериментального исследования материалов студентов естественно-научного профиля.

УДК 621.382(075.8)

ББК 32.844.2

ISBN 978-5-00151-387-2

© ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», 2023

ВВЕДЕНИЕ

Самое непостижимое в этом мире – это то, что он постижим.

Альберт Эйнштейн (1879–1955) – физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии по физике за 1921 год.

Дисциплина «Нанoeлектроника и наноматериалы» безусловно является базисной в структуре подготовки специалистов в области нанofизики. Значимость указанного курса подтверждается объемом изучаемой дисциплины, наличием в его содержании значительного лабораторного практикума. Практическая подготовка в рамках данного предмета предполагает большую насыщенность учебного процесса экспериментальной деятельностью обучающихся.

Нанofизика фактически превратилась в одну из отраслей современной науки, наравне с традиционными молекулярной физикой, электродинамикой, квантовой механикой, термодинамикой. При этом в основе, структуре и содержании нанofизики лежат достижения всех упомянутых разделов. Междисциплинарный характер дисциплины проявляется и в том, что для ее освоения необходимы базовые знания в области химии, прежде всего физической, ряд задач находится на границе с науками о жизни, в том числе биологии, физиологии, медицины, экологии.

В этой связи при формировании лабораторного практикума была поставлена задача в максимальной степени расширить спектр задач, решаемых обучающимися в ходе изучения дисциплины, насытить содержание практическими вопросами смежных отраслей, в том числе спектроскопии, коллоидной химии и других.

Лабораторный практикум предполагает работу со сложным дорогостоящим стендовым оборудованием, поэтому значительное внимание в предлагаемом пособии уделено детальному описанию всех этапов проводимых измерений, подготовке к проведению опытов, мерам техники безопасности.

Одной из частей лабораторного практикума «Нанoeлектроника и наноматериалы» является цикл работ, выполняемых на атомно-силовом микроскоп для научных исследований, практических применений и образования NANOEDUCATOR. Оборудование произведено отечественными разработчиками ООО «НТ-МДТ», укомплектовано подробным комплектом методических материалов, таким образом, в содержании представляемого пособия вопросы атомной силовой микроскопии не рассматриваются.

Основной объем пособия выделен для описания принципов функционирования, методов проведения исследований на установке для формирования моно- и мультимолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт, производства фирмы KSV LB Minitrough, Финляндия. Имеющаяся в наличии техническая документация в недостаточной для студентов степени раскрывает методику выполнения измерений, поэтому авторы попытались максимально детализировать процесс, в том числе за счет большого объема прилагаемых фотоматериалов.

Используемая в учебном процессе установка является в полной мере современным экспериментальным оборудованием, с ее помощью авторами были получены определенные научные результаты, ссылки на которые приведены в списке литературы.

Поскольку еще одним из научных направлений деятельности кафедры являются исследования в области физике конденсированного состояния, в том числе изучение явлений переноса в коллоидных системах, было принято решение включить указанные вопросы в

содержание представляемого пособия. Синтез коллоидных систем, изучение свойств коллоидных наночастиц является одним из разделов современного материаловедения и логично входит в содержание курса «Наноэлектроника и наноматериалы».

Все приведенные в пособии лабораторные работы имеют одинаковую структуру: цель, изучаемые схемы, основные сведения по теории, перечень вопросов к допуску, содержание экспериментальных заданий, таблицы для занесения данных и результатов. Экспериментальные задания содержат требования к подведению итогов в соответствии с поставленной в работе целью.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР

Предметом изучения нанофизики являются объекты, размеры которых лежат в диапазоне от 1 до 100 нм. Наночастицы, представляют собой комплексы атомов или молекул, численность которых весьма мала, от единиц до нескольких тысяч. В классической химии и физике оперируют как правило гораздо большими количествами вещества, так, в одном моле порядка $6 \cdot 10^{23}$ атомов. Как следствие, наночастицы характеризуются значительной величиной поверхности по отношению к объему, что, в свою очередь, является причиной сильной неравновесности. Наночастицы обладают уникальной химической активностью, их свойства могут в значительной степени отличаться от свойств объемных образцов.

Согласно [1] изолированные одиночные **нанокластеры** способны формировать **наносистемы**, из которых, в свою очередь группируются наноструктуры. Именно **наноструктуры** являются основой так называемых **наноматериалов**. Одной из задач современной науки является использование наноматериалов для создания **наноустройств**. Собственно, изготовление наноустройств опирается на достижения **нанотехнологий**.

В табл. 1 приведена одна из принятых классификаций наноматериалов по характеристикам: размерность, способ получения [2].

Табл.1.

Размерность	Материал	Способ получения
3D	Объёмные наноструктурированные наноматериалы 1. Металлы и сплавы с ультрамикрозернистой структурой, спиноидальный распад в стеклообразных материалах	Формируемые 1. Термическими и механическими воздействиями 2. Спекание компактируемых наночастиц

	лах или твердых растворах, 2. Нанокерамика	
2D	Наноструктурированные планарные материалы. Тонкие и толстые пленки	Нанопечатная литография. Самособирающиеся слои
1D	Наноструктурированные ма- териалы Нанотрубки, нановолокна. Нанопроволоки. Наноагрегаты.	1.Формируемые из пересыщен- ных пара, раствора 2.Электрохимических и плаз- мохимических процессов
0D	Нанодисперсные материалы Нанокристаллы. Квантовые точки. Нанокластеры	1.Механическое измельчение объёмных объектов кристалли- зации пересыщенных систем (из пара жидких фаз (не)водных растворов или расплавов. 2. Самосборка или стабилиза- ция разными темплатами
	Наноконпозиты состоящие из мезопористой матрицы с 1D-каналами или 2D-слоями заполненными нанофазой, или нановискеров, нанотру- бок и наночастиц в поли- мерной, металлической или керамической матрице	
	1. Супрамолекулярные ма- териалы для создания нано- устройств и наномашин 2. Нанопористые структуры	Формируются из простых моле- кул имитацией биопроцессов в молекулярных машинах живых организмов, процессы само- сборки и самоорганизации

Классификация нанокластеров (по способу получения) предложена Суздалевым И.П. [3]:

1) группа изолированные и слабо взаимодействующие нанокластеры:
– молекулярные кластеры,
– газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия, ртути, переходных металлов),
– углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры, коллоидные кластеры.

2) группа нанокластеров и наноструктур:

– твердотельные нанокластеры и наноструктуры,
– матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры,
– кластерные кристаллы и фуллериты,
– компактированные наносистемы и нанокомпозиты,
– нанопленки и нанотрубки.

Подробное описание современных методов получения наноматериалов приведено в литературе [5, 6].

Одной из важнейших составляющих научной базы, приведшей к дальнейшему развитию нанотехнологий, является коллоидная химия. Именно достижения в области дисперсных систем привели к целому ряду открытий в нанофизике. Фундаментальный обзор методов коллоидной химии, химии поверхностных явлений приведен в учебнике [7].

Технология формирования структурно упорядоченных мономолекулярных пленок путем перенесения адсорбционных монослоев на твердую поверхность по методу Ленгмюра-Блоджетт детально описана в ряде источников, в том числе [7]. Актуальная информация о передовых исследованиях, проводимых учеными со всего мира, отражены в специализированном журнале «Langmuir» (<https://pubs.acs.org/journal/langd5>).

Исчерпывающий перечень методов формирования наноструктур различной размерности можно получить, ознакомившись детально с вышеупомянутой литературой. Представляемое учебное пособие не может претендовать на полноту описания технологических подходов.

2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОСТРУКТУР

Методы исследования наноструктур при всем своем многообразии достаточно традиционны, они широко применялись и применяются в смежных областях физики, в том числе физике твердого тела, атомной и ядерной физике, оптике.

Одним из наиболее информативных методов исследования наноструктур является **сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)**. Выделяется два основных подвида СЗМ: **сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)** и **атомная силовая микроскопия (АСМ)**. Подробное описание методов вынесено за рамки нашего рассмотрения. Детальную информацию по данным технологиям можно получить в документации к лабораторному комплексу «Наноэдюкатор», которым располагает лаборатория нанотехнологий.

Энергетическое строение отдельных атомов, молекул, либо образованных ими комплексов, можно получить **спектроскопическими** методами. Квантовые эффекты, в том числе переходы между энергетическими состояниями детализируются указанными методами в наибольшей степени.

В зависимости от энергетического спектра исследуемого объекта изменяется энергия кванта (длина волны) используемого излучения. По указанному принципу можно выделить следующие подвиды:

- 1) радиоспектроскопию (минимальная энергия квантов, наибольшая длина волны);
- 2) спектроскопию в инфракрасном диапазоне (более длинноволновое излучение, широко применяется в исследованиях полупроводников);
- 3) спектроскопию в видимом спектре;
- 4) спектроскопию в ультрафиолетовом диапазоне;
- 5) рентгеновскую спектроскопию (широко применяемую в кристаллографии, классическом материаловедении, дефектоскопии);

б) спектроскопию с применением гамма-излучения.

Упомянем также рамановскую спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), широко применяемую в химических исследованиях для определения состава веществ, то есть идентификации молекул.

Фотоэлектронная спектроскопия — метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Метод фотоэлектронной спектроскопии применим к веществу в газообразном, жидком и твёрдом состояниях, и позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в полупроводниковых структурах (в частности, распределение электронов в зоне проводимости).

Еще одним эффективным подходом в исследованиях наноструктур является дифракционный метод. Информация об атомном строении вещества может быть получена на основе анализа дифракционной или интерференционной картины излучения, упруго рассеиваемого исследуемой кристаллической структурой. Наибольшее распространение получили устройства, использующие рентгеновское излучение. Также в качестве дифрагирующих частиц могут выступать фотоны, электроны, нейтроны различной энергии.

Самое жесткое излучение, применяемое для подобного анализа — гамма-излучение. Резонансное поглощение гамма-квантов без отдачи ядра, называемое эффектом Мессбауэра, также находит применение в спектроскопии. Анализ спектров ядерного гамма резонанса (ЯГР) является эффективным методом анализа наноструктур.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) позволяет определить структуру наночастиц. Так, спектры ЯМР фуллеренов C_{60} и C_{70} различаются в силу различия геометрии частиц (соответственно «шар» и «дыня») [5].

В заключение, следует упомянуть электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) как явление, позволяющее анализировать структуру нанокластеров. В качестве электромагнитного излучения применяются радиоволны с частотами порядка 10 ГГц.

Невозможно представить научную или учебную лабораторию, оборудованную экспериментальными установками, использующими все доступные подходы. Так, и в лаборатория нанотехнологий, на базе которой реализуется учебный практикум, представлен лишь ограниченный по функционалу комплекс измерительных приборов.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 0

Вводная фронтальная работа.

Техника безопасности и правила работы в лаборатории нанозлектроники

Цель работы: ознакомиться с нормативной документацией, регламентирующей деятельность по обеспечению безопасности и сохранению здоровья обучающихся, отработать приемы обращения с лабораторным оборудованием, наноматериалами, химическими веществами и продукцией, имеющими класс опасности.

Приборы и материалы: лабораторная посуда, химические вещества (концентрированные кислоты, щелочи), образцы необработанной кожи животных, электроизмерительные приборы.

Краткие теоретические сведения

В последние десятилетия наблюдается высокий интерес к разработке различных наноструктурированных технических материалов, медико-биологических препаратов и веществ, обладающих уникальными физико-химическими и медико-биологическими свойствами. В связи с этим во всем мире особое внимание исследователей сосредоточено на изучении системных, органных, клеточных и субклеточных эффектов действия наноматериалов на живые системы, определении их безопасности для человека и его здоровья, как при непосредственном использовании в медицине и в быту, так и при их производстве в заводских условиях.

Особую настороженность в сфере производства наноматериалов вызывает возможное негативное влияние наночастиц на здоровье и работоспособность рабочих на участках, где происходит непосредственный кон-

такт людей с наночастицами. Сегодня практически отсутствуют классифицированные данные о том, какие возможные профзаболевания могут подстерегать таких рабочих, какими способами и средствами можно их выявлять, какие необходимы дополнительные меры по снижению рисков развития профзаболеваний и инвалидизации рабочих на таких предприятиях.

Учитывая взрывное развитие нанотехнологий в России и мире, постановка научных исследований по изучению биобезопасности наночастиц, по разработке методов оценки биологической опасности наноматериалов, весьма актуальна и перспективна. За последнее десятилетие в Российской Федерации принято большое количество нормативных документов, регламентирующих меры безопасности при работе с наноматериалами. Приведем ряд, наиболее актуальных, на наш взгляд.

1. ГОСТ Р 57933-2017 Нанотехнологии. Наноматериалы. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности. Общие требования к проведению испытаний на лабораторных животных. ГОСТ Р от 08 ноября 2017 г. № 57933-2017.
2. ГОСТ Р ИСО 29701-2015 Нанотехнологии. Наноматериалы для испытаний в тест-системах *in vitro*. Метод определения содержания эндотоксинов с использованием лизата амебоцитов *Limulus* (ЛАЛ-тест). ГОСТ Р от 23 ноября 2015 г. № ИСО 29701-2015.
3. ГОСТ ISO/TR 10993-22-2020 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 22. Руководство по наноматериалам. ГОСТ от 20 октября 2020 г. № ISO/TR 10993-22-2020.
4. ГОСТ Р 57107-2016 Продукция пищевая специализированная. Порядок выявления и идентификации наноматериалов в растениях. ГОСТ Р от 28 сентября 2016 г. № 57107-2016.
5. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по измерению параметров и модификации свойств наноматериалов и на-

- ноструктур» (с изменениями на 14 декабря 2018 года). Приказ Минтруда России от 07 сентября 2015 г. № 593н.
6. ГОСТ Р 57108-2016 Продукция пищевая специализированная. Порядок контроля за содержанием наноматериалов в пищевой продукции. ГОСТ Р от 28 сентября 2016 г. № 57108-2016.
 7. ГОСТ Р 57111-2016 Продукция пищевая специализированная. Порядок контроля за содержанием наноматериалов, применяемых в сельском хозяйстве (Переиздание). ГОСТ Р от 29 сентября 2016 г. № 57111-2016.
 8. ГОСТ Р 56748.1-2015/ISO/TS 12901-1:2012 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения. ГОСТ Р от 23 ноября 2015 г. № 56748.1-2015.
 9. ГОСТ Р 56748.2-2016/ISO/TS 12901-2:2014 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 2. Порядок принятия решения по управлению риском. ГОСТ Р от 10 ноября 2016 г. № 56748.2-2016.
 10. МР 1.2.0037-11 Контроль наноматериалов в воздухе. Методические рекомендации от 17 октября 2011 г. № 1.2.0037-11.
 11. МР 1.2.0023-11 Контроль наноматериалов в пищевой продукции. Методические рекомендации от 17 июня 2011 г. № 1.2.0023-11.
 12. МУ 1.2.2966-11 Порядок и организация контроля за наноматериалами. Методические указания от 17 октября 2011 г. № 1.2.2966-11.
 13. МР 1.2.0042-11 Контроль наноматериалов, применяемых в сельском хозяйстве. Методические рекомендации от 17 октября 2011 г. № 1.2.0042-11.
 14. МР 1.2.0039-11 Контроль наноматериалов в упаковочных материалах. Методические рекомендации от 17 октября 2011 г. № 1.2.0039-11.
 15. МР 1.2.0040-11 Контроль наноматериалов в парфюмерно-косметической промышленности. Методические рекомендации от 17 октября 2011 г. № 1.2.0040-11.

16. МР 1.2.0022-11 Порядок отбора проб для контроля за наноматериалами. Методические рекомендации от 17 июня 2011 г. № 1.2.0022-11.

17. МР 1.2.0024-11 Контроль наноматериалов, применяемых в химической промышленности. Методические рекомендации от 17 июня 2011 г. № 1.2.0024-11.

Биологическая безопасность – это очень широкое понятие. Если раньше оно присутствовало в голове у каждого скорее на бессознательном уровне, то теперь все более четко осознается учеными биологами разных направлений исследований и интересов. По сути, термин «биобезопасность» сейчас рассматривается как сохранение живыми организмами своей биологической сущности, биологических качеств, системообразующих связей и характеристик. В это входит, в том числе, предотвращение широкомасштабной потери биологической целостности, которая может произойти в результате того или иного воздействия: например, внедрения чужеродных форм жизни в сложившуюся экосистему; воздействия генной терапии или инженерии или вирусов; возникновения неблагоприятной экологической обстановки, загрязнения воды и почвы; бактериальной загрязненности пищи. В этой связи изучение потенциальных рисков для здоровья человека, возникающих в процессе взаимодействия с наноструктурированными материалами, является актуальной научной проблемой.

Век нанотехнологий – это всего лишь переход на новый размерный уровень. Сейчас мы являемся свидетелями и даже участниками перехода с микроуровня (10^{-6} м) на наноуровень (10^{-9} м). И здесь есть ряд очень важных обстоятельств, с которыми приходится считаться.

Во-первых, уникальная биологическая активность наночастиц. Вследствие своих небольших размеров они, могут связываться с нуклеиновыми кислотами (вызывая, например, образование аддуктов ДНК), белками, встраиваться в мембраны, проникать в клеточные органеллы и, тем самым, изменять функции биоструктур. Следует обратить внимание на то, что наночастицы могут не вызывать иммунный ответ. Процессы переноса

наночастиц в окружающей среде с воздушными и водными потоками, их накопление в почве, донных отложениях могут также значительно отличаться от поведения частиц веществ более крупного размера.

Другой не менее важный момент – это невероятная проникающая способность наночастиц. А проникнув туда, куда не следовало бы проникать, они могут натворить таких дел, о последствиях которых сейчас никто ничего определенного пока сказать не может.

Очень высокая удельная поверхность наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Это может приводить, в частности, к увеличению продукции свободных радикалов и активных форм кислорода, и далее к повреждению биологических структур (липиды, белки, нуклеиновые кислоты, в частности, ДНК).

Высокая способность к аккумуляции. Возможно, что из-за малого размера наночастицы не распознаются защитными системами организма, не подвергаются биотрансформации и не выводятся из организма. Это ведет к накоплению наноматериалов в растительных, животных организмах, а также микроорганизмах, передаче по пищевой цепи, что увеличивает их поступление в организм человека.

Таким образом, совокупность перечисленных факторов свидетельствует о том, что наноматериалы могут обладать совершенно иными физико-химическими свойствами и биологическим (в том числе токсическим) действием, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии. Поэтому они должны во всех случаях быть отнесены к новым видам материалов и продукции, потенциальный риск которых для здоровья человека и состояния среды обитания должен тщательно исследоваться, измеряться и по возможности минимизироваться.

В связи с переходом на наноуровень проблема биологической безопасности требует поиска и создания новых подходов ее решения. На исследования свойств и особенностей воздействия наноматериалов, меди-

цинских препаратов, производимых с применением нанотехнологий, на поиск гарантий их безопасности биомедицинское сообщество тратит колоссальные средства.

Несмотря на указанные выше риски, работа в учебной лаборатории наноэлектроники, при должном соблюдении правил техники безопасности не представляет для обучающихся опасности, перечисленные угрозы минимизируются при последовательном выполнении всех технологических операций в строгом соответствии с разработанной методикой проведения эксперимента.

Деятельность лаборатория наноэлектроники в значительной степени регламентируется нормативными документами, разработанными для химических лабораторий. Приведем ряд стандартов и правил, действующих в настоящее время в Российской Федерации.

1. СП 486.1311500.2020 Системы противопожарной защиты. Перечень зданий, сооружений, помещений и оборудования, подлежащих защите автоматическими установками пожаротушения и системами пожарной сигнализации. Требования пожарной безопасности. Свод правил от 20 июля 2020 г. № 486.1311500.2020.
2. ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия (с Изменением N 1).
3. ГОСТ Р от 30 декабря 2005 г. № 52501-2005 Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности "Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности" (с изменениями на 31 января 2023 года).
4. Р 50.2.060-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям (Переиздание) Рекомендации по метрологии от 25 ноября 2008 г. № 50.2.060-2008.

5. Методические рекомендации по организации хранения, учета и применения химических реактивов в лабораториях санэпидстанций. Документ без вида от 10 марта 1983 г. № 2674-83.
6. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). Природоохранный нормативный документ федеральный от 04 сентября 2003 г. № 12.13.1-03.
7. ГОСТ 34554-2019 Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. Испытания по оценке репродуктивной токсичности двух поколений (с Поправкой). ГОСТ от 08 августа 2019 г. № 34554-2019.
8. Об утверждении Правил по охране труда при использовании отдельных видов химических веществ и материалов, при химической чистке, стирке, обеззараживании и дезактивации. Приказ Минтруда России от 27 ноября 2020 г. № 834н.
9. ГОСТ Р ИСО 15190-2023 Лаборатории медицинские. Требования безопасности. ГОСТ Р от 19 июля 2023 г. № ИСО 15190-2023.
10. ГОСТ ISO 2418-2013 Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на устойчивость. Установление места отбора проб. ГОСТ от 22 августа 2014 г. № ISO 2418-2013.
11. ГОСТ Р ИСО 4794-94 Посуда лабораторная стеклянная. Методы определения химической стойкости эмалей, применяемых для цветного кодирования и цветной маркировки. ГОСТ Р от 06 апреля 1994 г. № ИСО 4794-94.
12. ГОСТ Р 57444-2017 Идентификация химической продукции. Правила проведения лабораторных испытаний. ГОСТ Р от 13 апреля 2017 г. № 57444-2017.
13. ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний (с Изменениями N 1, 2). ГОСТ от 23 декабря 1975 г. № 21400-75.

14. ГОСТ Р 56698-2015 Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. Изучение репродуктивной токсичности на двух поколениях лабораторных животных. ГОСТ Р от 11 ноября 2015 г. № 56698-2015.
15. РМГ 103-2010 ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сравнительных испытаний. Рекомендации по межгосударственной стандартизации от 23 декабря 2010 г. № 103-2010.
16. Р 1.2.3156-13 Оценка токсичности и опасности химических веществ и их смесей для здоровья человека. Руководство от 27 декабря 2013 г. № 1.2.3156-13.
17. ППБО-105-87 Правила пожарной безопасности для учреждений, организаций и предприятий Академии наук СССР. Правила пожарной безопасности от 29 октября 1987 г. № 105-87.
18. Об утверждении и введении в действие Правил использования и содержания средств индивидуальной защиты, приборов радиационной, химической разведки и контроля (с изменениями на 30 ноября 2015 года). Приказ МЧС России от 27 мая 2003 г. № 285.

В завершении обзора приведем ряд ссылок на документы, регламентирующие правила обеспечения безопасности при работе с электрооборудованием.

1. Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок (с изменениями на 29 апреля 2022 года). Приказ Минтруда России от 15 декабря 2020 г. № 903н.
2. ГОСТ 12.1.009-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения (с Поправкой). ГОСТ от 07 ноября 2018 г. № 12.1.009-2017.

3. ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).
Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты (с Поправками). ГОСТ от 07 ноября 2018 г. № 12.1.019-2017.
4. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).
Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1). ГОСТ от 30 июля 1982 г. № 12.1.038-82.

Ход работы

1. Ознакомьтесь с содержанием нормативных документов, регламентирующих правила обеспечения безопасности при работе с наноматериалами.
2. Перечислите основные риски для здоровья человека, возникающие в ходе взаимодействия с наноматериалами.
3. Приведите методы обеспечения безопасности при работе с наноструктурированными объектами.
4. Ознакомьтесь с содержанием нормативных документов, регламентирующих правила обеспечения электробезопасности при работе в учебной лаборатории.
5. Перечислите основные риски для жизни и здоровья человека, возникающие в результате поражения электрическим током.
6. Приведите методы обеспечения электробезопасности при проведении экспериментальных исследований.
7. Ознакомьтесь с содержанием нормативных документов, регламентирующих правила обеспечения безопасности при работе в химической лаборатории.
8. Перечислите основные риски для жизни и здоровья человека, возникающие в ходе взаимодействия с химическими реагентами.
9. Приведите методы обеспечения безопасности при работе с кислотами и щелочами.

10. Используя в качестве основы концентрированную кислоту (щелочь), приготовьте разбавленный раствор заданной преподавателем концентрации.

11. Нанесите на образец кожи, выданной преподавателем, небольшое (несколько миллилитров) количество концентрированной кислоты (основания). Проведите дезактивацию по установленной методике.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Исследование систем получения чистой и сверхчистой воды

Цель работы: ознакомиться с получением чистой и сверхчистой воды.

Приборы и материалы: стеклянный бидистиллятор, очиститель воды Simplicity.

Краткие теоретические сведения

Для работы на установке Ленгмюра-Блоджетт необходима очищенная вода от всех возможных примесей. Для этого используется стеклянный бидистиллятор (рис. 1) и очиститель воды Simplicity (рис. 2), который позволяет очистить воду с помощью фильтра тонкой очистки и ультрафиолетовой лампы.



Рис. 1. Бидистиллятор



Рис. 2. Водоочиститель Simplicity

Ход работы

Задание. 1. Порядок работы с бидистиллятором.

