

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения,
технологии и управления качеством

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов
факультета нано- и биомедицинских технологий
Борисовой Алены

Научный руководитель

доцент, к.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ), благодаря своим свойствам уменьшать поверхностное натяжение, могут использоваться для синтеза различных структур таких как: наносферы, наностержни, нанопроволоки и многие другие. Наибольшее применение находят монослои поверхностно-активных веществ, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт. Данный метод достаточно прост, недорог и не требует дополнительных условий, такие как: значительное изменение температуры и давления [1]. Подбирая поверхностно-активные вещества по заряду головной группы, длине алкильных цепей, применяя смеси поверхностно-активных веществ, а также варьируя соотношением их концентраций можно существенно изменять оптические, электрические и другие свойства получаемых структур.

Основной проблемой при создании различных структур является определение оптимальных условий для формирования и сохранения стабильности плотноупакованных монослоев амфифильных молекул на границе раздела фаз, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт. На формирование новых структур могут оказывать влияние различные факторы такие как: исходная концентрация поверхностно-активных веществ, присутствие ионов металлов и внешнее электростатическое поле. В настоящее время очень мало работ по изучению влияния ионов металлов, среди них не найдено работ по изучению влияния заряда ионов металлов на стабильность монослоя поверхностно-активного вещества. Влияние направления и значения напряженности электростатического поля на устойчивость поверхностно-активного вещества также не очень хорошо изучено.

Цель магистерской работы: моделирование фрагмента монослоя поверхностно-активного вещества и определение оптимальных условий сохранения устойчивости монослоя при влиянии ионов металлов различного типа и заряда под и без воздействия электростатического поля с различным направлением и значениями напряженности.

В данной работе для исследования в качестве поверхностно-активного вещества была выбрана арахидовая кислота. Арахидовая кислота – это насыщенная жирная кислота, в составе которой 20 атомов углерода. Химическая формула – $C_{19}H_{39}COOH$ [2]. Выбор арахидовой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества обусловлен тем, что она практически нерастворима в воде, что делает возможным образование стабильного монослоя на границе раздела вода-воздух. Для исследования влияния ионов в систему добавлялись ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} различной концентрации. Выбор ионов обусловлен различием их заряда.

Описание структуры: Магистерская работа состоит из введения, основной части, заключения и списка источников. Работа изложена на 60 страницах, включая 34 рисунка. Список источников содержит 75 наименований. Основная часть включает в себя 3 главы: поверхностно-активные вещества, описание метода исследований и результаты численных расчетов.

Научная новизна:

1. Впервые проведены теоретические исследования влияния заряда ионов на стабильность фрагмента монослоя арахидовой кислоты.
2. Проведено изучение влияния трехвалентных катионов металлов таких как Al^{3+} и Fe^{3+} на фрагмент монослоя арахидовой кислоты.
3. Проведено теоретическое исследование влияния электростатического поля направленного вдоль монослоя арахидовой кислоты и по нормали к нему при различных значениях напряженности.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, основные проблемы, сформулированы цели исследования.

В главе 1 данной работы описываются типы поверхностно-активных веществ, их способность снижать межфазное натяжение, а также влиять на смачиваемость. Кроме того, проведен обзор по применению ПАВ. Благодаря большому разнообразию поверхностно-активных веществ, они находят

применения во многих сферах деятельности человека. Особый интерес ПАВ представляют для применения в нанотехнологиях. Широкое применение находят монослои ПАВ, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт. Это обусловлено тем, что данный метод прост, не требует специальных температурных условий и давления, а также недорог. Проанализировав множество работ, можно сделать вывод, что монослои ПАВ можно использовать для синтеза всевозможных сферических наночастиц, наностержней, нанопроволок, квантовых точек [3] из магнитных [4], полупроводниковых, полимерных [5] и других соединений, а также для получения тонкопленочных структур, в том числе и тонких пленок графена [6]. Подбирая ПАВ с определенным зарядом головной группы, длиной алкильной цепи, варьируя их концентрацией можно существенно изменять электрические, оптические, механические, структурные свойства получаемых образцов.