1. Включите подачу воды в бидистиллятор используя кран (рис. 3). Напор воды должен быть отрегулирован таким образом, чтобы вода не превышала границу на стеклянном клапане (рис. 4).



Рис. 3. Кран подачи воды

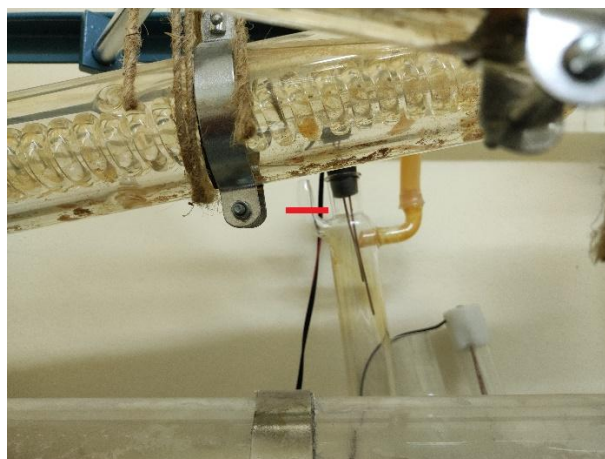


Рис. 4. Стеклянный клапан

2. Включите автоматический выключатель в электрическом щитке (рис. 5).



Рис. 5. Автоматический выключатель в электрическом щитке

3. Подставьте ёмкость для воды под шланг слива бидистиллированной воды (рис. 6).



Рис. 6. Слив бидистиллированной воды

4. Включите блок управления бидистиллятором с помощью переключателя (рис. 7). При включении питания сначала загорится первая лампочка, обозначающая включение нагревателей первой секции, затем вторая

лампочка, обозначающая включение нагревателей второй секции. Нагреватели второй секции включаются только после замыкания водой, поступающей из первой секции, контактов размыкателя (рис. 8).



Рис. 7. Блок управления бидистиллятором



Рис. 8. Контакты размыкателя

5. При работе бидистиллятора контролируйте температуру охлаждающих секций (рис. 9) и напор воды (рис. 10).



Рис. 9. Охлаждающие секции

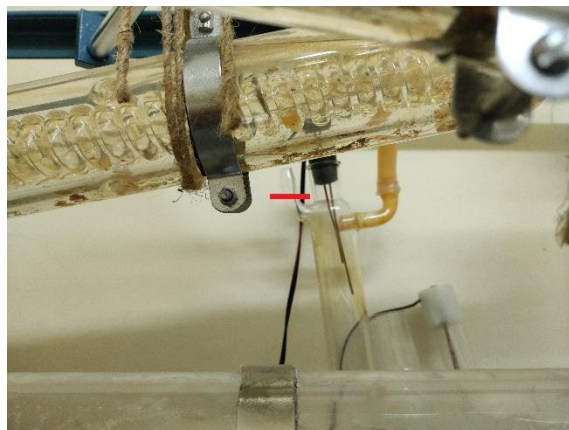


Рис. 10. Стеклоый клапан

6. Отключение бидистиллятора происходит в следующей последовательности:

- отключить питание блока управления (рис. 7);
- отключить автоматический выключатель в электрическом щитке (рис. 5);
- отключить подачу воды (рис. 3).

ВАЖНО! Не оставляйте без присмотра бидистиллятор во время работы, контролируйте температуру охлаждающей секции и напор воды. В случае аварий сначала отключаем автоматический выключатель в электрическом щитке (рис. 5).

7. После того как вода из бидистиллятора остынет, заливаем её в отсек водоочистителя Simplicity (рис. 11).



Рис. 11. Отсек водоочистителя Simplicity

8. Подставляем ёмкость для воды под слив очистителя (рис. 12).



Рис. 12. Ёмкость для воды под слив очистителя

9. Включаем водоочиститель (рис. 13). По достижению нужного объема воды, выключаем водоочиститель.



Рис. 13. Блок управления Simplicity

10. Полученную воду нужно проверить на чистоту измерив рН и удельную электропроводность.

Задание 2. Определение удельной электропроводности и рН.

Исследуемую пробу воды помещают в электролитическую ячейку при температуре 25 °С, с известной константой ячейки. Проводят измерения согласно инструкции к прибору. Удельную электропроводность исследуемой воды рассчитывают по формуле:

$$\kappa = k/R,$$

где k – константа ячейки; R – сопротивление исследуемой воды, Ом.

Определение рН: исследуемую пробу воды помещают в стаканчик, измерения проводят согласно инструкции к прибору.

Вопросы к допуску

1. Объясните почему для работы на установке Ленгмюра-Блоджетт нужна именно очищенная вода.
2. Какие меры осторожности нужно предпринимать при работе с бидистиллятором?
3. Опишите порядок работы с бидистиллятором.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Измерение поверхностного натяжения на установке

Ленгмюра-Блоджетт

Цель работы: ознакомиться с методами измерения поверхностного натяжения на установке Ленгмюра-Блоджетт.

Приборы и материалы: установка Ленгмюра-Блоджетт, исследуемые растворы.

Краткие теоретические сведения

Основы современных представлений о мономолекулярных пленках были заложены в работах А. Покельс и Рэля в конце XIX – начале XX веков.

Исследуя явления, происходящие на водной поверхности при загрязнении ее маслом, Покельс установила, что значение поверхностного натяжения воды зависит от площади водной поверхности и объема наносимого на поверхность воды масла.

Рэлей, объясняя экспериментальные результаты, полученные Покельс, предположил, что при нанесении на водную поверхность достаточно малого объема масла оно самопроизвольно растекается мономолекулярным слоем, а при уменьшении площади поверхности воды до критической молекулы масла образуют, касаясь друг друга, плотно упакованную структуру, что приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения воды.

Наибольший вклад в изучение мономолекулярных пленок внес И. Ленгмюр. Ленгмюр был первым, кто занялся систематическим изучением плавающих монослоев на поверхности жидкости. Ленгмюр дал объяснение результатов экспериментов по снижению поверхностного натяжения водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ, в 1917 г. Разработал конструкцию прибора для прямого измерения внутрен-

него давления в монослое (весы Ленгмюра) и предложил новый экспериментальный метод для изучения мономолекулярных слоев. Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества, представляющие собой полярные молекулы органических веществ, содержащих гидрофильную часть – «голову» и гидрофобную часть – «хвост», способны растекаясь по водной поверхности мономолекулярным слоем снижать ее поверхностное натяжение. Изучая зависимость поверхностного давления (поверхностное давление в монослое – отношение силы межмолекулярного отталкивания противодействующей сжатию пленки, к единичной длине монослоя (H/m)) от площади монослоя, Ленгмюр обнаружил существование различных фазовых состояний монослоя.

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

В начале 30-х годов К. Блоджетт осуществила перенос мономолекулярных пленок нерастворимых жирных кислот на поверхность твердой подложки, получив таким образом мультислойные пленки.

Подход Блоджетт, основанный на методике Ленгмюра, получил название технологии Ленгмюра-Блоджетт, а полученные таким способом пленки – пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Молекулы в жидкости в определенной степени притягиваются друг к другу. Степень этого притяжения, называемого также когезией, зависит от свойств вещества. Взаимодействия молекулы в объеме жидкости уравниваются динаковой силой притяжения во всех направлениях. Молекулы, расположенные на поверхности жидкости, претерпевают воздействие различных сил, то есть, молекула, находящаяся на границе раздела воздух/вода, в большей степени притягивается к жидкой фазе, чем к воздушной или газовой фазе. В результате суммарная сила притяжения направлена внутрь объема жидкости, а граница раздела воздух/вода самопроизвольно сжимается и минимизирует свою площадь.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой большой класс молекул, имеющих важное технологическое и биологическое значение. Как правило, эти молекулы состоят из гидрофильной (растворимой в воде) и гидрофобной (нерастворимой в воде) части. Такая амфифильная природа ПАВ объясняет их ассоциативное поведение в растворе (мицеллы, бислойные структуры, поры и т.п.), а также их накапливание на границах раздела (воздух/вода или масло/вода). Гидрофобная часть, как правило, состоит из цепочек углеводорода или фторуглерода, тогда как гидрофильная часть – из полярной группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{PO}_4^-$ (CH_2) $_2\text{NH}_3^+$ и т. д.).

Ассоциативное поведение ПАВ в растворе и их сродство с границами раздела определяется физическими и химическими свойствами, соответственно, гидрофобных и гидрофильных групп. В этом отношении исключительно большое значение имеет размер и форма углеводородной части, а также размер, заряд и гидратация гидрофильной группы. В зависимости от баланса между этими свойствами наблюдается широкое разнообразие самособранных структур, как на границах раздела, так и в объеме. Основной движущей силой в ассоциации является уменьшение свободной энергии системы. Поэтому во время контакта ПАВ с водой происходит его накопление на границе раздела воздух/вода, которое приводит к уменьшению поверхностного натяжения воды.

Существует большое количество ПАВ с амфифильной природой, которые значительно уменьшают поверхностное натяжение воды. Многие из этих нерастворимых в воде амфифильных веществ под воздействием летучего или нерастворимого в воде растворителя легко растекаются по поверхности воды с образованием нерастворимого монослоя на границе раздела воздух/вода. Эти монослои, называемые также пленками Ленгмюра (L), представляют собой предельный случай при рассмотрении поглощения на границах раздела, так как все молекулы сконцентрированы в одном толстом молекулярном слое на границе раздела. Амфифильный характер

ПАВ определяет ориентацию молекул на границе раздела (воздух/вода или масло/вода) таким образом, что полярная концевая группа погружена в воду, а длинная углеводородная цепь направлена в сторону воздуха, газа или масла.

Основная идея метода заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя амфифильного вещества и последующем его переносе на твёрдую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела «воздух-вода». Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя с помощью специальных поршней. При последовательном изотермическом сжатии изменяется структура мономолекулярной пленки, которая проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твердого кристалла. Таким образом, зная фазовую диаграмму пленки, можно управлять её структурой и связанными с ней физико-химическими свойствами.

Самым важным показателем характеристик монослоя амфифильного материала является измерение поверхностного давления как функции от площади водной поверхности, доступной для каждой из молекул. Это осуществляется при постоянной температуре и известно как изотерма поверхностное давление-площадь или просто «изотерма». Как правило, изотерма записывается при сжатии пленки (уменьшением площади с помощью барьеров) с постоянной скоростью при непрерывном контроле поверхностного давления. В зависимости от исследуемого материала для получения воспроизводимого графика может оказаться необходимым проведение повторных сжатий и расширений.

При рассмотрении изотермы просматривается несколько отчетливых областей. Эти области называются фазами. Как можно заметить, во время сжатия монослоя он может проходить через несколько различных фаз, которые идентифицируются как разрывы в изотерме.

Фазовое поведение монослоя, главным образом, определяется физическими и химическими свойствами амфифильного материала, температурой и составом субфазы. Например, существование различных состояний монослоя зависит от длины углеводородной цепи и от величины других когезивных и отталкивающих сил, существующих между концевыми группами. Увеличение длины цепи увеличивает притяжение между молекулами с уплотнением изотермы p - A . С другой стороны, при использовании ионизируемого амфифильного материала ионизация концевых групп образует силы отталкивания, которые противостоят фазовым переходам.

Простая терминология, используемая для классификации различных фаз монослоя в жирных кислотах, была предложена W.D. Harkins еще в 1952. В целом, монослои существуют в газообразном состоянии (G) и при сжатии могут претерпевать фазовый переход в состояние расширенной жидкости (L1). При последующем сжатии фаза L1 переходит в состояние сжатой жидкости (L2), а при еще более плотности монослой, в конечном итоге, достигает твердого состояния (S). При дальнейшем сжатии монослоя после достижения состояния S монослой схлопывается в трехмерные структуры. О достижении этого состояния можно судить по быстрому уменьшению поверхностного давления или по горизонтальному излому изотермы, если монослой находится в жидком состоянии.

Установка Ленгмюра-Блоджетт представляет из себя ванну (рис. 1), которая заполняется очищенной водой, весы Вильгельми (рис. 2), с помощью которых измеряется поверхностное натяжение на поверхности воды, барьеры с движущим механизмом (рис. 3) и блок управления (рис. 4).

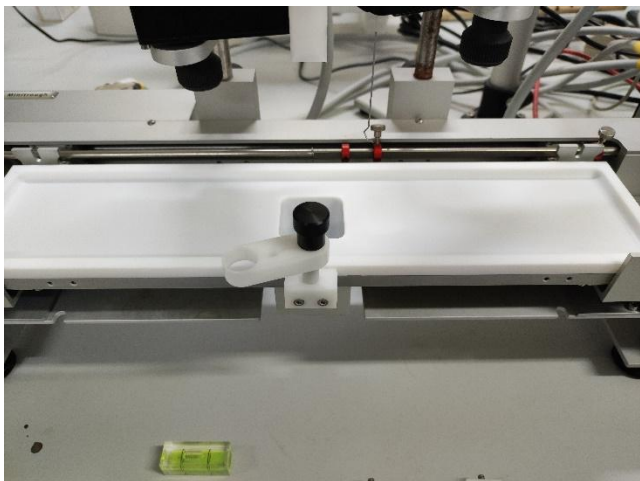


Рис. 1. Ванна Ленгмюра-Блоджетт

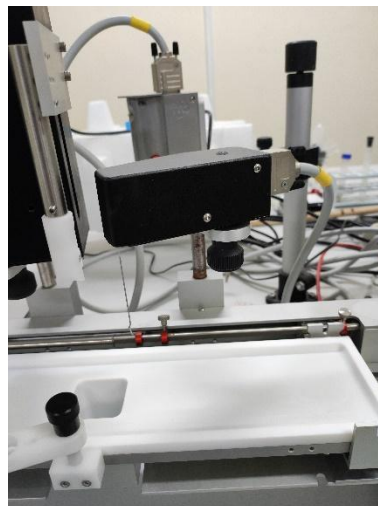


Рис. 2. Весы Вильгельми



Рис. 3. Барьеры

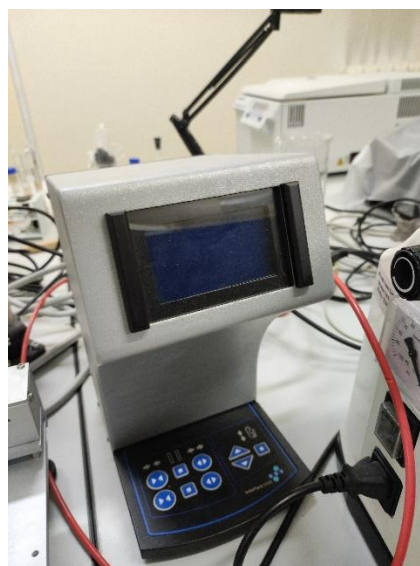


Рис. 4. Блок управления

Ход работы

Задание 1. Подготовка установки Ленгмюра-Блоджетт к работе.

Порядок исследования вещества на установке.

1. Промыть ванну (рис. 1) с моющим средством, тщательно промыть её проточной водой и два-три раза сполоснуть очищенной водой.
2. Установить ванну на свое место (рис. 5).

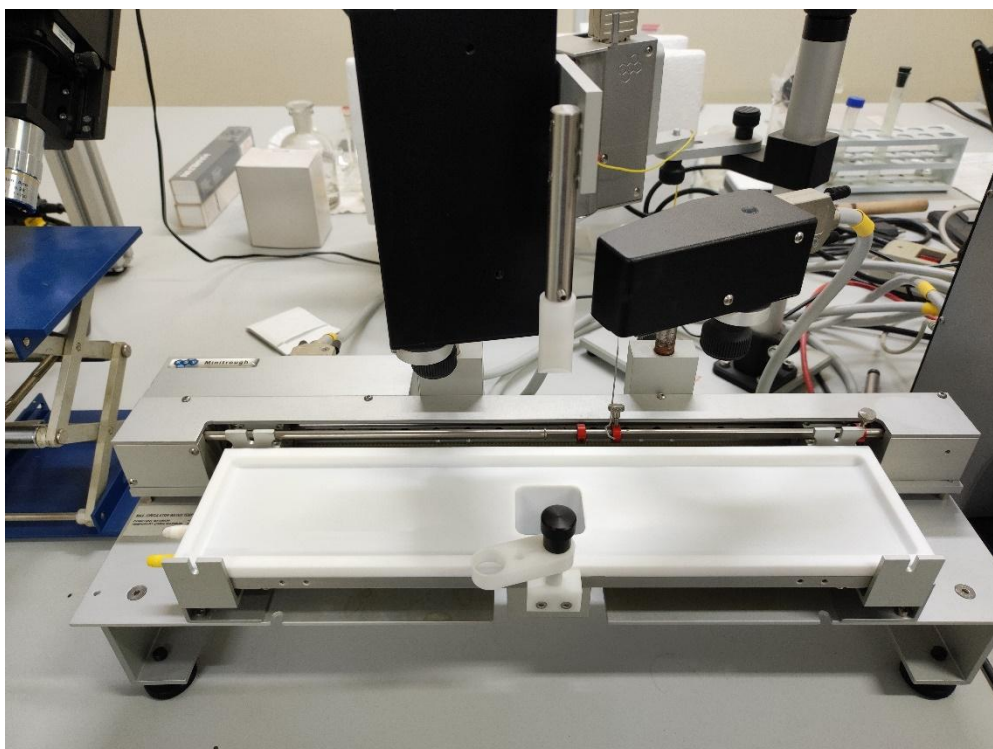


Рис. 5. Установка ванны Ленгмюра-Блоджетт

3. Заполнить её очищенной водой.
4. Протереть барьеры с помощью гексана и установить их на место (рис. 6).

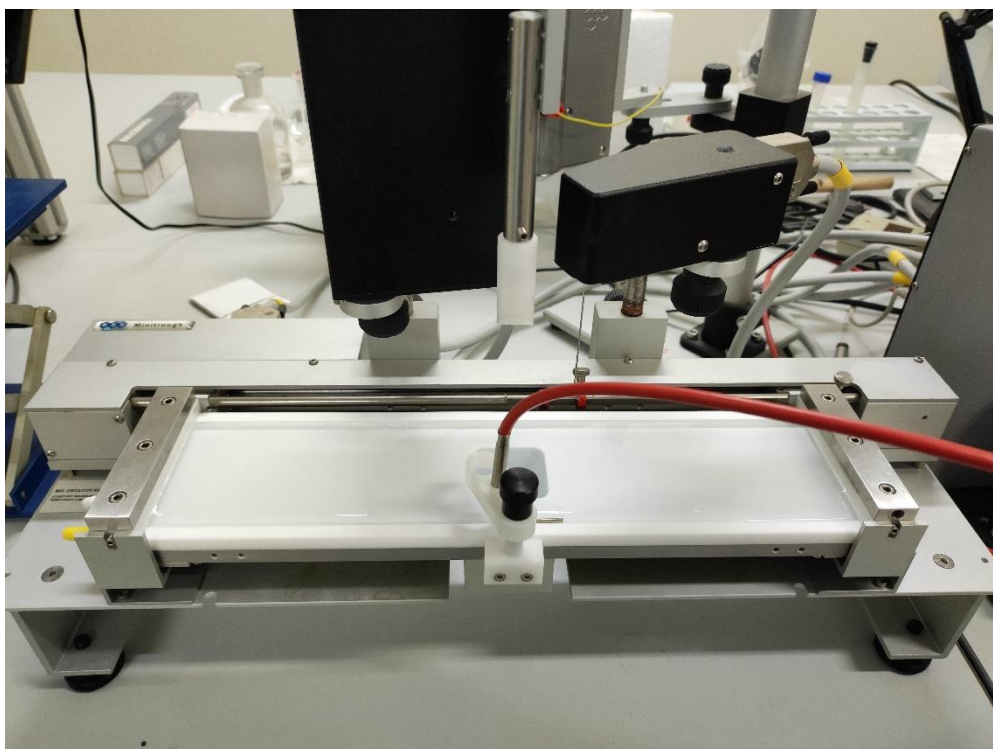


Рис. 6. Установка барьеров

5. Прожечь платиновую пластинку (рис. 7) газовой горелкой до красна, промыть её хлороформом после остывания, смочить очищенной водой и повесить на держатель весов Вильгельми (рис. 8).



Рис. 7. Обжиг платиновой пластины

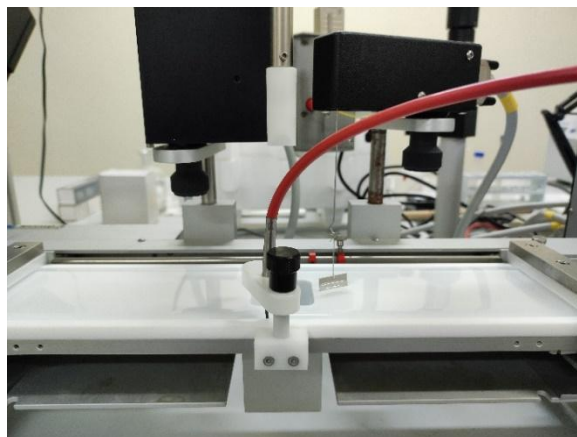


Рис. 8. Установка пластины

6. Через 10 минут сменить воду в ванну с помощью насоса (рис. 9). Подождать ещё 10 минут и снова сменить воду.

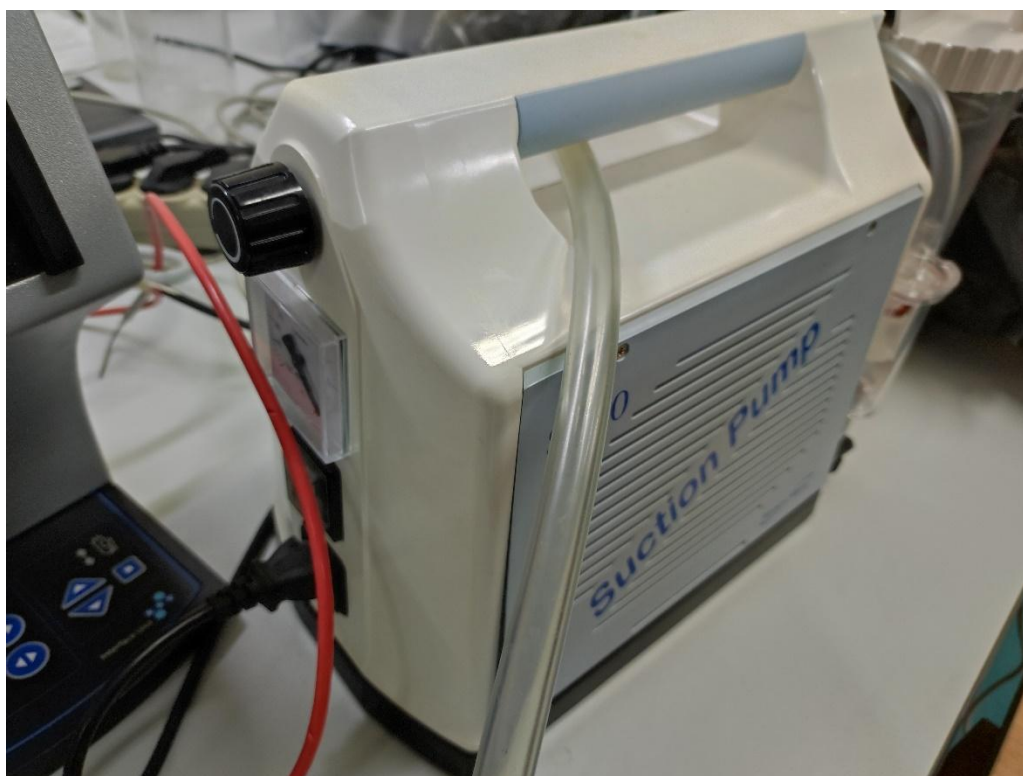


Рис. 9. Перистальтический насос

7. Провести пробное измерение с помощью программы (рис. 12), идущей в комплекте с установкой. Если отклонения поверхностного натяжения в процессе измерения не более $0,1 \text{ Н/м}^2$ от нуля, то вода чистая, если нет, то повторить пункт 6.

8. Развести барьеры после окончания измерения (рис. 11).

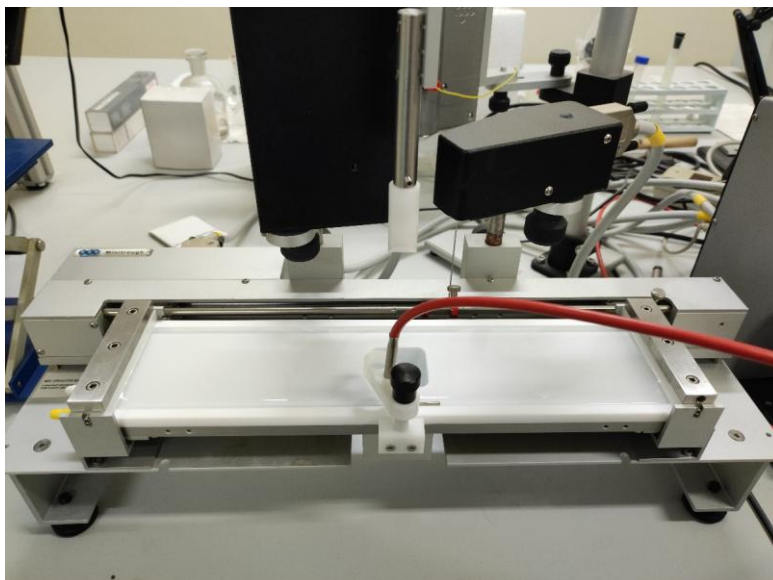


Рис. 11. Общий вид установки

9. Обнулить показания поверхностного натяжения (рис. 12).

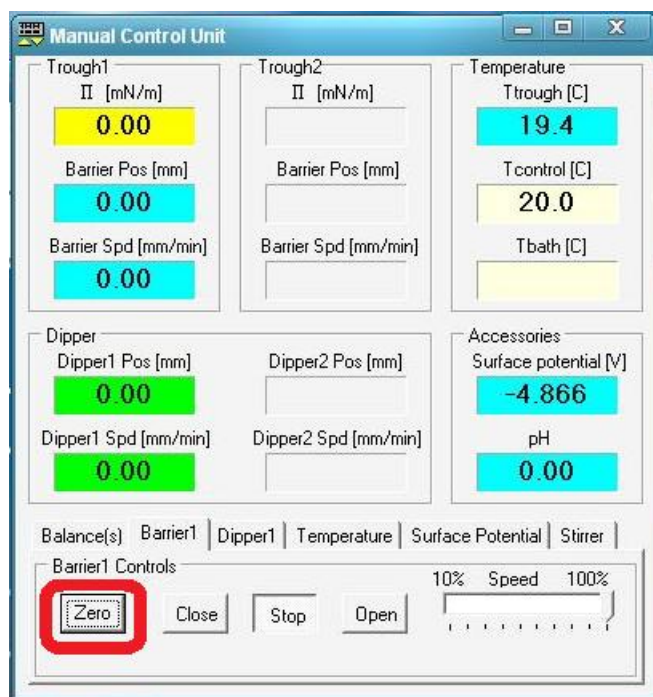


Рис. 12. Интерфейс программы

10. Нанести на поверхность воды с помощью шприца некоторое количество исследуемого вещества (как правило, измеряется в микролитрах)

11. Подождать 10 минут для того, чтобы испарился растворитель, в котором растворяли вещество (используются очень летучие растворители, такие как хлороформ и гексан).

12. Запустить процесс измерения (рис. 13).

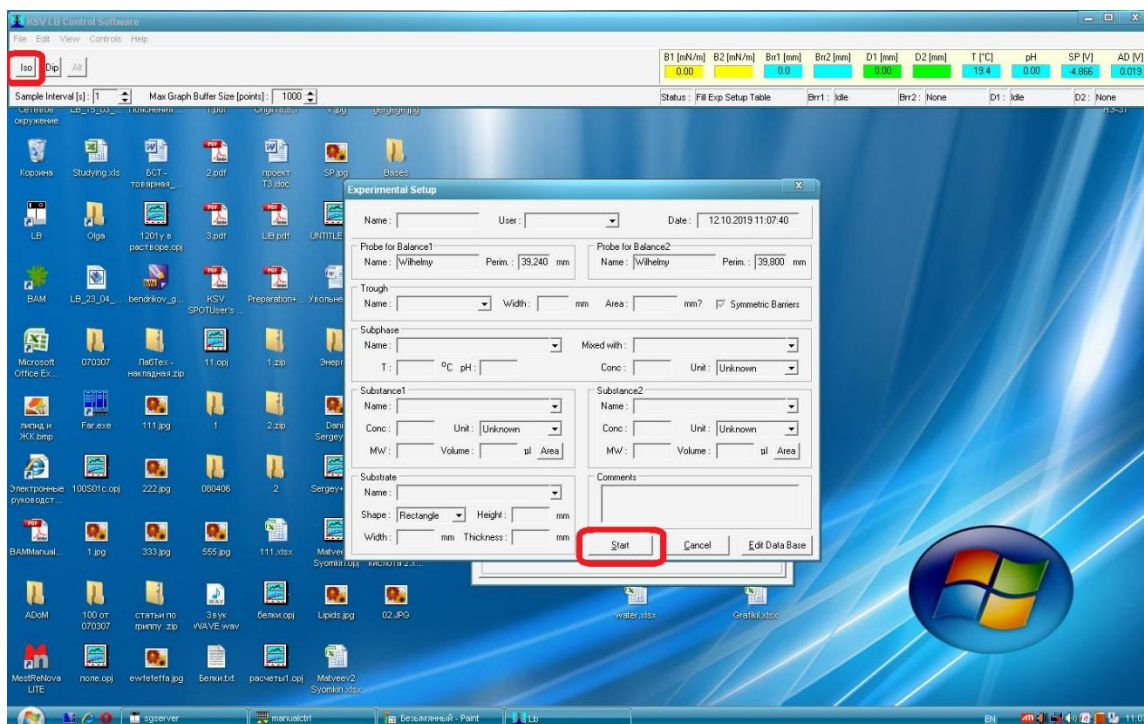


Рис. 13. Запуск исследования.

13. Изучить получившийся график. И подобрать нужную концентрация раствора.

Задание 2. Исследование стеариновой кислоты на установке Ленгмюра-Блоджетт.

1. Подготовить раствор стеариновой кислоты для нанесения на поверхность воды.

2. Провести исследование монослоя стеариновой кислоты.

3. Проанализировать полученные изотермы.

4. Объяснить причины фазовых переходов на изотерме.

Вопросы к допуску

1. Какова история изучения монослоев?
2. Почему данная технология носит название Ленгмюра-Блоджетт?
3. Какие вещества можно исследовать на данной установке?

Вопросы к отчету

1. Опишите принцип работы установки Ленгмюра-Блоджетт.
2. Какой толщины должен быть слой для исследования?
3. Как измеряется поверхностное натяжение?
4. Опишите классификацию различных фаз монослоя.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Исследование монослоев, полученных методом осаждения вещества на твердую поверхность на установке Ленгмюра-Блоджетт

Цель работы: ознакомиться с методами осаждения вещества на твердую поверхность на установке Ленгмюра-Блоджетт.

Приборы и материалы: установка Ленгмюра-Блоджетт.

Краткие теоретические сведения

Помимо использования в качестве инструмента для изучения монослоев, пленочные весы Ленгмюра также можно использовать для получения высоко организованных полислоев используемого амфифильного вещества. Это осуществляется последовательным погружением твердой подложки вверх и вниз через монослой при одновременном поддержании постоянного поверхностного давления управляемой компьютером системой обратной связи между электронными весами, измеряющими поверхностное давление, и механизмом перемещения барьера. В результате плавающий монослой адсорбируется на твердой подложке. Таким способом можно получить многослойные структуры из сотен слоев. Такие многослойные структуры обычно называются пленками Ленгмюра-Блоджет или просто пленками LB. Осаждение LB, как правило, проводится в «твердой» фазе. Поверхностное давление достаточно высокое для обеспечения надлежащей когезионной связи в монослое, например, сила притяжения между молекулами в монослое достаточно велика для того, чтобы монослой не распадался во время своего переноса на твердую подложку. Это также позволяет получить однородные полислои. Значение для поверхностного давления, позволяющее получить оптимальные результаты, зависит от природы монослоя и, как правило, определяется эмпирическим образом. В то же время, редко удается провести успешное осаждение амфифильных веществ при поверхностных давлениях менее 10 мН/м, а при поверхност-

ных давлениях выше 40 мН/м происходит схлопывание и жесткость пленки нередко приводит к появлению проблемных ситуаций.

Осаждения, тип и природа твердой подложки, а также время, в течение которого твердая подложка оставалась на воздухе, или в субфазе между циклами осаждения. Величина и качество монослоя, осажденного на твердую подложку, измеряется с помощью, так называемого, коэффициента переноса (*t.r.*). Этот коэффициент определен как отношение между уменьшением площади монослоя во время цикла осаждения, A_1 , и площадью подложки, A_s . Для обеспечения идеального переноса коэффициент переноса должен быть равным 1. В зависимости от поведения молекулы твердая подложка может погружаться в пленку до получения пленки необходимой толщины. С помощью последовательного осаждения монослоев на одной и той же подложке могут быть получены различные типы полислоев LB. Наиболее распространенным является полислоем типа Y, который образуется при осаждении монослоя на твердой подложке в обоих направлениях вверх и вниз. Если монослой осаждается только в верхнем или в нижнем направлении, то такая многослойная структура называется конструкцией типа Z или X. Для некоторых полислоев LB в ряде случаев образуются промежуточные структуры, которые часто называются полислоями типа XY.

С помощью специального оборудования высокой сложности можно также получать, так называемые, чередующиеся слои, которые состоят из амфифильных веществ двух различных типов. В таком приборе предусмотрена ванна с двумя отдельными отделениями, содержащими плавающие монослои разных амфифильных веществ. В этом случае эти монослои могут поочередно осаждаться на одной твердой подложке.

Перенос пленки на твердый носитель осуществляют погружением в раствор и последующим извлечением из него плоской подложки, на которой при этом происходит адсорбция поверхностной пленки. Процесс переноса мономолекулярной пленки можно повторять многократно, получая,

таким образом, различные мультимолекулярные слои. Осаждение исследуемого вещества на твердую поверхность (стекло или слюда) осуществляется с помощью лифта (рис. 1), идущего в комплекте с установкой.

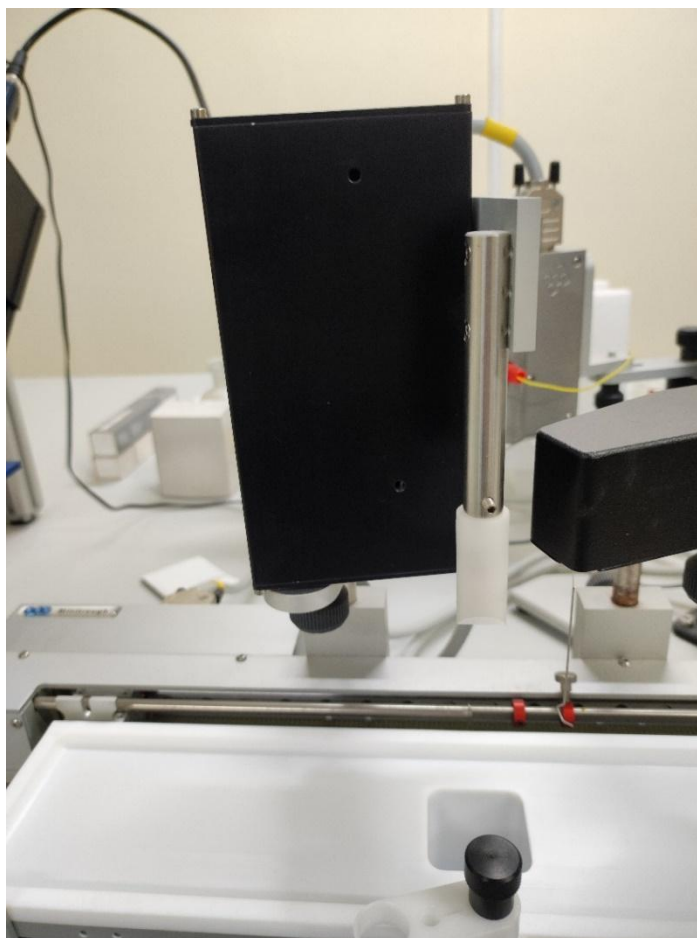


Рис. 1. Лифт для осаждения монослоя на твердые подложки

Ход работы

Задание 1. Осаждение вещества на твердую подложку на установке Ленгмюра-Блоджетт.

1. Провести исследование вещества на установке Ленгмюра-Блоджетт. Получить график изменения поверхностного натяжения, определить диапазон максимального значения.

2. Подготовить ванну для работы.

3. Протереть поверхность для нанесения (в данном случае стекло) гексаном. Установить стекло в держатель лифта (рис. 2), подвести его ближе к поверхности воды (рис. 3).

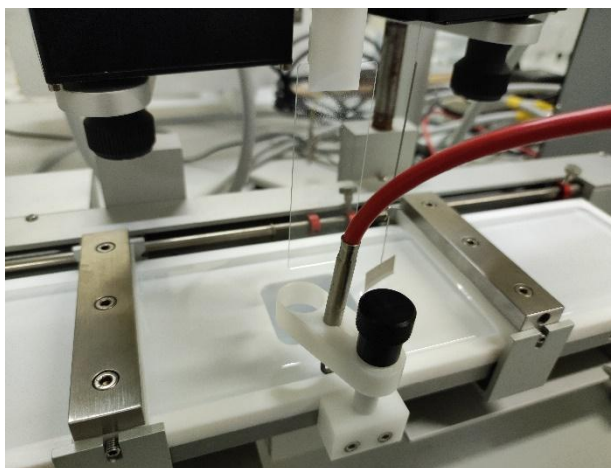


Рис. 2. Установка стекла

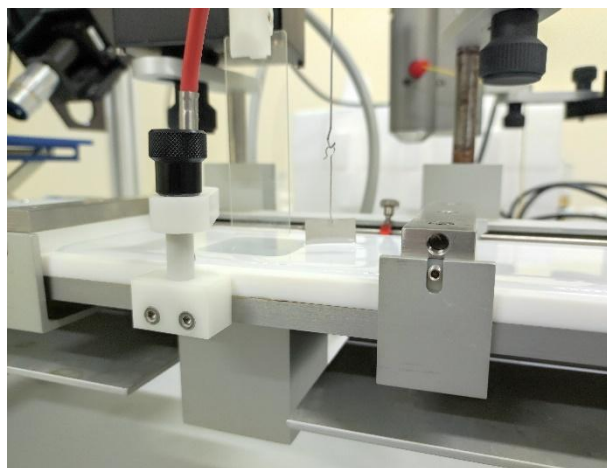


Рис. 3. Общий вид правильного расположения стекла

4. Нанести на поверхность ванну нужное количество вещества.
5. С помощью программы задать размер поверхности для нанесения, измерив предварительно стекло (рис. 4).

Experimental Setup

Name: [] User: [] Date: 12.10.2019 11:07:40

Probe for Balance1
Name: Wilhelmy Perim.: 39,240 mm

Probe for Balance2
Name: Wilhelmy Perim.: 39,800 mm

Trough
Name: [] Width: [] mm Area: [] mm? Symmetric Barriers

Subphase
Name: [] Mixed with: []
T: [] °C pH: [] Conc: [] Unit: Unknown

Substance1
Name: [] Conc: [] Unit: Unknown
MW: [] Volume: [] µl Area

Substance2
Name: [] Conc: [] Unit: Unknown
MW: [] Volume: [] µl Area

Substrate
Name: []
Shape: Rectangle Height: [] mm
Width: [] mm Thickness: [] mm

Comments: []

Start Cancel Edit Data Base

Рис. 4. Параметры подложки для осаждения.

6. Указать значение поверхностного натяжения, до которого должны дойти барьеры и остановиться, поддерживая его (рис. 5).

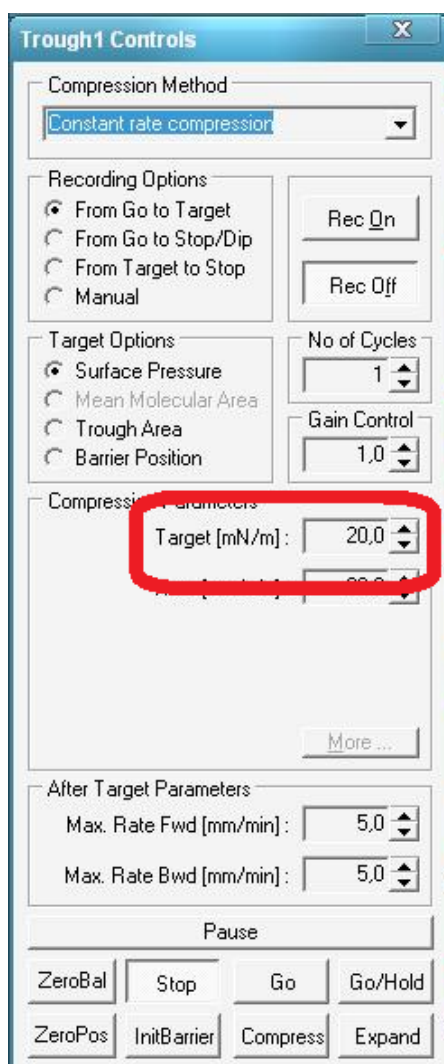


Рис. 5. Граничное значение поверхностного натяжения.

7. Запустить измерение.

8. По достижению нужного значения программа предложит запустить процесс осаждения. Нужно задать глубину опускания стекла и количество подъемов-опусканий (рис. 6).

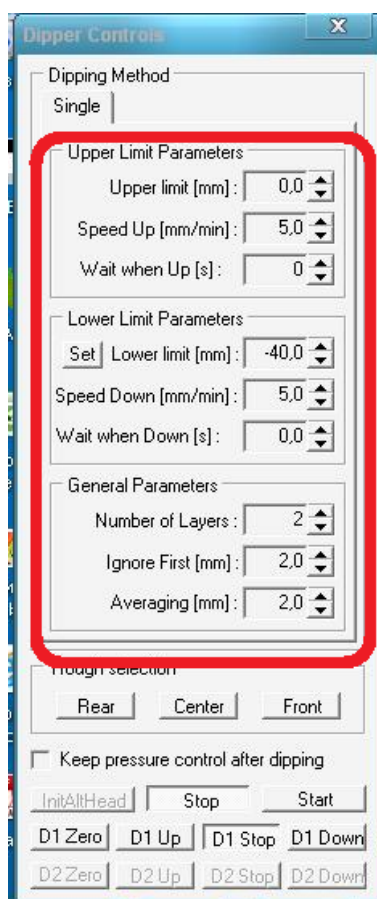


Рис. 6. Параметры движения стекла во время осаждения монослоя.

9. По завершению работы поднять стекло на максимальную высоту (рис. 7) и дать просохнуть.

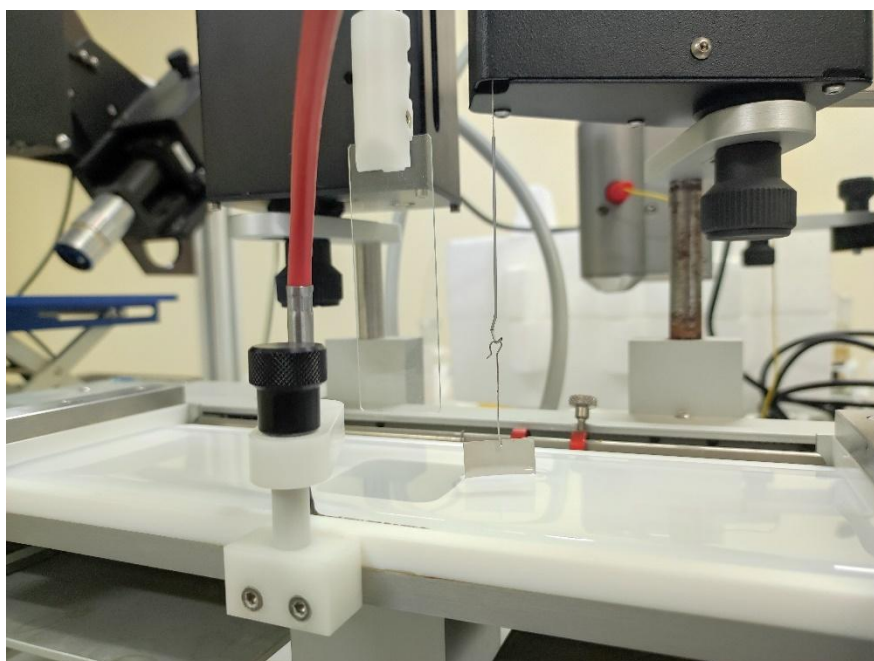


Рис. 7. Поднятие стекла при завершении работы

Задание 2. Определение количества перенесенного вещества на твердую подложку.

1. Получить монослой необходимой концентрации на поверхности воды.
2. Подготовить подложку для осаждения монослоя.
3. Определить величину погружения подложки, исходя из концентрации раствора и площади монослоя на поверхности воды.
4. Произвести осаждения монослоя.
5. Проанализировать количество перенесенного вещества на подложку, относительно площади оставшегося монослоя.

Вопросы к допуску

1. На какие подложки можно осадить монослой?
2. Опишите принцип осаждения монослоев на подложку.
3. Как осуществляется поддержание концентрации монослоя при осаждении?

Вопросы к отчету

1. Сколько монослоев можно осадить на одну подложку?
2. В какой фазе монослоя происходит осаждение? Почему?
3. Как получить слой толщиной в одну молекулу при осаждении?
4. Какова зависимость размера подложки от количества слоев при нанесении?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Оптические методы исследования поверхностных структур

Цель работы: изучить оптические методы исследования поверхности наноструктур.

Приборы и материалы: микроскоп KSV Optrel BAM 300, набор подложек из разных материалов, образцы для исследования.

Краткие теоретические сведения

Оптические методы используются в самых разных областях научных исследований. Преимущество оптических методов при исследовании свойств поверхности заключается в том, что они неинвазивны (бесконтактны), что важно, если поверхностные структуры либо очень мягкие, либо не должны быть загрязнены или поцарапаны. Угловая микроскопия — один из оптических методов, широко используемый в последнее время, особенно в исследованиях тонких пленок. Разработан такой метод микроскопии, основанный на использовании угла Брюстера (далее - БАМ) чуть более 10 лет назад, в основном для исследования характеристик одномолекулярных монослоев на границе раздела воздух/вода (например, монослой с типичной толщиной около 2 нм). Позже этот метод также был адаптирован для исследований, материалов на подложках из стекла, слюды и SiO_2 . Известны и другие методы определения характеристик поверхности:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS или ESCA),
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS),
- малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS),
- синхротронная рентгеновская дифракция,
- эллипсометрия,
- визуализирующая эллипсометрия,
- флуоресцентная микроскопия,

- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ),
- сканирующая туннельная микроскопия (СТМ),
- сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ),
- рамановская и ИК-спектроскопия.

Перечисленные методы не являются «методами визуализации», они дают информацию о химическом составе поверхности, но, часто, основной интерес заключается в получении информации о морфологии или фазе тонких пленок. Основные недостатки этих методов заключаются в том, что они очень дороги и подходят только для исследования характеристик пленок на твердых подложках. Методы флуоресцентной микроскопии и БАМ считаются недорогими методами определения характеристик поверхности, их можно использовать для исследования характеристик границ раздела как твердого тела, так и жидкости. Кроме того, основное преимущество метода БАМ, помимо неинвазивности, заключается в том, что он позволяет напрямую наблюдать ультратонкие пленки на границе раздела воздух/вода или на диэлектрике без использования каких-либо зондов в исследуемых материалах.

Солнечный свет и почти любая другая форма естественного и искусственного освещения создают световые волны, векторы электрического поля которого колеблются во всех плоскостях, перпендикулярных направлению распространения. Когда свет отражается от плоской поверхности диэлектрической (или изолирующей) среды, он становится частично поляризованным, а это означает, что электрические векторы отраженного света колеблются в плоскости, параллельной поверхности материала (см. рисунок 1).

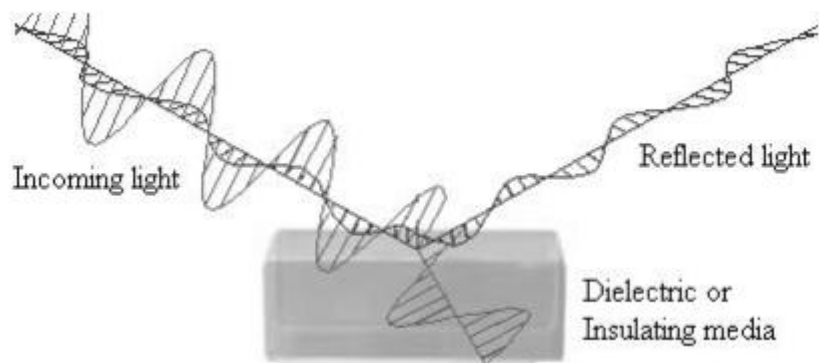


Рисунок 1. Схематическая иллюстрация изменения поляризации света при отражении от диэлектрика или изолирующей среды

Распространенными примерами естественных источников поляризованного света являются: свет, отраженный от спокойной поверхности воды, стекло, пластиковые и бумажные листы. Яркие отражения, возникающие от этих типов горизонтальных поверхностей частично поляризованы с колеблющимися векторами электрического поля в направлении, параллельном поверхности. В этих случаях световые волны, обладающие электрическими свойствами, параллельные поверхности, отражаются в большей степени, чем те, у которых другая ориентации. Этот свет может быть заблокирован поляризационными фильтрами, ориентированными в вертикальном направлении, что можно проиллюстрировать на примере поляризационных солнцезащитных очков (см. рисунок 2).

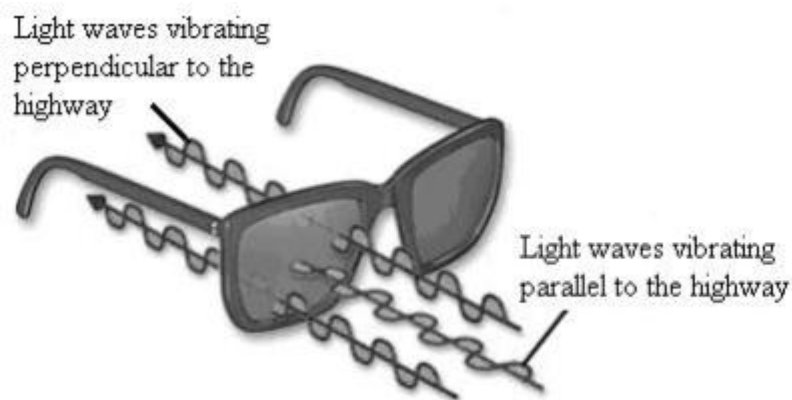


Рисунок 2. Иллюстрация действия поляризационных солнцезащитных очков

Линзы солнцезащитных очков имеют поляризационные фильтры, ориентированные вертикально по отношению к свету. На рисунке 2 световые волны, имеющие векторы электрического поля, ориентированные в том же направлении, что и поляризационные линзы проходят сквозь них. Световые волны, ориентированные перпендикулярно фильтру, блокируются линзами.

Человеческий глаз не способен различать естественный и поляризованный свет. Плоско поляризованный свет можно обнаружить только по интенсивности или цветовому эффекту, как в примере выше с солнечными очками. Когда векторы электрического поля света ограничены одной плоскостью поляризационными материалами, тогда свет называют плоско или линейно поляризованным относительно направления распространения, и все волны, колеблющиеся в одной плоскости, называются плоскопараллельными или плоско поляризованными (см. рисунок 3).

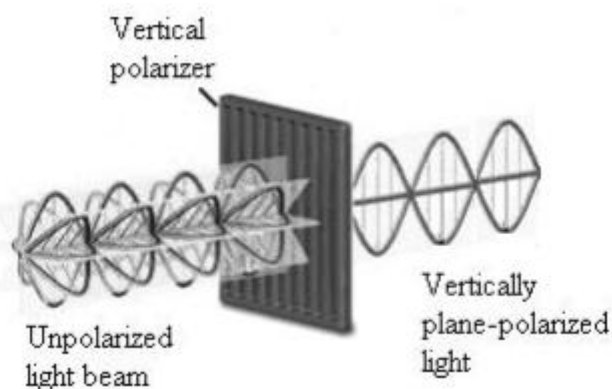


Рисунок 3. Схематическая иллюстрация плоско поляризованного света, полученного из естественного (неполяризованного) света с помощью поляризатора

Первые шаги в исследовании поляризованного света были сделаны около 1669 года, когда Эразм Бартолин обнаружил, что кристаллы минерала исландского шпата, создает двойное изображение, когда объекты рассматриваются через кристаллы в проходящем свете (см. рисунок 4).

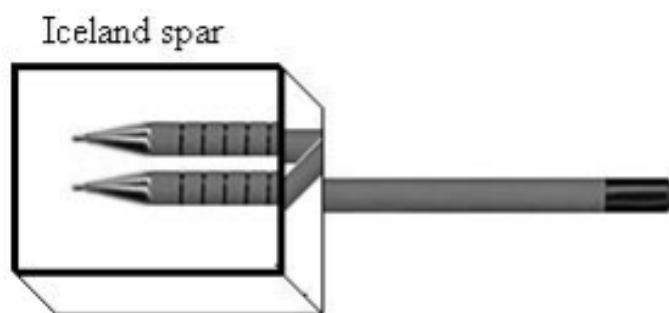


Рис. 4. Иллюстрация двойного изображения шариковой ручки при просмотре через кусок прозрачного бесцветного исландского шпата

Бартолин также наблюдал, что при вращении кристаллов вокруг своей оси одно из изображений движется по кругу вокруг другой – убедительное доказательство того, что кристаллы каким-то образом разделяют свет на два разных луча.

В начале XIX века сэр Дэвид Брюстер, шотландский физик, открыл поляризацию – волновое свойство света, проявляющееся при отражении под определенными углами. Брюстер в своих исследованиях поляризованного света обнаружил, что, когда свет падает на отражающую поверхность под определенным углом, свет отражается от этой поверхности плоско поляризованным. Этот угол обычно называют углом Брюстера, который можно легко рассчитать, используя следующее уравнение:

$$\operatorname{tg}(\alpha_{\text{Бр}}) = \frac{n_2}{n_1} = n, \quad (1)$$

где n – показатель преломления среды, от которой отражается свет (если первая среда – воздух или вакуум).

Возникновение поляризации при падении луча света под углом Брюстера иллюстрируется на рисунке 5, на котором показан одиночный луч света, отражающийся от плоской поверхности прозрачной среды, имеющей более высокий показатель преломления, чем у воздуха.

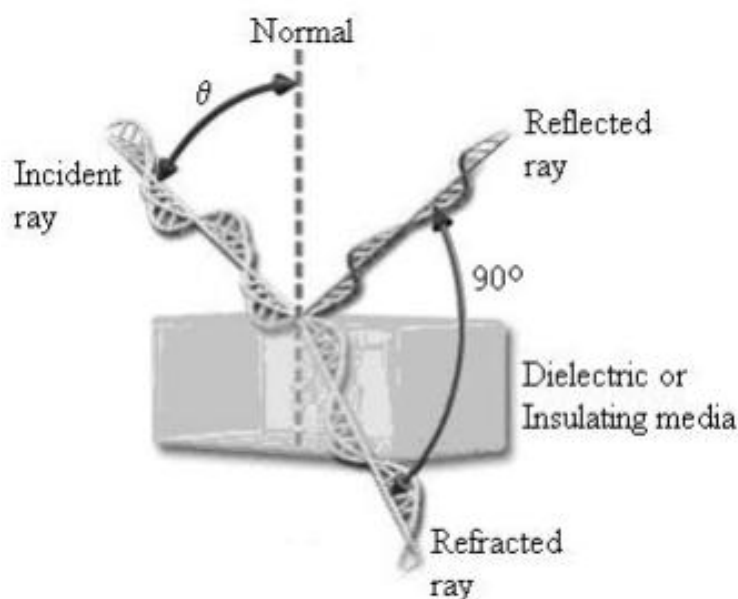


Рисунок 5. Иллюстрация угла Брюстера

Падающий луч изображен только с двумя плоскостями вектора электрических колебаний, но он обозначает свет, имеющий колебания во всех возможных плоскостях, перпендикулярных направлению распространения. Когда луч попадает на поверхности под определенным углом (углом Брюстера – θ на рисунке 5), то степень поляризации отраженного луча составляет 100 %, с ориентацией электрических векторов перпендикулярно плоскости падения и параллельно отражаемой поверхности. Преломленный луч составляет угол 90 градусов с отраженным лучом и поляризован частично.

Для получения линейно поляризованного света за счет отражений от зеркальных поверхностей обычно используют лазеры. Принцип, лежащий в основе действия углового микроскопа Брюстера (ВАМ), основан на нулевом коэффициенте отражения поверхности воздух/вода или воздух/диэлектрическая подложка для плоско поляризованного света. Как видно из уравнения (1), угол Брюстера определяется коэффициентом преломления используемых подложек.

Например,

- для воздуха/воды (показатель преломления 1,333) угол Брюстера равен 53,
- воздуха/стекла (показатель преломления 1,515) угол Брюстера равен 57,
- воздух/алмаз (показатель преломления 2,417) угол Брюстера равен 67,5.

Когда конденсированная фаза монослоя с различным показателем преломления формируется на интересующей границе раздела, происходит изменение отражательной способности. Отраженный свет затем можно использовать для формирования высококонтрастного изображения морфологии слоя. Например, монослой растекается по границе воздух/вода чрезвычайно тонким слоем, толщиной примерно 0,5 % длины волны видимого света. Поэтому влияние, которое он оказывает на электрическое поле, отраженное от поверхности воды, очень мало и монослой в нормальных условиях совершенно незаметен. Если поверхность воды освещается линейно поляризованным светом под углом Брюстера перед нанесением монослоя на границе раздела воздух/вода, то отражение от поверхности воды отсутствует. После нанесения монослоя возникает отражение и его можно визуализировать на экране монитора. Схематически это показано на рисунке 6.

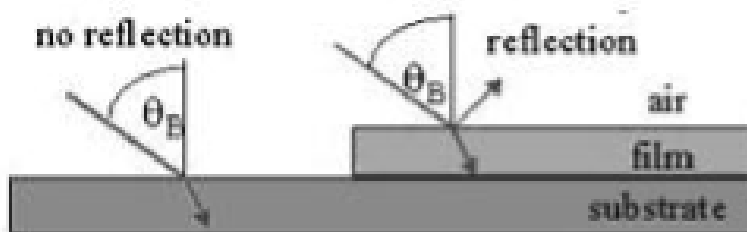


Рисунок 6. Схематическое изображение изменения отражательной способности из-за наличия тонкой пленки на подложке или границе раздела воздух/вода

Применение ВАМ:

- Фазовое поведение монослоев.
- Влияние состава субфаз на монослойные структуры.
- Фазовое разделение в монослоях и тонких пленках.
- Мониторинг фотохимических реакций в реальном времени.
- Мониторинг реакций полимеризации в режиме реального времени.
- Обнаружение полимеров и материалов, которые невозможно обнаружить с помощью флуоресцентных зондов.
- Кинетика адсорбции.
- Адсорбционные слои Гиббса.
- Формирование мультислоев.
- Контроль обработки поверхности.
- Определение качества и однородности тонких (органических) пленок и пленок Ленгмюра-Блоджетт.
- Пленки Ленгмюра-Блоджетт на твердых конструкциях.

В работе используется микроскоп KSV Optrel ВАМ 300 предназначенный для получения изображений тонких пленок на воде и/или твердых подложках: предметные стекла, слюда и кремниевые пластины.

Принцип, лежащий в основе работы углового микроскопа Брюстера (ВАМ): он использует отражение от поверхности раздела воздух/вода или диэлектрической подложки для получения линейного поляризованного света под углом падения Брюстера. Когда конденсированная фаза слоя с различным показателем преломления распределяется или осаждается на интересующей поверхности раздела, происходит измеримое изменение отражательной способности. Отраженный свет затем может быть использован для формирования высококонтрастного изображения морфологии поверхности на экране монитора.

Таблица 1. Характеристики микроскопа KSV Optrel BAM 300

Камера	Высококачественная ПЗС-камера с компьютерным управлением с разрешением 768 x 494 пикселей		
Источник света	Стандартный HeNe-лазер, 10 МВт, 632,8 нм Другие лазеры в качестве опции (зеленый лазер мощностью 20 МВт или 50 МВт)		
Объектив и поле зрения	Увеличение	Рабочая дистанция	Поле зрения
	20×	20 мм	200 × 150 мкм
	10×	33,5 мм	400 × 300 мкм
	5×	34 мм	800 × 600 мкм
Пространственное Разрешение	2 микрона		
Угол падения	45° - 75°		
Поляризационная оптика	Высококачественные поляризаторы Глана-Томпсона. Коэффициент поляризации 10 ⁻⁶		
Подложки	Вода, Si/SiO ₂ , стекло, алмаз, слюда		

Ход работы

Задание 1. Основы работы с микроскопом KSV Optrel BAM 300.

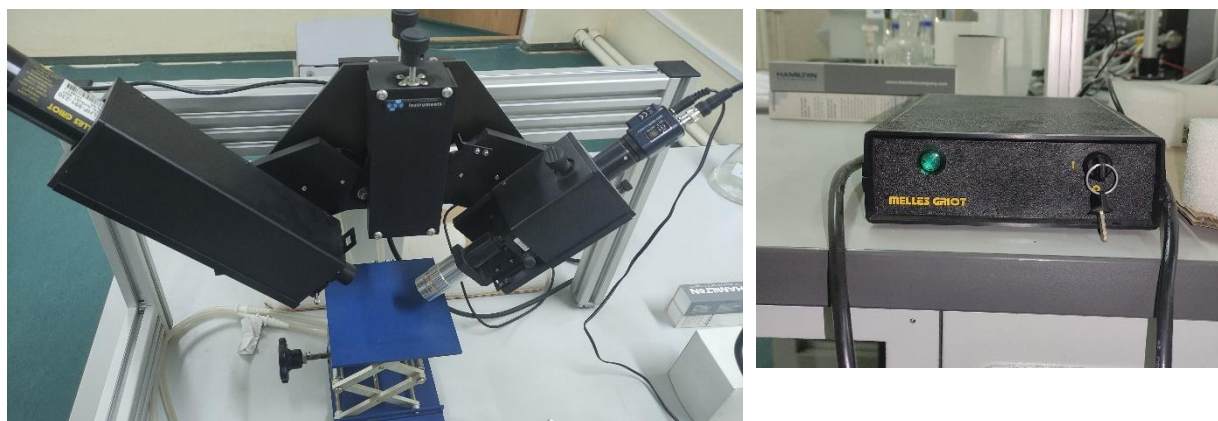


Рисунок 7. Оптический микроскоп Брюстера

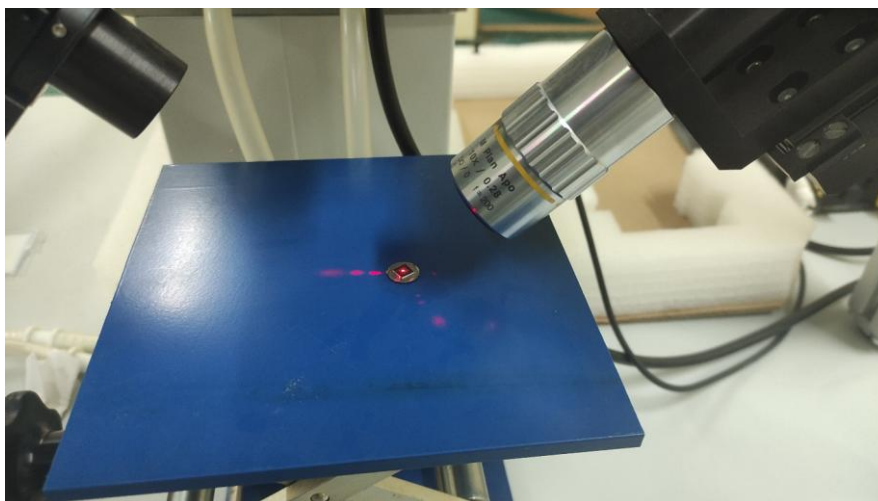


Рисунок 8. Установка образца на столик оптического микроскопа Брюстера

На рисунках 7-8 показаны микроскоп KSV Optrel BAM 300, предметный столик и возможный способ установки образца.

На рисунке 9 показан стартовый экран программы управления оптическим микроскопом, справа располагаются кнопки основного меню, внизу – кнопки панели обработки.

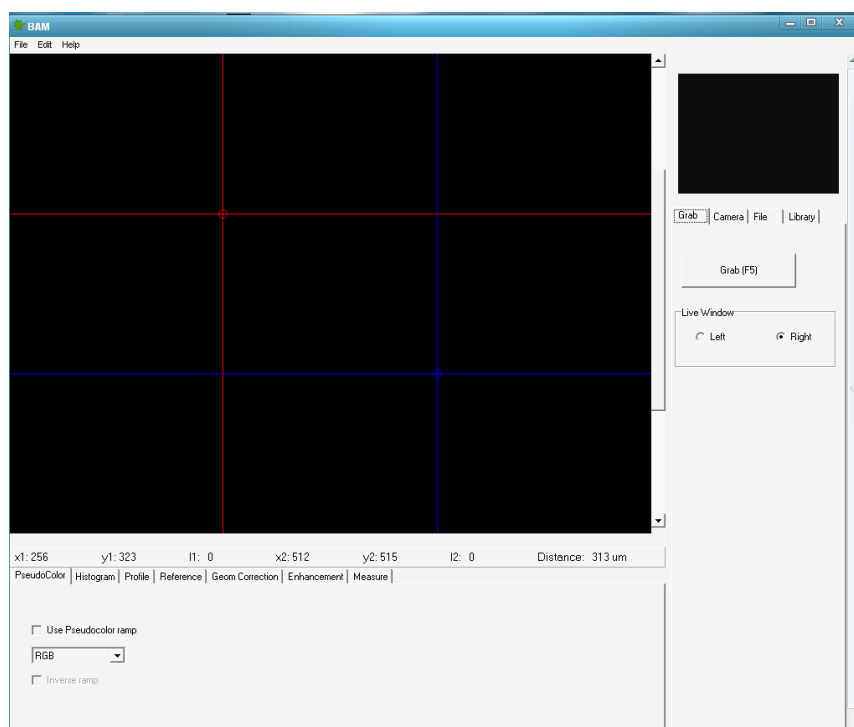


Рисунок 9. Стартовый экран программы управления оптическим микроскопом

Назначение клавиш основного меню

1. **Grab** (Захват). Захватывает текущий видеокادر в режиме реального времени и показывает его в окне неподвижного изображения (рис. 9). Главное окно изображения (Left) или окно дополнительного изображения в зависимости (Right) от настроек окна реального времени). Нажатие функциональной клавиши F5 также инициирует захват. Если включено автосохранение, изображение также сохраняется на жестком диске.

Live window выбирает окно назначения для прямого видеозахвата. Слева соответствует основному окну изображения, а справа – дополнительному окну изображения.

2. **Camera**. На этой странице вы можете настроить параметры оцифровки камеры:

Brightness (Яркость) регулирует яркость изображения с камеры.

Contrast (Контраст) регулирует контрастность изображения с камеры.

Gamma (Гамма) настраивает гамма-коррекцию изображения с камеры.

Negative показывает перевернутую интенсивность изображения.

3. File

Save: сохраняет текущее необработанное изображение в файл.

Load: загружает необработанное изображение из файла для дальнейшей обработки.

Format: выбирает формат файла изображения (JPG или BMP) для сохраненных файлов. Применяется также при включенном автосохранении.

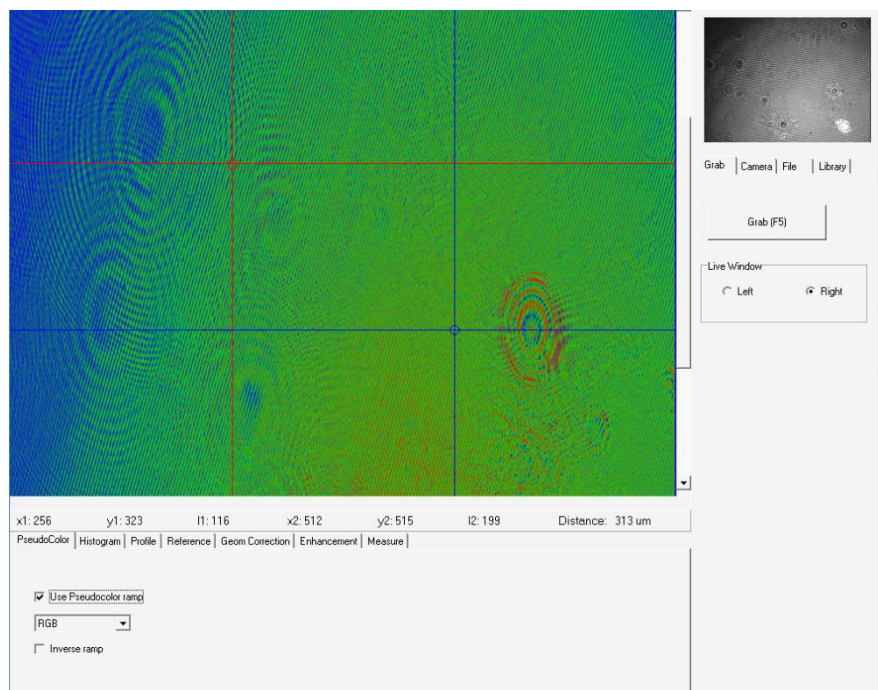


Рисунок 10. Панель PseudoColor

Основные кнопки панели обработки

1. PseudoColor (псевдоокрашивание или «ложная раскраска», рис. 10) – это метод, при котором монохромные изображения (в серой гамме) искусственно обрабатываются для получения информации о цвете. Это достигается путем преобразования значений шкалы серого в значения RGB. Этот режим часто может помочь получить больше визуальных деталей из научных изображений.

Use Pseudocolor ramp. Если установлен флажок, к необработанному изображению применяется псевдоцветовая шкала. Можно выбрать тип из выпадающего меню:

- RGB: отображение «радуги», темные области имеют оттенки красного, средние тона – оттенки зеленого, а яркие области - оттенки красного
- Красный, зеленый и синий диапазоны: линейное взаимно однозначное отображение значения шкалы серого в соответствующий цветовой канал, например, значение шкалы серого, равное 53, отображается (0,0,53) в режиме синего диапазона.

Inverse ramp: инвертирует шкалу, сначала отображаются значения шкалы серого от $[0,255]$ до $[255,0]$, а затем применяется псевдоокрашивание, как указано выше, в зависимости от настройки.

2. Histogram. Здесь можно установить «уровни» изображения с помощью гистограммы интенсивности или просто посмотреть на распределение интенсивности изображения.

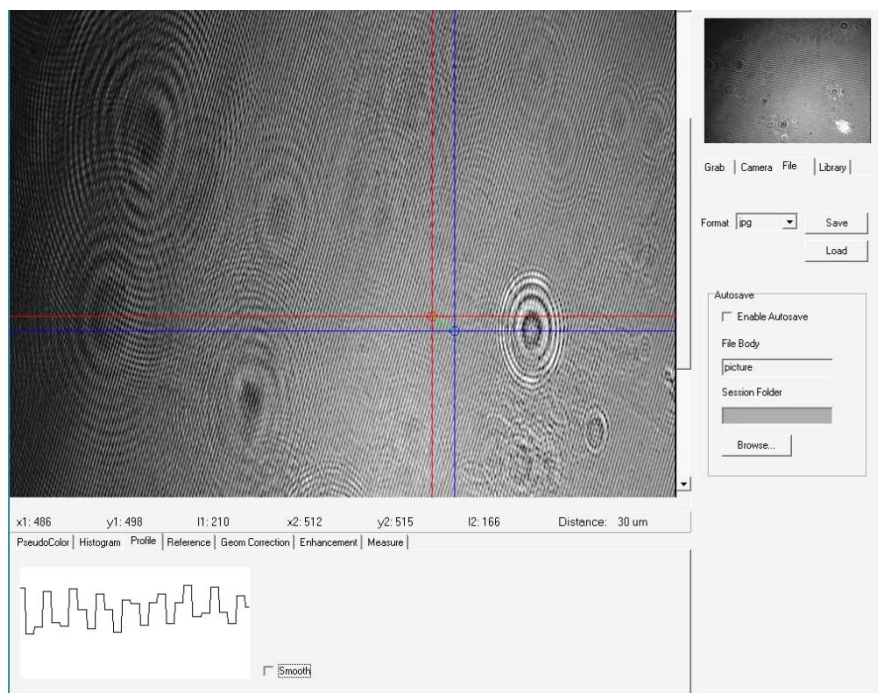


Рисунок 11. Вкладка Profile панели обработка.

3. Profile позволяет увидеть распределение интенсивности на изображении по одному отрезку линии (рис. 11). Конечные точки отрезка линии определяются расположением курсора, курсор 1 (Красный) – начальная точка сегмента, а курсор 2 (синий) – конечная точка сегмента.

Если поставить галочку Smooth, то кривая немного сгладится, тем самым устранится некоторый шум.

4. Geom Correction. Лазер микроскопа попадает на плоскость образца под определенным углом. Из-за большого увеличения продольное увеличение изображения отличается от поперечного, что приводит к сокращению изображения в продольном направлении. Можно указать угол об-

зора, чтобы изображение можно было растянуть обратно до изотропного увеличения, задав угол обзора в данной вкладке.

Существует четыре заранее определенных подложки, для которых предварительно рассчитаны углы обзора (рис. 12):

- Вода: 53,0
- Si/SiO₂: 73,0
- Стекло: 57,0
- Бриллиант: 67,5

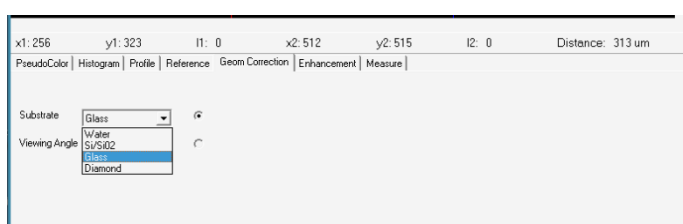


Рисунок 12. Выбор предустановленных подложек

Можно выбрать подложку из списка (рис. 12) или нажать переключатель справа от Viewing Angle, чтобы указать пользовательский угол (рис. 13). Угол обзора – это угол Брюстера для текущего образца. Его можно легко рассчитать по закону Брюстера:

$$\operatorname{tg}(\alpha_{\text{Бр}}) = \frac{n_2}{n_1} = n$$

где n_2 – показатель преломления более плотной среды, т.е. подложки.

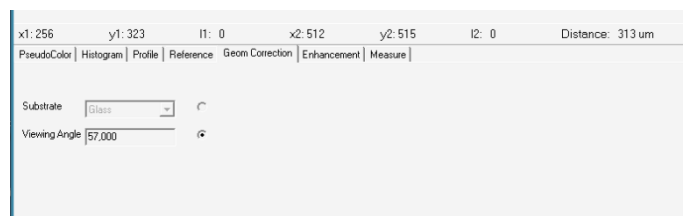


Рисунок 13. Способ задания пользовательского угла Брюстера.

5. Enhancement. Эта вкладка (рис. 14) содержит некоторые полезные стандартные функции обработки изображений для повышения качества изображения.

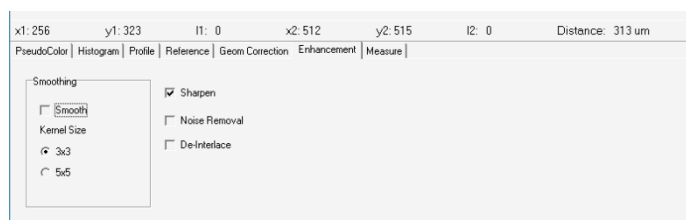


Рисунок 14. Возможности программы по обработке изображения.

Smooth – включает сглаживание по Гауссу. Kernel Size выбирает размер ядра гауссовского фильтра. Фильтр 5x5 дает более сглаженные изображения, чем фильтр 3x3.

Sharpen – применяет к изображению фильтр повышения резкости 3x3.

Noise Removal – при установке флажка подавляет шум на изображении.

De-Interlace – при записи движущихся образцов (монослои на воде и т.д.) видеокамеры с чересстрочной разверткой вызывают тревожные колебания на изображениях, если области перемещаются быстро. Включение этой функции обработки изображения устраняет эту проблему.

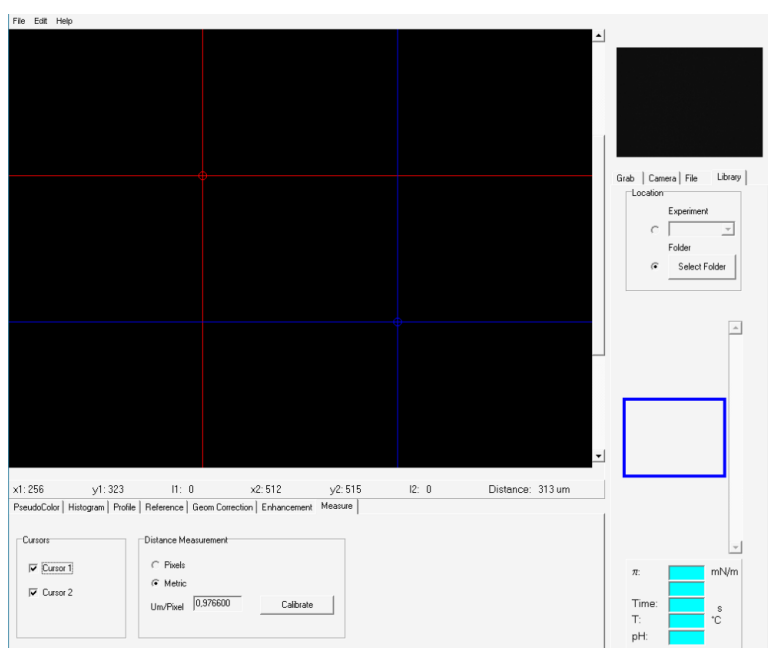


Рисунок 14. Вкладка «курсоры»

6. Measure. Эта вкладка управляет курсорами в главном окне изображения Окно Cursor. Можно включить курсоры, установив флажки в окне Курсоры. Cursor 1 – красный, а Cursor 2 – синий. Оба курсора необходимы при просмотре профиля и в том случае, когда вы хотите увидеть данные о местоположении и расстоянии на панели измерений:

- X1 – это координата x курсора 1
- Y1 – это координата y курсора 2
- I1 – уровень интенсивности под курсором 1
- X2 – это координата x курсора 2
- Y2 – это координата y курсора 2
- I2 – уровень интенсивности под курсором 2
- Distance – это расстояние между курсорами в микрометрах или пикселях изображения.

Distance Measurement – в этом окне можно выбрать способ измерения расстояние в пикселях или микрометрах.

Um/Pixel – это коэффициент калибровки, который преобразует расстояния в пикселях в метрические расстояния. Это преобразование является лишь приблизительным. Можно оценить этот коэффициент калибровки, разделив горизонтальное поле зрения на количество горизонтальных пикселей в изображении.

Задание 2. Расчёт угла Брюстера для пользовательской подложки. Получение изображения для выбранной подложки.

1. Выбрать одну из предложенных преподавателем подложек и нанести на нее исследуемый образец.

2. В окне **Geom Correction** выбрать одну из заданных подложек или рассчитать и установить угол Брюстера в окне **Viewing Angle**.

3. С помощью регулировочных винтов предметного столика добиться максимально четкого изображения исследуемой поверхности.

4. Используя возможности вкладки **Enhancement** улучшить изображение поверхности.

5. Установить курсоры в исследуемой области образца. Используя вкладку **Profile** получить данные о поверхности до и после обработки ее фильтрами.

6. Сохранить полученные изображения, подготовить отчет к работе.

Вопросы к допуску

1. Что такое естественный и поляризованный свет? Какие виды поляризованного света вы знаете?

2. Какие существуют способы получения поляризованного света?

3. Что такое двойное лучепреломление?

4. Опишите процесс поляризации при отражении света от диэлектрика. В чем заключается закон Брюстера?

4. Назовите основные части установки и объясните их назначение.

5. Опишите метод вычисления и установки угла Брюстера в микроскопе KSV Optrel BAM 300.

6. Какие возможности предоставляет микроскоп KSV Optrel BAM 300 по фильтрации и обработке изображения?

Вопросы к отчету

1. Опишите работу фильтра Гаусса.

2. Какие особенности поверхности исследуемого образца можно описать с помощью микроскопа KSV Optrel BAM 300?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Исследование методов получения коллоидных систем

Цель работы: освоить различные методы получения коллоидных систем, оценить их эффективность и сферу потенциальных применений, изучить основные принципы формирования коллоидных систем, провести сравнительные анализы различных методов.

Приборы и материалы: цилиндрические мерные сосуды 500 мл, 1000мл, 100 мл, цифровые весы с точностью 0,1 г, дистиллированная вода, FeCl₃ хч, KI хч, AgNO₃ хч, магнитная мешалка, нагревательный элемент, термометр с ценой деления 1 °С.

Краткие теоретические сведения

Коллоидные системы, также известные как коллоиды, представляют собой дисперсные структуры, находящиеся между истинными растворами и грубодисперсными системами (взвесьями, суспензиями). Они состоят из дискретных твердых частиц, капель или пузырьков, т.е. дисперсной фазы, размер которых составляет от 1 до 1000 нм в одном из измерений. Эти частицы распределены в непрерывной дисперсионной среде, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию.

Рассмотрим примеры:

- **Эмульсии**, например, молоко: В данной коллоидной системе жирные капли являются дисперсной фазой, а вода с минералами и белками – дисперсионной средой.
- **Гели:** Гели являются примером коллоидных систем, где твердые частицы дисперсной фазы (например, кремниевые диоксидные частицы) распределены в жидкой или полужидкой дисперсионной среде (например, гелеобразном составе).

- **Аэрозольные спреи:** В аэрозольных спреях жидкие капли (дисперсная фаза) мельчайшего размера распределены в газообразной дисперсионной среде.

- **Коллоидные растворы** – это один из типов коллоидных систем, где дисперсионная фаза представлена мельчайшими частицами, рассеянными в дисперсионной среде. Основной характеристикой коллоидных растворов является то, что дисперсные частицы настолько малы, что они остаются в водной среде длительное время из-за эффекта броуновского движения и взаимодействия с молекулами дисперсионной среды.

- **Смазки:** Масляные смазки и густые жидкости, используемые для смазывания механизмов, могут содержать твердые частицы дисперсной фазы, которые равномерно распределены в жидкой дисперсионной среде.

Коллоидные частицы обладают интересным оптическим свойством, называемым «эффектом Тиндаля». Этот эффект заключается в том, что в коллоидных растворах, когда свет падает на частицы, размер которых близок к длине волны видимого света (порядка сотен нанометров), эти частицы рассеивают свет во все стороны. В результате это позволяет нам видеть путь света в коллоидной среде.

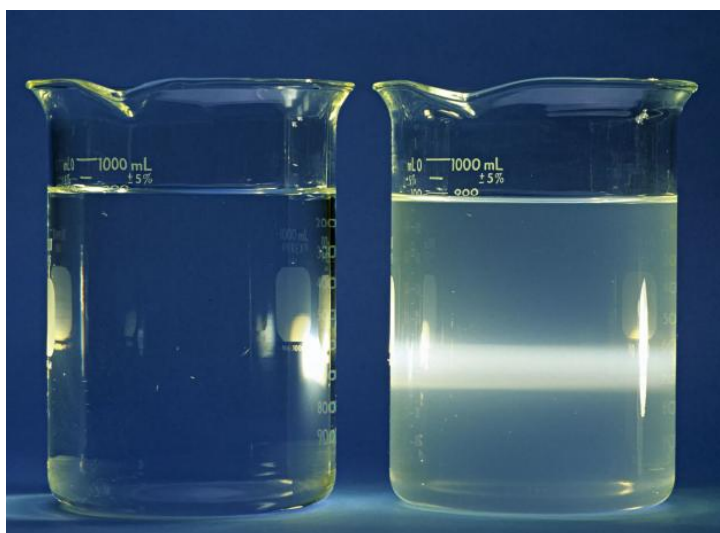


Рис.1 Эффект Тиндаля, справа – коллоидный раствор крахмала
(виден след светового луча в виде т.н. конуса Тиндаля)
слева – дистиллированная вода

Коллоиды можно классифицировать на **органические** и **неорганические** в зависимости от природы дисперсных частиц, которые составляют дисперсионную фазу коллоидной системы.

Органические коллоиды. Раствор крахмала: молекулы крахмала образуют дисперсионную фазу, а вода служит дисперсионной средой. Белковые коллоиды: многие белки в растворе могут образовывать коллоидные системы. Пример: яичный белок, казеин в молоке.

Неорганические коллоиды. Коллоидное серебро, золото, кремний: мельчайшие частицы неорганических элементов или сложных веществ образуют коллоидную систему.

Лиофильные и **лиофобные** коллоиды классифицируются на основе интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой (частицами) и дисперсионной средой (растворителем). Эти термины связаны с тем, насколько хорошо дисперсные частицы диспергируются в растворителе.

Лиофильные коллоиды:

Лиофильные коллоиды (иногда называемые гидрофильными) образуют стабильные и устойчивые дисперсионные системы, где дисперсионная фаза (частицы) хорошо взаимодействует с дисперсионной средой (растворителем) за счет химических или физических сил. В результате частицы остаются равномерно рассеянными в растворителе без образования осадка или агрегации.

Примеры лиофильных коллоидов:

- Крахмал, который образует стабильные коллоидные растворы в воде.
- Белки, такие как казеин в молоке, которые образуют стабильные коллоидные системы.

Лиофобные коллоиды:

Лиофобные коллоиды (иногда называемые гидрофобными) представляют собой системы, где дисперсные частицы плохо взаимодействуют с дисперсионной средой. Эти коллоиды обычно нестабильны, и частицы имеют тенденцию сгруппировываться и осаждаться.

Примеры лиофобных коллоидов:

- Коллоидные растворы иодида серебра AgI в воде.
- Многие минеральные порошки, которые могут образовывать временные коллоидные растворы при хорошем перемешивании, но быстро оседают.

По агрегатному состоянию дисперсной среды различают газообразные (аэрозоли), жидкие (лиозоли) и твёрдые (крио-и солидозоли) коллоидные системы.

Существует две основные группы методов, которые используются для получения коллоидных растворов.

1. Метод конденсации: Этот метод включает конденсацию твердых веществ для образования мельчайших частиц в жидкой среде. Пример: получение коллоидного серебра методом конденсации в растворе.

2. Метод диспергирования: Этот метод противоположен первому и включает механическое или ультразвуковое разрушение крупных частиц для получения более мелких. Пример: использование ультразвука для диспергирования частиц в жидкой среде.

Все существующие методы синтеза коллоидных систем можно отнести к одной из этих двух групп. Например, к методам конденсации относят следующие методы: метод химической конденсации, метод лазерной конденсации, метод аэрозольной конденсации и другие. Ко второй группе методов помимо упомянутых выше относят также методы электродиспергирования, сепарационные методы, включающие использование центрифугирования, фильтрации для разделения агрегатов и дисперсии частиц.

При образовании коллоидных растворов важно выполнение двух условий:

- Коллоидные системы образуются, когда дисперсная фаза плохо растворима в дисперсионной среде. Это значит, что частицы не могут раствориться в среде до молекулярного уровня.

- Другое важное условие – существование отталкивающих взаимодействий между частицами и средой, которые предотвращают их слипание или связывание друг с другом. Адсорбция одноименных ионов из раствора на поверхности коллоидных частиц способствует выполнению данного условия.

Ход работы

Задание 1. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) и его исследование.

Для приготовления коллоидного раствора гидроксида железа (III) вам необходимо будет приготовить 2% раствор хлорида железа FeCl_3 . Вот как это сделать.

Вам понадобятся хлорид железа (III) (FeCl_3) и дистиллированная вода.

1. Подготовьте реактивы:

- Подготовьте дистиллированную воду.
- Измерьте нужное количество хлорида железа (III):
 - Вам потребуется измерить определенное количество хлорида железа (III), чтобы получить 2% раствор. Для этого используйте цифровые весы.

2. Растворите хлорид железа (III) в воде:

- В мерный стакан добавьте достаточное количество дистиллированной воды для приготовления желаемого объема раствора. Обычно это будет 100 мл или 200 мл, в зависимости от ваших потребностей.
- Аккуратно добавьте измеренное количество хлорида железа (III) в мерную колбу с водой и хорошо перемешайте на магнитной мешалке, пока хлорид полностью не растворится.

Для получения 2% раствора хлорида железа (III), вы должны убедиться, что масса хлорида железа (III) составляет 2% от общей массы раствора.

После завершения всех шагов вы получите 2% раствор хлорида железа (III), который может быть в дальнейшем. Обратите внимание, что при работе с химическими веществами необходимо соблюдать соответствующие меры безопасности.

Далее для приготовления коллоидного раствора выполните следующие шаги:

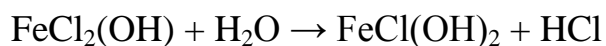
1. Взять цилиндрический сосуд и налить 1000 мл (1 литр) дистиллированной воды в него.
2. Разместить сосуд на нагревательной плите и включить ее для начала нагрева. Постепенно нагревать воду до кипения.
3. Взять 50-100 мл (0.05-0.1 литра) 2% раствора хлорида железа (III) (FeCl₃). Этот раствор имеет интенсивный желтый цвет.
4. Подготовьте пипетку или шприц для добавления раствора хлорида железа (III) в кипящую воду.
5. Когда вода закипит и будет находиться в состоянии активного кипения (пузырьки поднимаются и вырываются на поверхность), начните аккуратно добавлять раствор хлорида железа (III) к кипящей воде по каплям. Добавление следует производить достаточно медленно.
6. В результате постепенного добавления хлорида железа (III) к воде вы заметите изменение цвета раствора. Интенсивный красно-коричневый цвет говорит о том, что образуется гидроксид железа (III), который является коллоидным осадком.
7. После достижения интенсивного цвета красно-коричневого, выключите нагревательную плиту.

В данном методе образование коллоидного раствора происходит в результате реакции гидролиза хлорида железа (III), которая протекает в три степени:

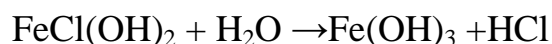


Реакция начинается с гидролиза хлорида железа (III) в воде, которая приводит к образованию гидроксокомплекса - FeCl₂(OH), в то же время

образуется соляная кислота (HCl) в результате реакции с водородными ионами, что приводит к увеличению кислотности раствора.



Получившийся гидроксокомплекс $\text{FeCl}_2(\text{OH})$ далее гидролизуеться, происходит подобная реакция, как и в предыдущем случае. Образуется комплекс $\text{FeCl}(\text{OH})_2$.



Комплекс $\text{FeCl}(\text{OH})_2$, образовавшийся на предыдущем этапе, также взаимодействует с водой. В этой реакции и образуется гидроксид железа (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Он, в конечном итоге, образует коллоидные частицы, так как размер частиц находится в пределах коллоидного диапазона.

Таким образом, данные реакции демонстрируют поэтапное образование гидроксида железа (III) из хлорида железа (III) с образованием различных комплексных соединений.

Строение полученных частиц (мицелл) является сложным, схематически его можно представить в виде следующей формулы: $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n\text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}_x \cdot x\text{Cl}^-$.

Данная формула описывает мицеллу, которая является основной структурной единицей золя гидроксида железа (III) в растворе. Рассмотрим подробнее каждый компонент этой формулы и его роль:

1. $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$:

- Это молекулы трудно растворимого гидроксида железа (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- Гидроксид железа (III) образует ядро золя. Он может выпадать в виде мельчайших частиц, которые являются основой для дальнейшего образования мицелл. m – количество молекул, объединившихся в коллоидную частицу.

2. $n\text{FeO}^+$:

- Это ионы FeO^+ , которые играют роль потенциалопределяющих (определяют знак заряда итоговой коллоидной частицы) ионов в мицелле.
- Ионы FeO^+ могут взаимодействовать с другими компонентами мицеллы и оказывать влияние на структуру и стабильность золя.
- n – среднее количество адсорбированных ионов на мицелле.

3. $(n-x)\text{Cl}^-$:

- Это часть хлорид-ионов (Cl^-) в растворе, которая образует слой противоионов вокруг мицеллы.
- Этот слой представляет собой область, где ионы Cl^- находятся вблизи поверхности мицеллы (жестко с ней связаны за счет сил электростатического притяжения), образуя слой с определенной зарядовой оболочкой.

4. x^+ :

- Это положительный заряд мицеллы в целом. Мицелла как структурная единица обладает определенным положительным зарядом, что связано с присутствием ионов FeO^+ на ее поверхности.

5. $x\text{Cl}^-$:

- Это хлорид-ионы (Cl^-) вокруг мицеллы, которые нейтрализуют часть положительного заряда мицеллы и образуют диффузионный слой вокруг коллоидной частицы. Диффузионный слой мицеллы представляет собой область вокруг коллоидных частиц, где ионы и молекулы раствора могут свободно двигаться, но они испытывают влияние электрической оболочки, образованной ионами, ассоциированными с поверхностью частиц. Этот слой играет важную роль в структуре и поведении коллоидных систем.

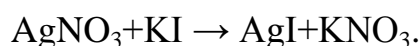
Таким образом, эта формула представляет собой сложную структуру мицеллы золя гидроксида железа (III), включающую молекулы гидроксида железа (III), ионы FeO^+ , хлорид-ионы и зарядовые компоненты, которые взаимодействуют между собой и формируют стабильное коллоидное образование в растворе.

Задание 2. Получение коллоидного раствора иодида серебра AgI

Для начала необходимо будет приготовить растворы KI 0,05н и 0,05н AgNO_3 . Для приготовления раствора KI приготовьте 50 мл дистиллированной воды с помощью мерной пробирки или мерного цилиндра, перелейте измеренные 500 мл воды. Добавьте 5 г йодида калия (KI) в сосуд с водой. Тщательно перемешайте содержимое пробирки, с помощью магнитной мешалки, до полного растворения йодида калия.

Для приготовления раствора AgNO_3 измерьте 100 мл дистиллированной воды с помощью мерной пробирки или мерного цилиндра, Добавьте 0,3 г AgNO_3 , тщательно перемешайте содержимое пробирки или колбы до полного растворения соли.

В сосуд с 500 мл 0,05н раствора KI добавьте 300 капель 0,05н раствора AgNO_3 . Для этого используйте пипетку или капельницу. Включите сильное перемешивание раствора, чтобы обеспечить равномерное смешивание всех компонентов. При непрерывном перемешивании внимательно наблюдайте за реакцией между растворами KI и AgNO_3 . В процессе реакции обратите внимание на образование желтоватого золя йодида серебра. После завершения реакции остановите перемешивание. Полученный желтоватый золь йодида серебра готов к дальнейшим исследованиям. Он образуется согласно реакции двойного обмена:



Строение мицеллы золя AgI зависит от соотношения между концентрациями исходных компонентов.

В случае избытка KI (как в примере выше) на микроскопическом уровне будет происходить следующее. После образования коллоидного раствора останутся свободные ионы K^+ и I^- . Поскольку в состав агрегата $AgI \downarrow$ входит ион I^- , именно этот ион будет адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц. Это приведет к приобретению поверхностью мицеллы отрицательного заряда.

Таким образом, в этом случае ионы I^- называют потенциалопределяющими, так как их адсорбция на поверхность коллоидных частиц определяет заряд поверхности. Заряженная отрицательно поверхность притягивает противоионы K^+ . Это происходит из-за электростатического взаимодействия между заряженной поверхностью и противоионами, которые имеют положительный заряд. Этот электростатический слой называется двойным электрическим слоем и обуславливает устойчивость коллоидного раствора.

Строение мицеллы будет следующим: $\{[AgI]_m \cdot nI^- (n-x)K^+\}_x \cdot xK^+$

Вопросы к допуску

1. Что такое коллоидные системы и как они отличаются от истинных растворов и грубодисперсных систем?
2. Какие факторы определяют структуру и поведение коллоидных систем?
3. Что такое мицелла в контексте коллоидных систем?
4. Какие компоненты образуют ядро мицеллы в золе гидроксида железа (III)?
5. Что представляет собой диффузионный слой мицеллы и как он влияет на структуру коллоидных систем?
6. Какие роли выполняют хлорид-ионы и ионы FeO^+ в мицелле золя гидроксида железа (III)?
7. Какие реакции приводят к образованию гидроксокомплексов и как они связаны с образованием коллоидных систем?

8. Какие методы используются для получения коллоидных растворов и какие принципы лежат в их основе?

Вопросы к отчету

1. Какой метод использовался для приготовления золя гидроксида железа?

2. Какой метод применялся для приготовления иодида серебра?

3. Как адсорбция и пептизация влияют на образование и стабилизацию коллоидных систем?

4. Какие факторы влияют на интенсивность взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды в коллоидных системах?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Исследование коллоидных систем оптическими методами

Цель работы: ознакомиться с спектрофотометрическими методами исследования коллоидных растворов.

Приборы и материалы: спектрофотометр DR 5000, прозрачные кюветы, лабораторные пипетки, мерная стеклянная посуда, коллоидный раствор гидроксида железа (III).

Краткие теоретические сведения

Оптические методы широко применяются для исследования и анализа коллоидных систем, в частности коллоидных растворов. Крупные системы: суспензии, грубые эмульсии и т.д. можно исследовать обычными микроскопическими методами, т.к. размер частиц в этом случае превышает длину световой волны. Для исследования систем, состоящих из частиц меньшего размера, применяются более точные и изощренные оптические методы. К ним относят такие методы как турбидиметрия, нефелометрия, электронная микроскопия, реже применяются методы на основе явления двойного лучепреломления и некоторые другие. С помощью этих методов можно определить размеры, форму, концентрацию, структуру коллоидных частиц в растворах с той или иной степенью точности. Мы более подробно остановимся на относительно простых методах нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрия является методом, основанным на способности коллоидных систем рассеивать свет. Путем измерения интенсивности рассеяния света такой системы можно определить размер частиц или их концентрацию, а также изучать прочие явления. Причины широкого применения нефелометрии в коллоидной химии заключается в высокой чувствительности этого метода и простоте его использования.

В нефелометрии используется уравнение Рэлея, которое описывает связь между рассеянным светом и концентрацией коллоидных частиц. Данное уравнение может быть записано в форме:

$$I_r = kcuI_0 \quad (1)$$

где I_r – интенсивность рассеянного света, c – концентрация коллоидных частиц, k – постоянная, u – объем коллоидных частиц, I_0 – интенсивность падающего света. Если известны все значения, входящие в уравнение Рэлея (1), такие как объемная концентрация дисперсной фазы c и значения интенсивности падающего и рассеянного света, то можно вычислить средний объем частицы. На практике такой метод непростой, необходимо измерять абсолютные интенсивности света, используя строго монохроматический свет, учитывать ряд поправок.

Чаще используют относительные методы нефелометрии. При относительных измерениях, опалесценцию исследуемого раствора сравнивают с опалесценцией стандартного раствора, у которого известен размер частиц, и вычисляют размер частиц в исследуемой системе. Для этого используют нефелометры, которые позволяют регулировать освещенность обоих кювет с со стандартным и исследуемым растворами таким образом, чтобы интенсивность света, рассеянного ими, была одинаковой.

На основе уравнения Рэлея для этого случая можно выводится соотношение, с помощью которого, можно вычислить размер частиц в исследуемом золе, исходя из известного размера частиц в стандартном растворе. Однако, результаты вычислений точны только для монодисперсных коллоидных систем. Указанный метод применим для определения размеров малых частиц и изучения процессов агрегации и дезагрегации. Нефелометр также может быть использован для определения концентрации дисперсной фазы в системе, при условии, что стандартный и исследуемый растворы содержат частицы одинакового размера и природы.

Для определения размера частиц можно использовать помимо нефелометрии также метод **турбидиметрии**. Если в нефелометрии измеряет-

ся светорассеяние коллоидных систем, то в турбидиметрии - ослабление интенсивности проходящего света. Для измерений в методе турбидиметрии применяются колориметры или спектрофотометры, которые позволяют определить мутность растворов.

Турбидиметрия – метод измерения мутности растворов, основанный на ослаблении интенсивности проходящего через них света. С помощью турбидиметрии в коллоидной химии можно определить концентрацию и размер частиц в коллоидных системах и тем самым оценить их степень дисперсности и стабильность. Измерение мутности является важным индикатором физических и химических процессов, происходящих в коллоидных системах, таких как агрегация, коагуляция и гидролиз. Турбидиметрия широко используется в фармацевтической, пищевой, исследовательской и промышленной отраслях для контроля качества, разработки и оптимизации процессов производства.

Основой физической закономерностью в методе является закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l},$$

здесь I_0 – интенсивность света, падающего на вход среды, l – расстояние, прошедшее световым лучом в веществе, $I(l)$ – интенсивность света, прошедшего в среде путь l , k_λ – показатель поглощения, который численно равен обратной величине расстояния, на котором интенсивность света за счет поглощения уменьшается в e раз. В аналитической химии показатель поглощения выражают через молярную концентрацию коллоидных частиц c моль/л и молярный коэффициент светопоглощения ϵ

$$I(l) = I_0 e^{-\epsilon lc}.$$

В последнем соотношении расстояние l выражено в см.

В оптике часто используют также величину, называемую коэффициентом пропускания

$$T = \frac{I}{I_0},$$

которая показывает долю поглощенного анализируемым раствором света. В свою очередь коэффициент пропускания связывают с так называемой оптической плотностью раствора, которая обозначается A в соответствии с формулой

$$-lgT = -lg \frac{I}{I_0} = A.$$

С помощью оптической плотности закон Бугера-Ламберта-Бера может быть выражен в простой линейной форме

$$A = \epsilon lc. \quad (2)$$

Из последнего соотношения вытекает смысл коэффициента молярного светопоглощения. Если концентрация раствора и длина пути равны единице, то оптическая плотность такого раствора численно равен коэффициенту молярного светопоглощения: $A = \epsilon$.

Из последнего соотношения закона Бугера-Ламберта-Бера вытекает, что зависимость оптической плотности от молярной концентрации раствора должна быть линейной при условии фиксированного l , кроме того, для выполнения этого условия необходимо выполнения дополнительных требований: раствор должен быть разбавленным, свет монохроматический и т.д. Для определения концентрации раствора, таким образом, можно использовать закон Бугера-Ламберта-Бера (2). Методы использования данного закона подразделяются на прямые и косвенные. Наиболее распространенными прямыми турбидиметрическими методами являются: метод градуировочного графика, метод молярного свойства, метод добавок и метод дифференциальной фотометрии. Более подробно рассмотрим метод градуировочного графика, с остальными прямыми и косвенными методами можно познакомиться в литературе.

В методе градуировочного графика предварительно подготавливается ряд стандартных растворов фиксированной концентрации. Далее производится измерение оптической плотности этих растворов ($A_1, A_2, A_3 \dots$) и по результатам измерения строится график зависимости оптической плотности от молярной концентрации c .

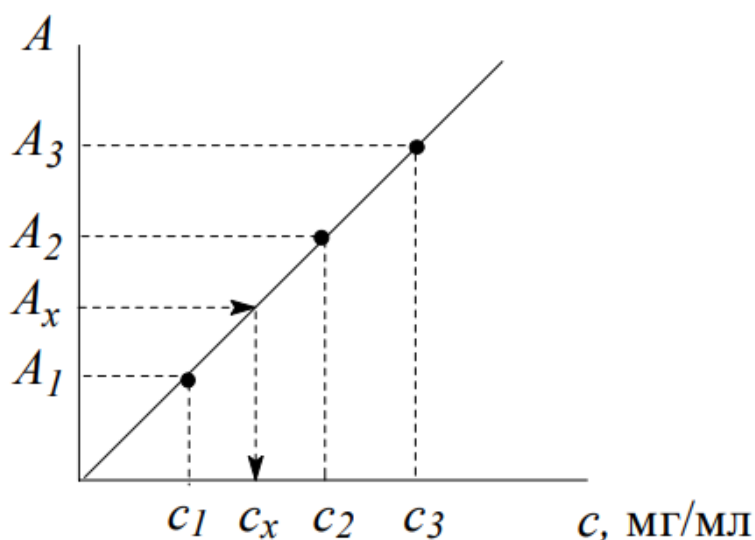


Рис 1. Метод градуировочного графика в турбидиметрии.

Далее производят измерение оптической плотности исследуемого раствора A_x и по графику определяют его концентрацию c_x . При этом необходимо, чтобы выполнялось два условия:

- Полученный при градуировке размах концентраций должен включать исследуемое значение концентрации;
- График должен быть линейным, в противном случае из-за нелинейности точность результата может быть снижена/

Практически можно поступить следующим образом, из измерений со стандартными растворами определяется среднее значение молярного коэффициента светопоглощения $\epsilon_{ст}$, затем рассчитывается молярная концентрация анализируемого вещества.

Приборы и методика эксперимента

Основным экспериментальным прибором, используемым в работе, является спектрофотометр лабораторный DR 5000, внешний вид которого представлен на рисунке 2.



Рис 2. Внешний вид лабораторного спектрофотометра DR 5000

Прибор переназначен для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности света в диапазоне длин волн 190-1100 нм. В качестве источника видимого излучения (от 320 до 1100 нм) используется газонаполненная лампа с вольфрамовой нитью, в качестве источника ультрафиолетового излучения (от 190 до 360 нм) используется дейтериевая лампа. Обладает точностью ± 1 нм в установке длины волны в диапазоне длин волн 200-900 нм. Выбор длины волны – автоматический, высокая скорость сканирования – 900 нм/мин, возможно подключение и сохранение результатов на USB запоминающее устройство.

Спектрофотометр DR 5000 оснащен многокюветным держателем для кювет Рис. 3. В многокюветный держатель можно устанавливать кюветы следующих типов:

- квадратные кюветы 10 мм;
- прямоугольные кюветы 20/50 мм;
- дюймовые круглые кюветы;
- дюймовые квадратные кюветы.



Рис 3. Отделение для кювет в спектрофотометре DR 5000 с установленной 10 мм квадратной кюветой

Кратко, принцип работы спектрофотометра DR5000 следующий. Устройство автоматически выбирает источник света, выделяет монохроматическую длину волны и пропускает луч через прозрачную кювету с раствором для изучения. После прохождения раствора, поглощающее вещество изменяет интенсивность света, и этот луч попадает на чувствительный фотоприемник. Фотоприемник регистрирует интенсивность прошедшего света, которая затем программно пересчитывается в соответствующие единицы измерения. На рис. 4 показана оптическая схема прибора.

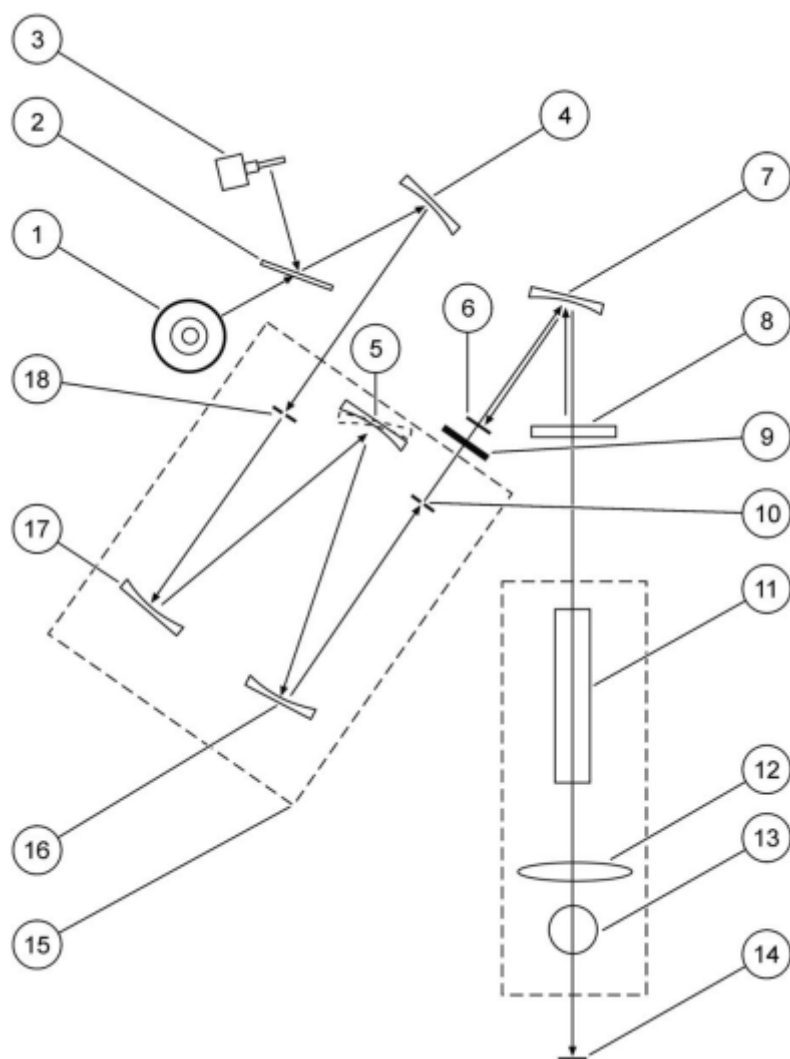


Рис. 4. Траектория светового луча в спектрофотометре DR 5000.

1 – Дейтериевая лампа, 2 – Зеркало для выбора источника излучения, 3 – Вольфрамовая лампа, 4 – Зеркало, 5 – Дифракционная решетка, 6 – Эталонный элемент, 7 – Зеркало, 8 – Лучерасщепляющее зеркало, 9 – Фильтр, 10 – Выходная щель, 11 – Отделение для кювет, 12 – Линза, 13 – Отделение для круглых кювет/пробирок, 14 – Измерительный элемент, 15 – Монохроматор, 16 – Зеркало, 17 – Зеркало, 18 – Входная щель

На рисунке видно, что выбор соответствующего источника света (дейтериевая лампа (1) или вольфрамовая лампа (3)) осуществляется с помощью зеркала (2), которое автоматически переставляется под углом, соответствующим выбору диапазона света пользователем. Далее луч света, отразившись от зеркала (4), проходит сквозь узкую входную щель (18) и по-

падает на дифракционную решетку (5). Дифракционная решетка в спектрофотометре используется для разделения света на его составляющие по длинам волн. При прохождении света через решетку, он дифрагируется и разлагается на спектр, состоящий из разных длин волн. С помощью автоматической настройки зеркала (16) требуемый узкий диапазон длин волн выделяется из спектра решетки и направляется на выходную щель (10).

Таким образом, система зеркал (17, 16) вместе с дифракционной решеткой (5) и щелями (18, 10) образуют монохроматор спектрофотометра, т.е. составную часть прибора, предназначенную для выделения монохроматического излучения, которое далее через оптическую систему (6)-(9) направляется на прозрачную кювету (11) с исследуемым раствором. В конце концов излучение попадает на чувствительный регистрирующий элемент (14).

Порядок работы с прибором

Во время проведения лабораторной работы рекомендуется предварительно включить прибор, так как требуется время, чтобы лампы достигли рабочей температуры. Частое включение и выключение прибора не рекомендуется, так как это может сократить срок службы ламп. Хорошей практикой является включение прибора перед началом работы и выключение после завершения всех операций.

Прибор имеет возможность работать в одноволновом, многоволновом и в режиме спектрального анализа. В работе будут использоваться первый и последний режимы. В одноволновом режиме осуществляется однократное измерение поглощения света исследуемым раствором при фиксированной пользователем длине волны. В режиме спектрального анализа происходит автоматическое сканирование и определение коэффициента поглощения образца в выбранном пользователем диапазоне длин волн. На основе результатов сканирования строится кривая поглощения, отражающая зависимость поглощения от длины волны. Измеренные значения могут быть

сохранены в память прибора или на флеш-накопитель в формате CSV и далее обработаны с помощью специализированных графических программ.

Работа с прибором осуществляется с помощью сенсорного меню. При работе с экраным меню следуйте данным рекомендациям:

- На экране можно выбирать, прикладывая ноготь, кончик пальца, карандашную резинку или стилус. Нельзя нажимать на экран острыми предметами, например, шариковой ручкой. Чтобы избежать повреждений и царапин, нельзя класть какие-либо предметы на поверхность экрана;
- Для выбора кнопки, слова или иконки на них нужно нажать;
- Для быстрого перемещения в длинных списках можно использовать полосы прокрутки. Нажмите и удерживайте полосу прокрутки, чтобы перемещаться вверх или вниз по списку;
- Пункт списка можно выделить одним нажатием на него. Если пункт выбран правильно, он будет отображаться инверсно (светлый текст на темном фоне).

Ход работы

Задание 1. Исследование коэффициента пропускания коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1. Включите питание прибора с помощью выключателя, расположенного на задней панели прибора. Отделение для кювет при этом должно быть пустым и закрытым. (Недопустимо выключение и включение прибора за короткое время. Перед повторным включением прибора необходимо выждать 20 секунд – несоблюдение этого правила ведет к повреждению электронных и механических систем прибор!).

2. Дождитесь прогрева ламп прибора. (При каждом включении питания прибора автоматически выполняется ряд диагностических тестов. Это необходимо для обеспечения нормальной работы основных компонентов системы. Данная процедура, занимающая около двух минут, включает в себя проверку системы и лампы, настройку фильтров, калибровку длины

волны, а также проверку питания. Положительный результат каждого из тестов обозначается «галочкой». По окончании диагностической проверки при включении прибора отображается Главное меню).

3. После самодиагностики прибора на экране отобразится главное меню



Рис 5. Вид главного меню прибора

4. Выберите режим «Спектральный анализ». В результате экран изменится рис. 6

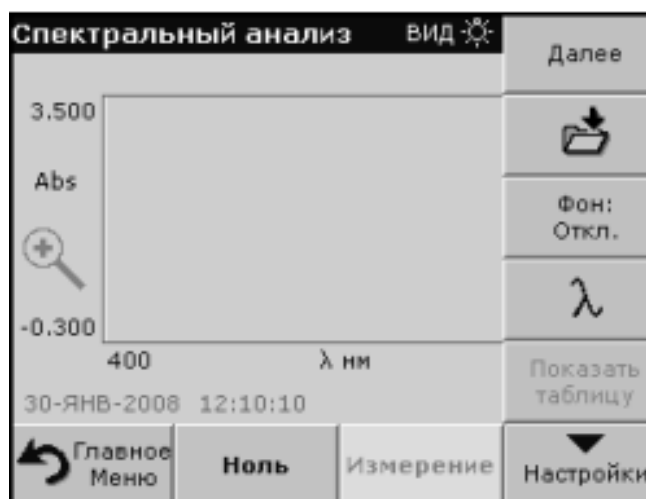


Рис. 6. Вид меню в режиме «Спектральный анализ»

5. Нажмите сенсорную кнопку «Настройка». В результате экранное меню приобретет следующий вид рис. 7.

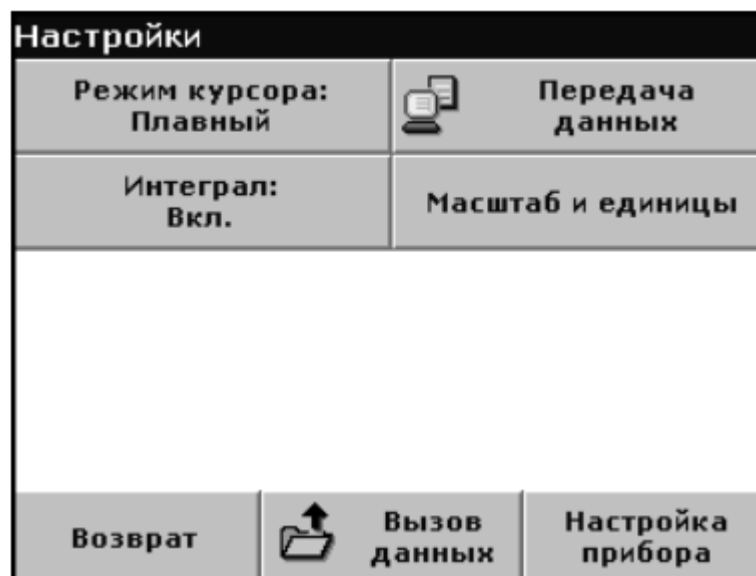


Рис. 7. Вид экранного меню «Настройка»
в режиме «Спектральный анализ»

Кнопка «Масштаб и единицы» позволяет выбрать единицы измерения (оптическая плотность или % пропускания). Иконка «Передача данных» позволяет сохранить данные измерений на карту памяти USB (карта предварительно должна быть вставлена в соответствующий слот, расположенный на задней панели прибора). Для возврата к предыдущему меню нажмите на кнопку «Возврат».

6. Нажмите на иконку выбора длины диапазона сканирования длин волн. В результате экран изменится, и вы сможете выбрать минимальную и максимальную длину волны сканирования рис. 8.



Рис. 8. Меню выбора диапазона длин волн для спектрального анализа

Нажмите клавишу вверху слева, чтобы открыть цифровую кнопочную панель и выбрать минимальную длину волны 190 нм. Нажмите ОК для подтверждения. Нажмите клавишу вверху справа, чтобы открыть цифровую кнопочную панель и выбрать максимальную длину волны 1190 нм. Нажмите ОК для подтверждения. Выберите шаг длины волны равный 5 нм. Нажмите ОК.

После выбора параметров режима необходимо отсканировать т.н. базовую линию, которая является условным нулем. С этой линией будут сравнивать результаты последующих измерений.

7. Нажмите сенсорную кнопку «Спектральный анализ» на главном экранном меню, откройте отделение для кювет. С помощью лабораторной пипетки заполните 10 мм квадратную кювету дистиллированной водой и вставьте в соответствующее отделение в держателе кювет. Закройте крышку отделения.

8. Нажмите сенсорную кнопку «Ноль». Под графиком отобразится сообщение «Ноль...», и начнется сканирование базовой линии. По завершении сканирования прибор просигнализирует. После этого откройте отделение для кювет, вытащите осторожно кювету с дистиллированной во-

дой и опорожните ее. Протрите кювету досуха. Теперь прибор готов к сканированию исследуемых образцов.

9. Приготовьте 200 мл коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ согласно описанию, в лабораторной работе 5.

10. С помощью лабораторной пипетки отберите 10 мл раствора (рис. 9) и заполните им квадратную кювету 10 мм (рис. 10).

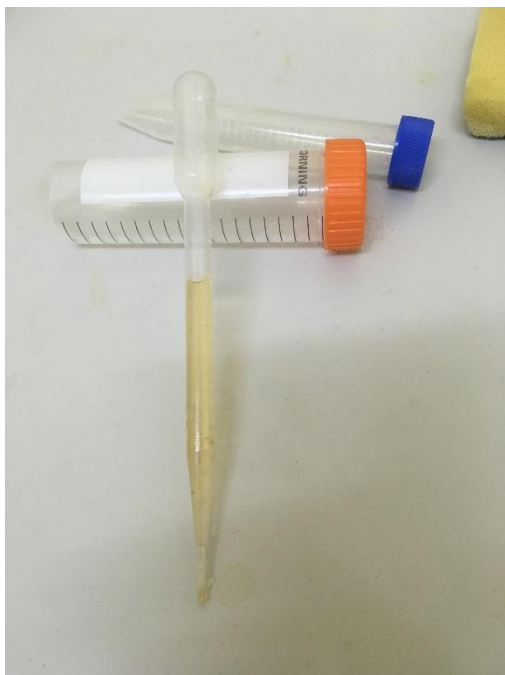


Рис 9. Лабораторная пипетка, заполненная коллоидным раствором гидроксида железа III.



Рис. 10. Заполните прозрачную кювету 10 мм исследуемым раствором

11. Поместите кювету в отделение для кювет и закройте его крышку.

12. Нажмите сенсорную кнопку «Измерение». Под графиком отобразится сообщение «Измерение....», далее будет непрерывно отображаться график, отражающий оптическую плотность или процент пропускания при заданных для данного измерения длинах волн.

О завершении сканирования в режиме спектрального анализа свидетельствует следующее:

- график отображается полностью,
- выполняется автоматическое масштабирование по оси x,

- активируются функции курсора на вертикальной навигационной панели.

При этом экранное меню будет выглядеть следующим образом рис. 11.



Рис. 11. Вид экранного меню в режиме «Спектральный анализ» после завершения сканирования. Вид графика может отличаться от представленного на рисунке

13. По завершении сканирования сохраните результаты измерений на карту памяти USB.

14. Вставьте карту памяти в ПК и откройте файл с результатами измерений в графическом процессоре, например, «Microsoft Excel». По результатам измерений постройте график зависимости коэффициента поглощения от длины волны. Определите характер зависимости, найдите длины волн, на которые приходятся локальные максимумы коэффициенты поглощения исследуемого раствора. Результаты запишите в отчете к лабораторной работе.

Задание 2. Построение градуировочного графика коэффициента пропускания коллоидных растворов $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1. В главном меню включенного прибора выберите «Одноволновой режим», нажав на соответствующую сенсорную кнопку рис. 12.



Рис. 12. Вид главного меню спектрофотомера

В данном режиме можно измерять оптическую плотность или коэффициент пропускания в зависимости от выбора пользователя при одной, фиксированной длине волны.

2. В результате вид меню примет в соответствии с рисунком 13.

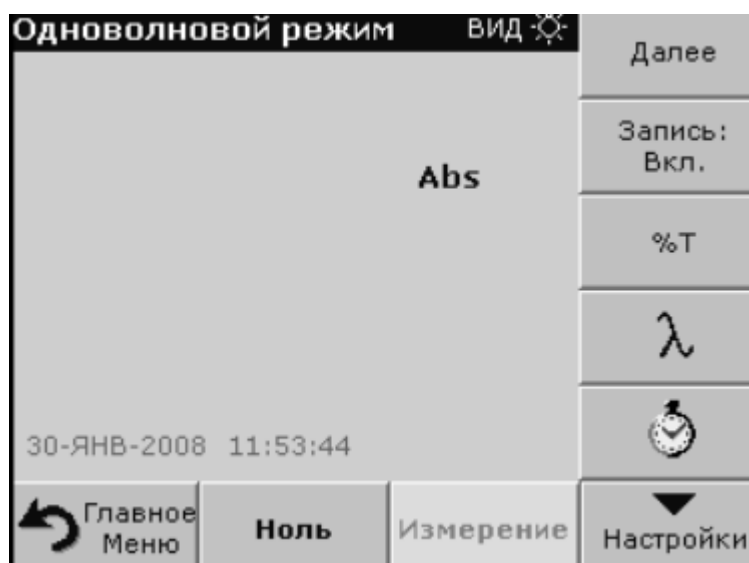


Рис. 13. Вид меню в режиме «Одноволновой режим»

Для настройки режима выберите пункт «Настройка».

3. Вид меню изменится, рисунок 14.

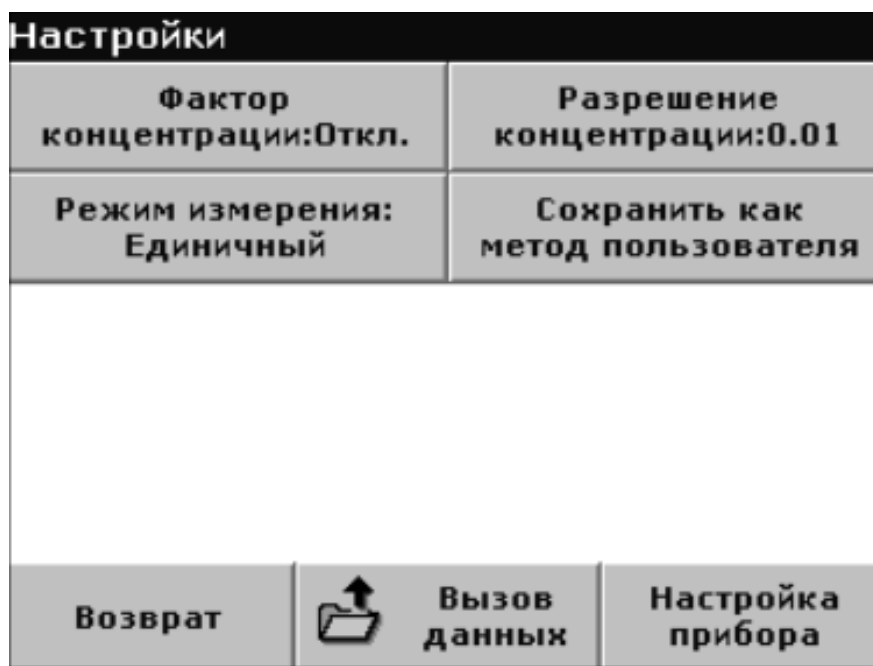


Рис. 14. Меню «Настройка» в режиме «Одноволновой режим»

4. Нажмите на кнопку “λ” и в появившемся окне выставите значение длины волны, соответствующее максимуму коэффициента пропускания, который был определен в задании 1 для коллоидного раствора гидроксида железа (III). Вернитесь в предыдущее меню и нажмите кнопку “%T/Abs”, выберите в открывшемся меню в качестве единиц измерений оптическую плотность. Вернитесь в предыдущее меню.

5. Сначала необходимо снять фоновые показания (нуль с которым будут сравниться следующие измерения). Для этого в квадратную 10 мм кювету поместите дистиллированную воду. Поместите кювету в держатель и закройте крышку. После этого нажмите сенсорную кнопку «Ноль» на экране меню. Дождитесь окончания измерений. По окончании измерений станет активной кнопка «Измерение».

6. Удалите дистиллированную воду из кюветы и залейте в нее, после того как она будет вытерта досуха, исследуемый раствор $Fe(OH)_3$. Закрой-

те крышку и нажмите на кнопку «Измерение». По окончании измерений на экране меню отобразится значение оптической плотности раствора, как на рисунке 15. Запишите данные в лист отчета. Для этого начертите в тетради таблицу со столбцами: «Степень разведения», «Оптическая плотность, Abs». Сверху запишите значение длины волны, нм.



Рис. 15. Вид меню в режиме «Одноволновой режим» по окончании однократного измерения.

7. Из исходного раствора приготовьте 10 растворов для дальнейших измерений путем двукратного разбавления каждого последующего раствора. Проведите измерения оптической плотности каждого получившегося таким образом раствора, результаты измерений занесите в таблицу.

8. По результатам измерений в графическом пакете (например, Microsoft Excel или Open Office) постройте градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от степени разведения.

9. Получите у преподавателя коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ неизвестной концентрации. Измерьте его оптическую плотность. По результатам измерений сделайте вывод о величине его концентрации.

Вопросы к допуску

1. Какие оптические методы используются для исследования коллоидных систем?
2. В чем особенность и преимущества метода нефелометрии в коллоидной химии?
3. Что такое уравнение Рэлея в нефелометрии?
4. Какие поправки необходимо учитывать при использовании метода нефелометрии на практике?
5. Что такое относительная нефелометрия и как она применяется для измерения размеров частиц в исследуемой системе?
6. В чем заключается особенность метода турбидиметрии для определения размера и концентрации частиц в коллоидных системах?
7. Какое уравнение используется в методе турбидиметрии и как оно связано с показателем поглощения и оптической плотностью раствора?
8. Каковы важные физические и химические процессы, которые можно изучать с помощью турбидиметрии?
9. В каких отраслях промышленности и науке широко применяется метод турбидиметрии?
10. Какие приборы используются для измерения мутности растворов в турбидиметрии?

Вопросы к отчету

1. Как выразить уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера в виде простой линейной формулы?
2. Как связана оптическая плотность с коэффициентом молярного светопоглощения?
3. Какие требования необходимо выполнить для линейной зависимости оптической плотности от молярной концентрации?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Исследование электрических и термоэлектрических свойств коллоидных систем

Цель работы: изучить термоэлектрический и термоэлектрокинетический эффект в электролитах и коллоидных растворах, освоить методику измерений коэффициента термоЭДС и термоэлектрокинетической ЭДС в водных растворах электролитов и коллоидных растворах.

Приборы и материалы: U-образная трубка, нагреватель, источник питания, микровольтметр с подключением к РС, терморезистор, бесконтактный термометр, электроды (металлические или хлорсеребряные), дистиллированная вода, электролиты.

Краткие теоретические сведения

Эффект Зеебека

В 1821 г. немецкий физик Томас Зеебек обнаружил по действию на магнитную стрелку электрический ток в приборе, изображенном на рис. 1. Стрелка располагалась между пластинами из сурьмы и меди, при этом один из спаев нагревался:

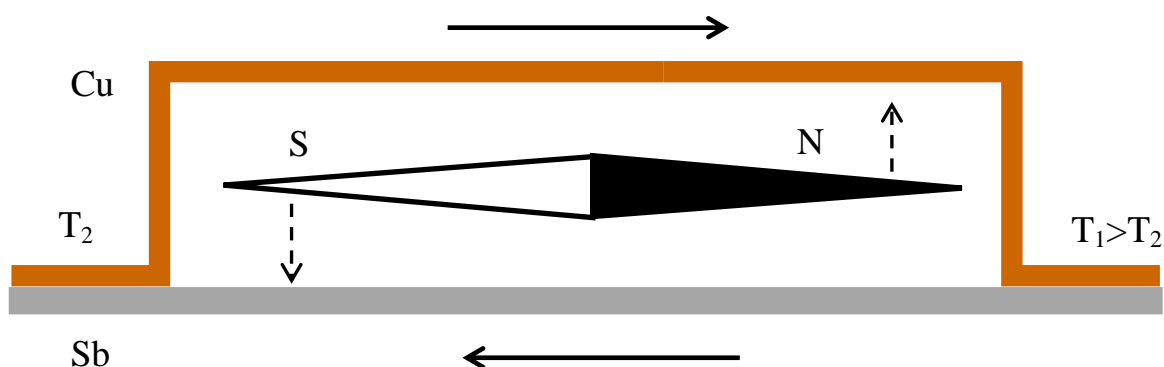


Рис. 1. Схема опыта Зеебека

Металл, к которому идет ток от спая с более высокой температурой, принято называть положительным. В данной паре в этом качестве выступает сурьма, медь будем называть отрицательным металлом в данной тер-

мопаре. Проводя исследования для различных пар металлов, Зеебек получил термоэлектрический ряд.

Для нахождения ЭДС термопары необходимо учитывать соответствующие вклады каждого из спаев $f(T_1), f(T_2)$. При этом возникает зависимость, как от температуры, так и от рода контактирующих веществ. Результирующая ЭДС определяется формулой:

$$\varepsilon = f(T_1) - f(T_2). \quad (1)$$

Коэффициентом термоэлектродвижущей силы называют производную $\alpha = \frac{df}{dT}$. Величину этого коэффициента принято измерять по отношению к одному и тому же металлу – свинцу, т.е. для термопары, в которой одна из ветвей свинцовая, а другая изготовлена из исследуемого материала.

Для произвольной пары металлов коэффициент термоэлектрической силы находим как разность коэффициентов каждого из металлов по отношению к свинцу:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2. \quad (2)$$

Для большинства термопар в широком диапазоне температур функция $f(T)$ линейна и ЭДС термопары выражается формулой:

$$\varepsilon = \alpha(T_1 - T_2). \quad (3)$$

Для некоторых термопар зависимость $f(T)$ более сложная – квадратичная, и термоэлектрическая ЭДС принимает вид:

$$\varepsilon = \alpha(T_1 - T_2) \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} (T_1 + T_2) \right]. \quad (4)$$

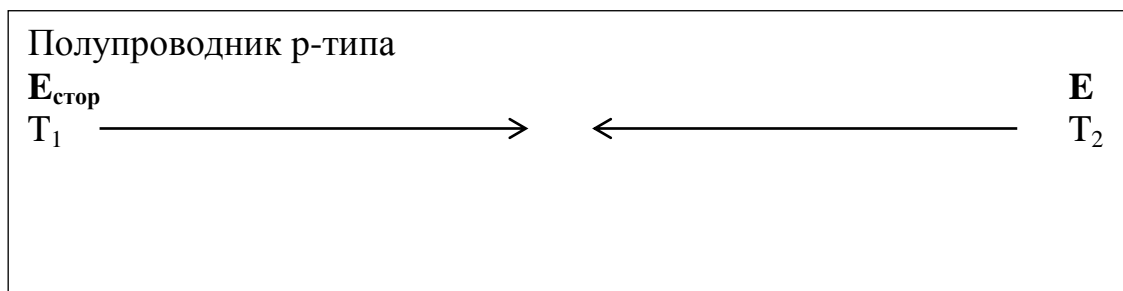
При этом ЭДС при определенных соотношениях температур спаев может становиться равной нулю и менять знак.

Возникновение термоэлектрического тока объясним на примере полупроводников, носителями заряда в которых могут быть двух типов (вариант с электронным механизмом переноса заряда в металлических проводниках представляется частным, более простым случаем).

Нагреем один конец однородного стержня, изготовленного из электронного полупроводника (рис. 2, а). Концентрация электронов здесь увеличится, электроны начнут диффундировать в сторону холодного конца. Горячий конец зарядится положительно по отношению к холодному. Возникшее электрическое поле E будет препятствовать процессу диффузии, т.о. установится стационарное состояние. Сложившийся градиент концентраций внутри полупроводника можно приписать действию сторонних сил со стороны поля $E_{\text{стор}}$, уравнивающему поле E : $E_{\text{стор}}=E$.

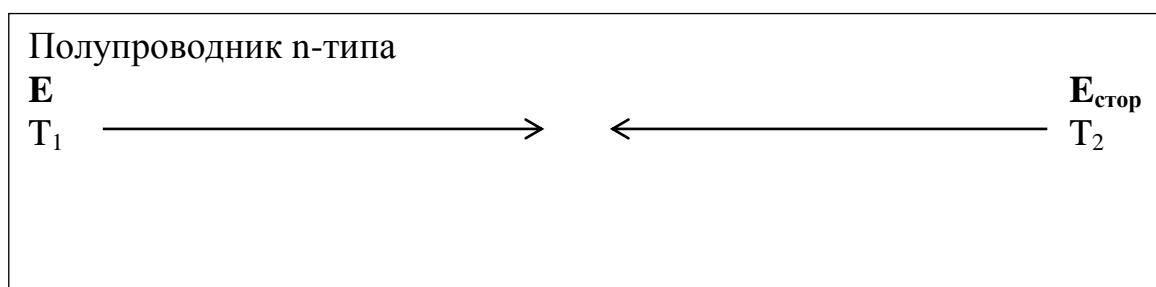
На рис. 2б показан дырочный проводник, в котором диффузия основных носителей приводит к противоположной конфигурации полей.

Если принимать в рассмотрение одновременно носители двух типов, то диффузионные процессы будут давать взаимно противоположный вклад и даже полностью компенсировать друг друга, что имеет место в свинце. Как следствие, термоэлектродвижущую силу для всех материалов определяют относительно свинца.



$$T_1 > T_2$$

а)



$$T_1 > T_2$$

б)

Рис. 2. Возникновение термодиффузии в полупроводниках различного типа

Соединим в термопару полупроводниковый образец и, например, проволоку из свинца, в которой термоЭДС равна нулю (рис. 3). Создадим между спаями разность температур. Учитывая сделанное выше заключение, получим различные направления для термоэлектрических токов в термопаре на основе электронного и дырочного полупроводника:

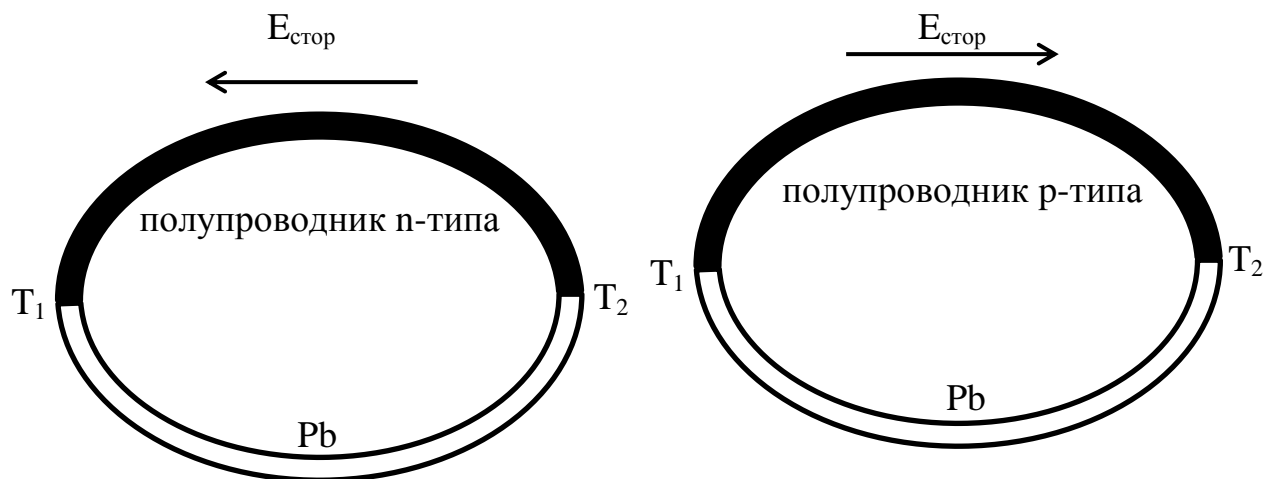


Рис. 3. Возникновение термоэлектрического тока в термопаре свинец-полупроводник, для различного типа проводимости. ($T_1 > T_2$)

Эффективность термопары, как генератора ЭДС напрямую связана со степенью влияния температуры на концентрацию носителей заряда в ее составляющих. Для большинства металлов электроны в широком диапазоне температур находятся в состоянии вырождения и их концентрации практически неизменны. Как следствие, коэффициент термоЭДС металлов составляет единицы мкВ/К. Сильное влияние температуры на концентрацию носителей в полупроводниках приводит к значениям α в 1000 мкВ/К и выше.

Для повышения значения термоЭДС отдельные термоэлементы соединяют в батареи. Все четные спаи имеют одну температуру, нечетные – другую (рис. 4), т.о. ЭДС складываются:

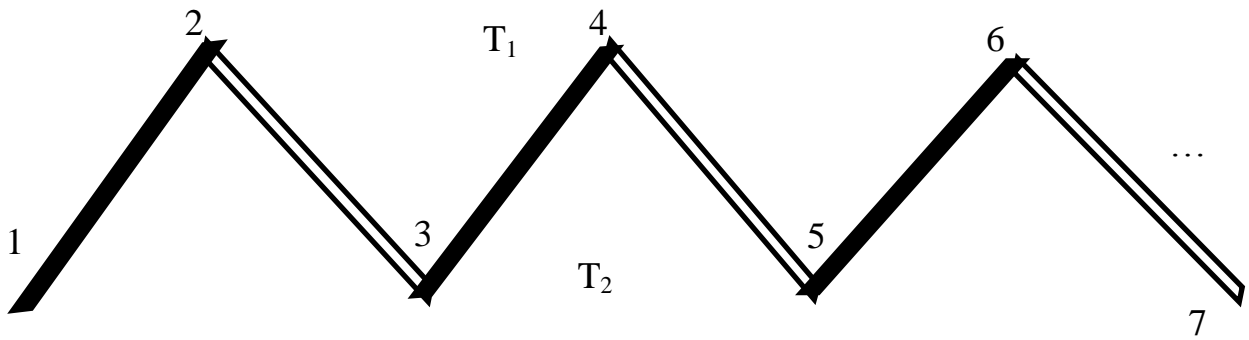


Рис. 4. Соединение термоэлементов в термобатарею

Количество термоэлементов в изготавливаемых промышленным образом полупроводниковых термоэлектрических преобразователях превышает 100 штук, при этом достигается КПД в 15% и более. Металлические термопары обладают КПД в доли процента, в этой связи они находят применение только в качестве датчиков температуры.

Для измерений с помощью термопар применяют две методики: стабилизации температуры холодного спая и т.н. «технику компенсации холодного спая». Первая предполагает термостатирование одного из двух спаев (рис. 5а), например, посредством погружения в тающий лед ($T_0=273\text{K}$).

Вторая методика проще с точки зрения технической реализации, так как требует лишь фиксации температуры T_0 измерителем (рис. 5б). Однако, затем необходимо вычесть термоЭДС холодного спая из измеренного сигнала.

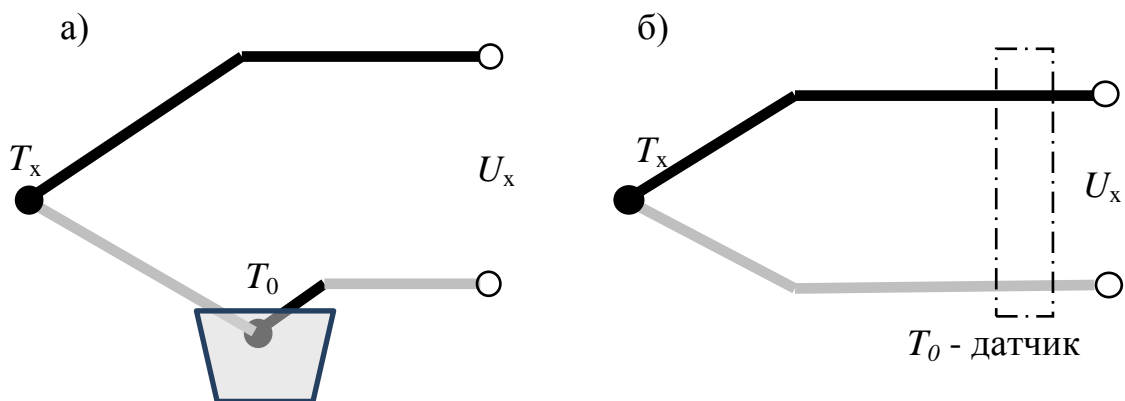


Рис.5. Методы подключения измерительных термопар

Эффект Пельтье

Процесс выделения или поглощения тепла в контактах разнородных проводников при протекании через них изменяющихся по направлению токов впервые пронаблюдал в 1834 г. Жан Пельтье, французский часовщик. Физическую природу явления определил в 1838 г. Эмилий Ленц, российский физик.

Для демонстрации явления применялся т.н. крест Пельтье, представляющий две полоски из сурьмы и висмута (рис. 6). К одной паре концов подключался источник ЭДС, к другой гальванометр. Пропускание электрического тока в одном случае (от сурьмы к висмуту) нагревало спай. Подключение гальванометра позволяло фиксировать термоэлектрический ток в направлении от висмута к сурьме (рис. 6). Изменение полярности подключения источника меняло направление тока и приводило к охлаждению спая. В этом случае гальванометр фиксировал полярность тока от сурьмы к висмуту.

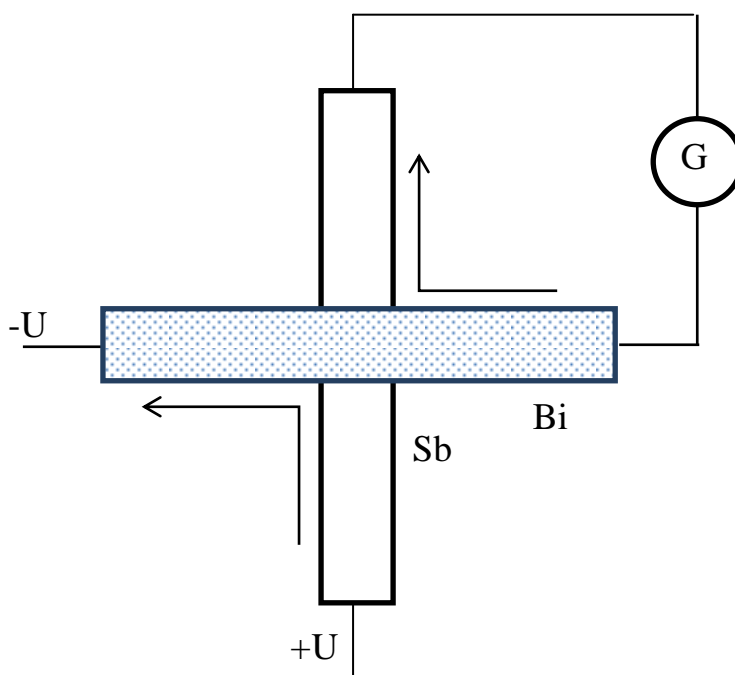


Рис.6. Демонстрация эффекта Пельтье

В 1838 г. Ленц представил более наглядную конфигурацию опыта. В углубление на контакте он помещал каплю воды, которая замерзала при

одном направлении тока (полярности напряжения батареи) и плавилась при изменении направления тока.

Дальнейшие экспериментальные исследования показали прямую пропорциональность между теплотой Пельтье и величиной прошедшего через спай заряда:

$$Q_{\text{п}} = \Pi q, \quad (5)$$

где Π – коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников и их температуры.

Следует отметить, что теплота Пельтье аддитивна джоулевой теплоте, которая неизбежно выделяется при протекании тока через проводники с конечным сопротивлением.

Причину возникновения эффекта можно объяснить на примере контакта между электронным и дырочным полупроводниками. Если выбрано направление поля, которое создает ток от p -области к n -области, то движение основных носителей в полупроводниках будет встречным. Электроны из зоны проводимости n -области попадают в валентную зону p -области. Рекомбинация электрона с дыркой происходит с выделением энергии. Если поменять направление электрического поля, то основные носители зарядов в областях будут расходиться. Для восполнения числа дырок необходимо генерировать новые. Этот процесс в p -области происходит при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости, что, в свою очередь, требует энергию. Соответственно происходит поглощение теплоты.

Термоэлектрические охладители, работающие на данном эффекте, находят широкое применение в компактных устройствах электроники. Основным преимуществом таких устройств является отсутствие подвижных частей, т.е. преобразование энергии осуществляется прямым, безмашинным способом.

Эффект Томсона

Эффект Томсона, в отличие от эффектов Пельтье и Зеебека, был прежде предсказан, лишь затем, после серии экспериментальных попыток, был продемонстрирован в 1956 году. Исходя из термодинамических соображений, Томсон заявил, что в однородном проводнике, если он нагрет неравномерно, при протекании тока происходит дополнительное выделение или поглощение тепла, помимо выделения тепла согласно закону Джоуля–Ленца.

Схема опыта, подтверждающего это явление, а также позволяющая количественно исследовать эффект, предложена Франсуа Леру и представлена на рис. 7.

Концы двух одинаковых стержней термостатируются, при этом температура $T_1 > T_2$. Внешнее напряжение имеет такую полярность, что в одном стержне (верхнем) электрический ток и градиент температуры совпадают по направлению, в другом они противоположно направлены. С помощью дифференциальной термопары фиксируется разность температур в точках а и б. В отсутствие тока температуры безусловно равны.

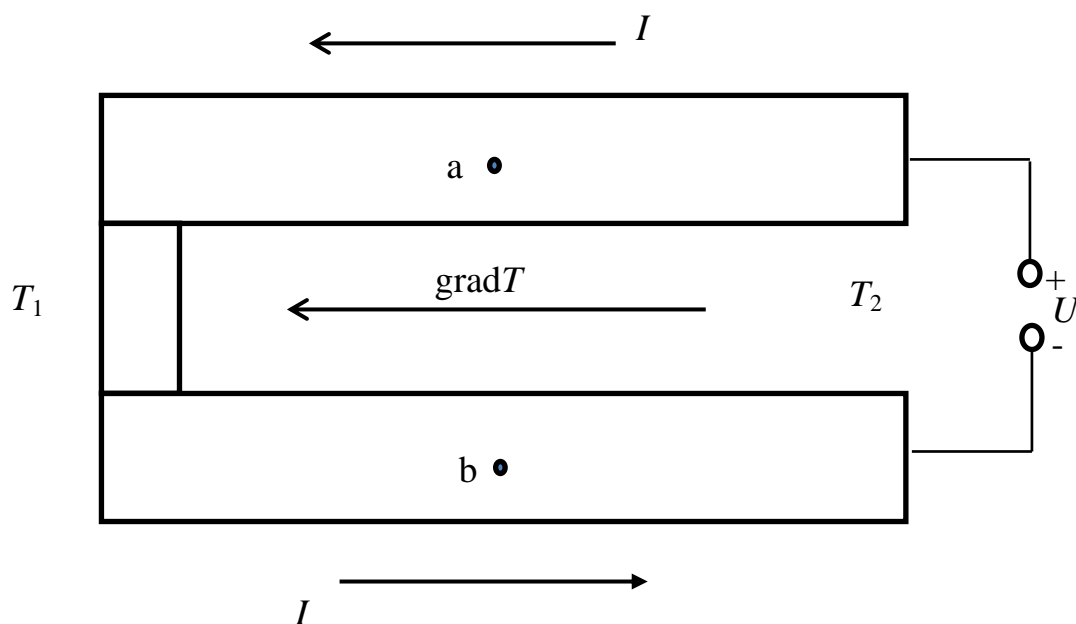


Рис.7. Схема для наблюдения эффекта Томсона

Включение электрического тока приводит к возникновению разности температур точек. Изменение полярности напряжения изменяет направление токов в стержнях, при этом знак разности ΔT_{ab} принимал противоположное значение.

Связь величины теплоты Томсона с величиной тока линейная (ср. с джоулевой теплотой), и выражается формулой:

$$dQ_T = \tau I \frac{dT}{dx} dx . \quad (6)$$

Коэффициент Томсона τ зависит от материала стержней и от температуры. За положительный эффект принимается в случае, когда при совпадении направлений тока и градиента температуры выделяется тепло. Это имеет место для сурьмы, железа, платины. Поглощение тепла в подобной конфигурации принято называть отрицательным эффектом, что характерно для висмута, цинка. Следует отметить, что абсолютная величина этого коэффициента для металлов весьма мала, порядка 10^{-5} В/К, что усложняет наблюдение эффекта. В то же время, точные расчеты термоэлектрических устройств обязательно учитывают его наличие. Значение КПД будет зависеть от вклада эффекта в процесс передачи тепловой энергии. Заметим также, что сам по себе эффект Томсона не имеет технического применения.

Рассмотрение термодинамических процессов дает следующее объяснение явлению Томсона.

Пусть в проводнике имеется градиент температуры и ток, направленный в сторону ее возрастания. Следовательно, электроны из области высоких температур переходят в область низких температур. Их энергия уменьшается, таким образом, они передают ее кристаллической решетке, нагревая последнюю. Это позволяет сравнить эффект Томсона с эффектом Пельтье для однородных проводников, неоднородность в которых сформирована градиентом температур.

Томсон, обобщая термодинамический подход, получил два фундаментальных соотношения, связывающих между собой коэффициенты Зеебека, Пельтье и Томсона:

$$\Pi = \alpha T, \quad (7)$$

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (8)$$

Рассмотренный выше эффект Томсона, обсуждался нами для случая однородной изотропной среды. В анизотропных средах, свойства которых зависят от направления, возникает ряд новых эффектов. Их описание требует применение элементов тензорного исчисления, более громоздко и выходит за рамки нашего рассмотрения. Мы лишь приведем названия этих эффектов: поперечные эффекты Зеебека, Пельтье, Томсона и эффект Бриджмена.

Классические опыты по наблюдению термоэлектрических эффектов были поставлены на твердотельных образцах: металлах, кристаллических полупроводниках. При этом последние, характеризующиеся двумя типами носителей зарядов, особыми электрическими свойствами, позволили от демонстрации явлений перейти к решению задач создания эффективных термоэлектрических преобразователей.

Развитые ранее подходы позволяют описывать термоэлектрические эффекты в любых конденсированных средах, в том числе, жидкостях и плазме. Термоэлектрические эффекты относительно просто пронаблюдать в растворах электролитов. При этом перенос зарядов в них осуществляется, как и в полупроводниках, двумя типами носителей, в данном случае положительными и отрицательными ионами.

Термодиффузионные и термоэлектрические явления в жидких электролитах

В формировании термоэлектрической ЭДС существенный вклад вносят зависящие от температуры диффузионные процессы.

Диффузия ионов в растворах – самопроизвольный процесс перемещения ионов под действием градиента концентрации, характеризующего неравномерность распределения растворенного вещества. Диффузионный потенциал зависит от общей электропроводности электролита и уменьшается с ее ростом, например, в растворах, содержащих фоновый электролит.

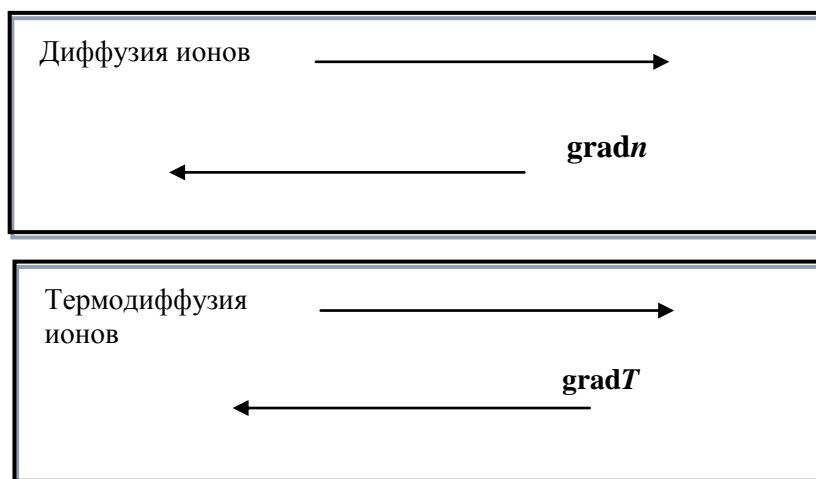


Рис.8. Направление диффузии и термодиффузии ионов в конденсированных средах

В гомогенном (относительно концентрации) растворе электролита, находящемся в температурном поле, благодаря перемещению ионов практически мгновенно возникает внутреннее электрическое поле. Этому электрическому полю соответствует электрический потенциал, который называют термодиффузионным потенциалом, распределению которого соответствует термоэлектрическое поле, напряженность которого E обычно пропорциональна градиенту температуры с коэффициентом пропорциональности, являющимся коэффициентом термоЭДС электролита

$$E = a \text{grad} T. \quad (9)$$

По истечении некоторого времени за счет эффекта термодиффузии в растворе возникает также градиент концентрации, который приводит к появлению потенциала диффузии. Очевидно, эти разности потенциалов термодиффузионная в узком смысле и диффузионная имеют противополож-

ные знаки. Сумма термодиффузионного потенциала (в узком смысле) и диффузионного потенциала называют термодиффузионным потенциалом φ_{Th} в широком смысле.

Термоэлектрокинетические явления в жидких электролитах

Термоэлектрокинетический эффект возникает при действии 3-х термодинамических сил, т.е., например, при наличии термоэлектрического и электрокинетического явлений. Если скорость течения жидкости равна нулю – эффект близок к термоэлектрическому, если градиент температуры равен нулю – электрокинетическому. При оптимальных условиях термоэлектрокинетическая и термоэлектрическая ЭДС близки по порядку величины, но по ряду факторов это новый класс явлений.

На основе теории Онзагера можно сделать вывод о существовании класса термоэлектрокинетических эффектов:

- перенос массы, обусловленный наличием одновременно градиента температуры и переносом электрического заряда;
- перенос внутренней энергии, обусловленный наличием одновременно переноса массы и переносом электрического заряда;
- перенос электрического заряда, обусловленный одновременно наличием переноса массы и переноса внутренней энергии (наличием градиента температуры).

Установка для измерения термоэлектрокинетической ЭДС состоит из U-образной трубки, рис. 9, через которую может протекать электропроводящая жидкость, при наличии вертикального градиента температуры.

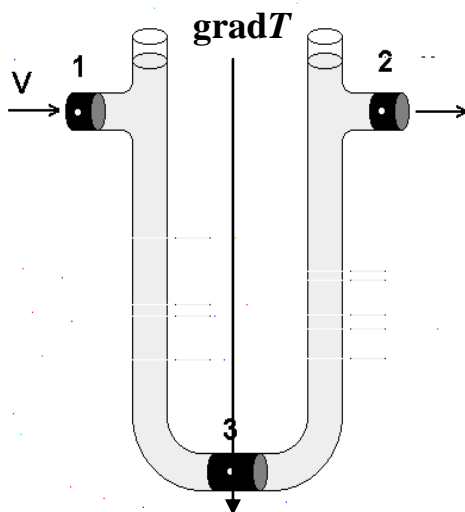


Рис. 9. Схема установки для наблюдения термоэлектродвижущего эффекта

Сущность кинетической неоднородности, как это видно из рис. 10, заключается в том, что в одном из колен U-образной трубки скорость течения жидкости совпадает по направлению с градиентом температуры, а в другом колене эти направления противоположны. Таким образом, обусловленные термодиффузией потоки ионов направлены в одном колене (рис. 10, а) по течению, а в другом – против течения электропроводящей жидкости (рис. 10, б). Следует ожидать, что термоэлектродвижущая сила будет наибольшей при наибольшем различии подвижностей положительных и отрицательных ионов электролита.

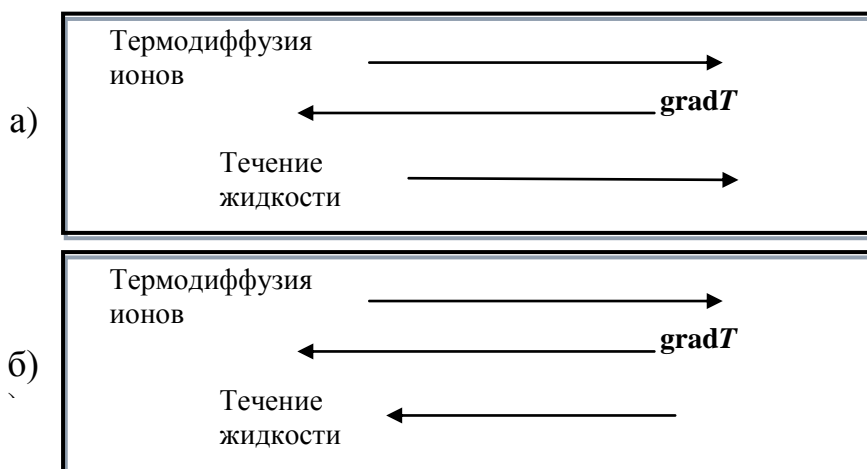


Рис.10. Направления потоков переноса массы, тепла и заряда в левом (а) и правом (б) коленах U-образной трубки

Термоэлектрические явления в коллоидных наносистемах

В окружающем нас мире жидкие среды, как правило, представляют собой коллоидные наносистемы. По своему определению такие системы являются гетерогенными и состоят из взвеси или аэрозоля одной фазы в другой. Более общее название таких систем, охватывающее помимо жидкостей, также газы и твердые тела – дисперсные системы. Такие системы состоят из непрерывной фазы или среды, называемой дисперсионной и прерывистой фазы, равномерно распределенной в дисперсионной и называемой дисперсной. Если мы говорим о жидких системах, то это или взвеси мельчайших твердых частиц или мелких пузырьков газа в жидкости.

В зависимости от размера взвешенных частиц коллоидные жидкие системы подразделяют на суспензии и коллоидные растворы. К первым относятся грубодисперсные взвеси частицы дисперсной фазы, которой имеют размеры более 1000 нм. Отличительной особенностью таких систем является то, что дисперсные частицы в таких системах можно увидеть в оптический микроскоп. Например, в широко известном явлении броуновского движения броуновские частицы как раз представляют собой дисперсную среду, и поскольку их можно было наблюдать в оптический микроскоп, то данная система представляет собой суспензию. Также отличительной особенностью суспензий является возможность механического разделения двух фаз в поле силы тяжести.

Дисперсные системы, в которых размер частиц менее 1000 нм называются уже коллоидными растворами. Внешне они очень похожи на истинные растворы, и частицы твердой фазы уже невозможно различить в оптический микроскоп, по сравнению с суспензиями они более устойчивы к разделению на две фазы.

Важную роль в устойчивом существовании частиц твердой фазы в коллоидных растворах играет явление адсорбции – избирательного поглощения поверхностью коллоидных частиц ионов одного знака, присутствующих в жидкости. В результате коллоидные частицы заряжаются элек-

трическими зарядами одного знака, что приводит к их электростатическому отталкиванию и препятствует их агрегации.

Существует несколько способов получения коллоидных растворов, однако все их можно подразделить на два пути.

1. Дисперсионный – в этом случае частицы коллоидного размера получают измельчением более крупных частиц. Для этого используют специальные коллоидные мельницы.

2. Конденсационный – противоположный дисперсионному. Частицы дисперсионной фазы получают путем укрупнения частиц истинных растворов (ионов или молекул) до размера коллоидных частиц. Как правило, к данному способу относятся различные химические методы.

Таким образом, поскольку в коллоидных растворах дисперсные частицы имеют заряд одного знака, а дисперсионная среда соответственно другой знак, то в таких растворах наблюдаются различные электрические явления. Например, при приложении электрической разности потенциалов к такой системе будет происходить направленное перемещение заряженных коллоидных частиц и дисперсионной среды в противоположные стороны. Для коллоидной системы, в которой дисперсионная среда является жидкостью, а дисперсные частицы – относятся к твердой фазе, будет наблюдаться направленное перемещение дисперсных частиц в электрическом поле. Данное явление носит название электрофореза и широко применяется в настоящее время.

В конце прошлого века было открыто, что коллоидные растворы имеют рекордные значения коэффициента S_{ore} , который на 2-3 порядка превышает максимальные значения для ионных электролитных систем. При наличии градиента температуры заряженные коллоидные частицы будут испытывать тепловой дрейф, формируя градиент концентрации $\nabla n/n = -s_T \nabla T$, пропорциональный градиенту температуры, где s_T – коэффициент S_{ore} . Неоднородное распределение заряженных частиц в жидкой среде вызовет формирование внутреннего электрического поля $E = \alpha \nabla T$,

пропорционального градиенту температуры с коэффициентом пропорциональности α , имеющим смысл коэффициента термоэлектродвижущей силы.

Коэффициенты S_{ore} и термоэлектродвижущей силы заряженных коллоидных частиц зависят от энтропии переноса заряженных коллоидных частиц S_i . Причем абсолютное значение энтропии переноса увеличивается с увеличением размера заряженной частицы, вследствие этого коллоидные растворы обладают рекордными по сравнению с истинными растворами электролитов значениями коэффициента S_{ore} . Так в ряде исследований, наблюдалось интенсивное движение таких коллоидных частиц как двуокись кремния, молекулы ДНК, полистирольные сферы в неоднородном температурном поле.

Интерес к термоэлектрическим свойствам коллоидных систем обусловлен, прежде всего, перспективами их применения в термоэлектрохимических генераторах.

Ход работы

Задание 1. Измерение коэффициента термоЭДС в водных растворах электролитов.

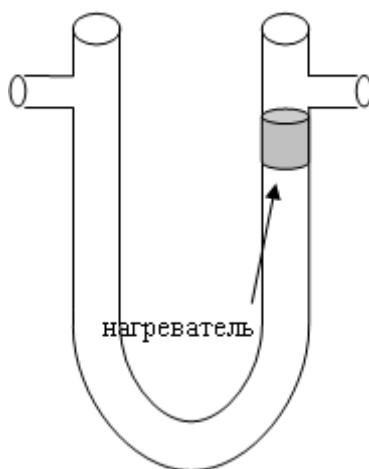


Рис.11. Положение нагревателя на U-образной трубке

Методика и техника измерений:

1. Заполнить U-образную трубку раствором электролита, поместить ее в песочную баню. Установить в открытые концы электроды.

2. Подать напряжение на нагреватель, находящийся на колене U-образной трубки ($U=5$ В, $I=0,5$ А).

3. Измерять напряжение с помощью микровольтметра и разности температур с помощью терморезистора и бесконтактного термометра.

4. Построить график зависимости термоЭДС от величины разности температур $E=f(\Delta T)$.

5. Используя график вычислить коэффициент термоЭДС для данного раствора.

Задание 2. Термоэлектрокинетический эффект в вязких электропроводящих средах.

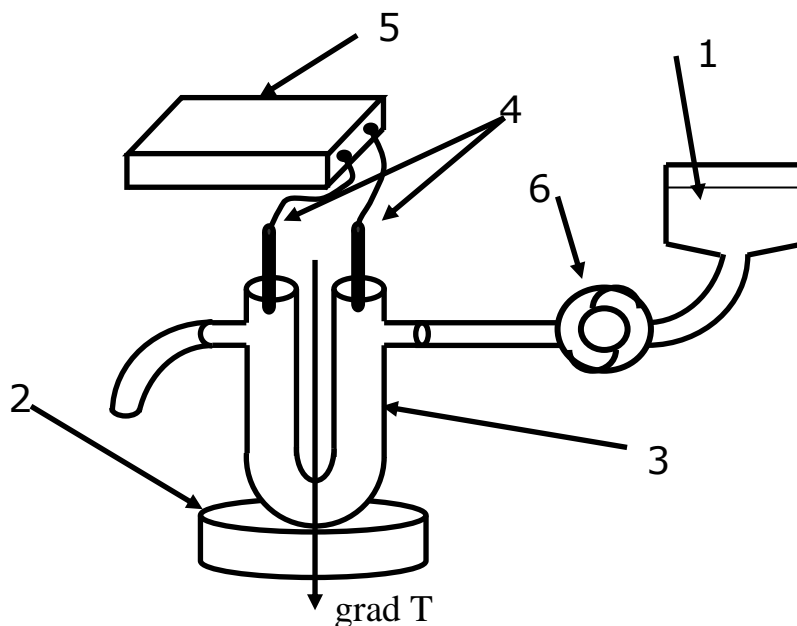


Рис.12. Схема установки для измерения термоэлектрокинетической ЭДС.

1 – электролит, 2 – нагреватель, 3 – U-образная трубка, 4 – электроды,
5 – электроизмерительный прибор, 6 – перистальтический насос

1. Заполнить U-образную трубку раствором электролита, поместить ее в песочную баню. Установить в открытые концы электроды.
2. Произвести измерение напряжения между электродами в случае термодинамического равновесия, чтобы оценить величину электрохимической ЭДС (фоновой ЭДС).
3. Установить стационарный градиент температуры между областью изгиба и концами U-образной трубки.
4. Установить определенную скорость протекания электролита
5. Произвести минимизацию разности температур на входе и выходе U-образной трубки с помощью дополнительного нагревателя.
6. Получить величину термоэлектрокинетической ЭДС в данных условиях эксперимента вычитанием фоновой ЭДС из установившегося стационарного сигнала.

Задание 3. Термоэлектрический эффект в коллоидных растворах.

1. Получить гидрофобный коллоидный раствор гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого в химическом стакане на электроплитке доведите до кипения 200 мл дистиллированной воды. Затем в кипящую воду по каплям добавьте 20 мл предварительно подготовленного 2-х % - го раствора хлорного железа FeCl_3 . В результате реакции гидролиза и последующей адсорбции, образующиеся в растворе молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ захватывают ионы FeO^+ и заряжаются положительно.

2. Заполнить U-образную трубку предварительно охлажденным коллоидным раствором гидроокиси железа (III), поместить ее в песочную баню. Установить в открытые концы электроды (рис.10).

3. Подать напряжение на нагреватель, находящийся на колене U-образной трубки ($U=5 \text{ В}$, $I=0,5 \text{ А}$).

4. Измерять напряжение с помощью микровольтметра и разности температур с помощью терморезистора и бесконтактного термометра.

5. Построить график зависимости термоЭДС от величины разности температур $E=f(\Delta T)$.

6. Используя график вычислить коэффициент термоЭДС для данного раствора.

7. Разбавить оставшийся коллоидный раствор в соотношении 1 к 3 и 1 к 6 дистиллированной водой и повторить шаги 2-6.

8. Построить график зависимости величины коэффициента термоэлектрической ЭДС от концентрации коллоидного раствора.

Вопросы к допуску

1. Опишите явления Зеебека, Пельтье, Томсона
2. Для чего в термоэлектрических охладителях используют множество спаев? Изобразите схему термоэлектрического охладителя.
3. Что такое процесс диффузии? Приведите уравнения Фика, описывающие процесс диффузии и поясните его смысл.
4. Объясните причину возникновения диффузионной разности потенциалов в растворах электролитов, от каких характеристик электролита зависит величина диффузионной разности потенциалов?
5. В чем заключается процесс термодиффузии в растворах электролитов?
6. В чем заключается термоэлектродинамический эффект? Перечислите все термодинамические силы, которые его формируют.
7. Приведите примеры коллоидных систем в окружающей среде.
8. Чем определяется знак термоэлектрической разности потенциалов в коллоидных растворах?

Вопросы к отчету

1. Как связаны между собой коэффициенты Зеебека, Пельтье и Томпсона?

2. Оцените напряжение, регистрируемое медь-константановой термопарой, если зажать один из спаев пальцами руки, другой спай находится в воде со льдом.

3. Водный раствор электролита вытекает из трубки диаметром 0,5 см. Объемный расход электролита равен 6 мл/мин, считая, что плотность раствора равна плотности чистой воды, вычислите линейную скорость электролита в мм/мин.

4. Какова причина аномально высоких значений теплоты переноса коллоидных частиц?

Список литературы

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы: учебное пособие / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – Москва: Физматлит, 2010. – 454 с. – Режим доступа: по подписке. URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=68876> (дата обращения: 01.09.2023). – ISBN 978-5-9221-1120-1. – Текст: электронный.
2. Третьяков, Ю.Д. Вестник Российской Академии наук. 2010. – Т. 80. – №7. – С.591.
3. Суздалев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев; И. П. Суздалев. – 2-е изд., испр. – Москва: URSS, 2009. – 589 с.
4. Илюшин, В. А. Наноматериалы: учебное пособие: [16+] / В. А. Илюшин; Новосибирский государственный технический университет. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2019. – 114 с. ил., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=574749> (дата обращения: 01.09.2023). – ISBN 978-5-7782-3858-9. – Текст: электронный.
5. Кирчанов, В. С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В. С. Кирчанов. – Пермь: ПНИПУ, 2016. – 241 с. – ISBN 978-5-398-01617-8. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/160880> (дата обращения: 01.09.2023). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
6. Основы коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие: [16+] / П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, Е. А. Назарова, В. В. Сталюгин; Университет ИТМО. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2019. – 139 с.: ил. – Режим доступа: по подписке. URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=566781> (дата обращения: 01.09.2023). – Текст: электронный.

7. Барыбин, А. А. Физико-технологические основы макро-, микро, и наноэлектроники: учебное пособие / А. А. Барыбин, В. И. Томилин, В. И. Шаповалов; под общ. ред. А. А. Барыбина. – Москва: Физматлит, 2011. – 783 с.: ил., схем., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=457643> (дата обращения: 01.09.2023). – ISBN 978-5-9221-1321-2. – Текст: электронный.

8. Прокофьев, Ю. И. возможное негативное влияние наночастиц на здоровье и работоспособность рабочих / Ю. И. Прокофьев, А. С. Быков // Фундаментально-прикладные проблемы безопасности, живучести, надежности, устойчивости и эффективности систем: материалы международной научно-практической конференции, посвящённой 95-летию со дня рождения выдающегося учёного академика АН СССР (РАН) Всеволода Сергеевича Авдуевского, Елец, 01–04 февраля 2017 года. – Елец: Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, 2017. – С. 443-445.

9. Андросова, О. Г. Метод Ленгмюра-Блоджетт как перспективная технология производства компонент суперконденсаторов / О. Г. Андросова, А. А. Зайцев, Ю. И. Прокофьев // Научно-технические аспекты разработки химических источников тока. Направления инновационного развития: Коллективная монография. – Елец: Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, 2019. – С. 165-171.

10. Поверхностные свойства поливинилацетата, модифицированного карбоновыми кислотами, входящих в состав соапстока / А. Р. Быков, Ю. И. Прокофьев, Т. Н. Пояркова, А. С. Шестаков // Физическое образование в ВУЗах. – 2015. – Т. 21, № S1. – С. 62-63.

11. Поверхностно-активные свойства соапстока и его компонентов / Т. Н. Пояркова, Г. В. Кудрина, О. Г. Андросова [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2014. – № 165. – С. 83-92.

12. Влияние ионной подсистемы на термоэлектрический эффект в коллоидных растворах / А. В. Сидоров, В. М. Грабов, А. А. Зайцев, Д. В. Кузнецов // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 2. – С. 182-186.

13. Основы физики термоэлектричества: учебно-методическое пособие / А. А. Зайцев, Д. В. Кузнецов, А. В. Сидоров; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина». – Елец: ЕГУ им. И. А. Бунина, 2014. – 43 с.: ил., табл.; 21 см.; ISBN 978-5-94809-718-3. 300 экз.

14. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/lightandcolor/polarizedlightintro.html>

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР	6
2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОСТРУКТУР	9
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	12
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 0 Вводная фронтальная работа. Техника безопасности и правила работы в лаборатории наноэлектроники	12
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Исследование систем получения чистой и сверхчистой воды	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Измерение поверхностного натяжения на установке Ленгмюра-Блоджетт.....	29
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Исследование монослоев, полученных методом осаждения вещества на твердую поверхность на установке Ленгмюра-Блоджетт.....	40
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Оптические методы исследования поверхностных структур	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Исследование методов получения коллоидных систем	64
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Исследование коллоидных систем оптическими методами	75
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Исследование электрических и термоэлектрических свойств коллоидных систем.....	94
Список литературы	114

Учебно-методическое издание

Быков Александр Романович,
Зайцев Андрей Анатольевич,
Кузнецов Денис Владимирович,
Сидоров Александр Валентинович

НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое
пособие

*Технический редактор – О. А. Ядыкина
Техническое исполнение – В. М. Гришин
Книга печатается в авторской редакции*

Формат 60 x 84 1/16. Гарнитура Times. Печать трафаретная.
Печ.л. 7,4 Уч.-изд.л. 7,2
Тираж 300 экз. Заказ 80

Отпечатано с готового оригинал-макета на участке оперативной полиграфии
Елецкого государственного университета им. И. А. Бунина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина»
399770, г. Елец, ул. Коммунаров, 28,1