В первой главе также приведен обзор литературы по имеющимся исследованиям влияния на монослои ПАВ, а также на получаемые структуры, таких факторов как: концентрация поверхностно-активных веществ и субфазы, рН, ионы металлов и внешнее электростатическое поле. Исследования показывают, что концентрация ПАВ и рабочая температура могут существенно влиять на межфазное натяжение [7]. Температура также оказывает влияние на структуру монослоя [8]. Установлено, что величина рН оказывает влияние на адсорбцию монослоя на твердую подложку [9].

Изучению влияния ионов на монослои ПАВ посвящен ряд работ [10, 11, 12]. Однако, о влиянии ионов на стабильность монослоя говорится лишь в работах [13, 14]. В данных работах для исследования были выбраны ионы Na^+ и Ca^{2+} . Результаты показали, что данные ионы оказывают стабилизирующее влияние на монослой ПАВ.

Влияние электрического поля на монослои ПАВ является наименее изученным фактором. В исследованиях, проведенных с фосфолипидами, результаты показали, что электрическое поле вызывает межфазные и,

сопровождаящие их, изменения в конфигурации поверхности монослоя [15, 16].

Глава 2 посвящена описанию метода исследования. Молекулярная механика – метод, при котором атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, взаимодействующие друг с другом посредством задаваемых потенциальных полей. Потенциальное поле содержит типы и параметры атомов, которые должны быть отнесены к молекуле.

Потенциальная энергия системы молекул в силовом поле состоит из суммы отдельных компонент для углов, связей, взаимодействия Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие. Молекулярная механика позволяет делать расчеты оптимизации геометрии системы и молекулярной динамики [17]. Оптимизация геометрии находит координаты молекулярной структуры, которые соответствуют минимуму потенциальной энергии и подготавливает систему к расчетам молекулярной динамики.

Расчет молекулярной динамики позволяет получить информацию о возможных конформациях, термодинамических свойствах и динамическом поведении молекул, основываясь на их текущих положениях и свойствах.

Важной термодинамической характеристикой является энтальпия системы. Полная энтальпия системы растворенное вещество/растворитель не может быть измерена напрямую, но изменение энтальпии можно измерить, если его выразить через изменение в энергии системы. Изменение энтальпии описывает стабильность системы [18].

В главе 3 описываются детали моделирования, а также результаты и сравнение с экспериментальными данными. Модель системы представляла собой фрагмент монослоя арахиновой кислоты, состоящий из 11 молекул, помещенный в ящик с периодическими граничными условиями. Размер периодического ящика с молекулами воды составлял $25 \times 16 \times 35 \text{ \AA}$. Для жидкофазных систем периодические граничные условия минимизируют краевые эффекты конечной системы, другими словами позволяют воспроизвести большую систему с постоянной плотностью. [19].

Система изучалась с ионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} в количестве 1; 5; 10; 15;...;50 добавленных ионов одного типа. Для того, чтобы определить, в какой момент времени система достигает равновесных условий, наблюдалось изменение потенциальной энергии системы в течение 10 пс, и установлено, что система достигает равновесного состояния в промежутке между 4 и 5 пс.

Влияние внешнего электростатического поля изучалось при значениях напряженности от $2,57 \times 10^2$ В/м до $5,14 \times 10^6$ В/м при направлениях электростатического поля параллельно и перпендикулярно плоскости монослоя.

Результаты изучения влияния ионов показывают, что добавление ионов металлов определенной концентрации в систему молекул арахидиновой кислоты позволяет сделать ее более стабильной. Чем больше заряд ионов, тем большее влияние на стабильность системы они оказывают.

При исследовании влияния электростатического поля установлено, что когда в субфазе нет растворенных ионов, система уже при небольших значениях поля перестает быть стабильной. В случаях, когда в субфазе растворены ионы металлов, система является стабильнее даже под действием электростатического поля, что находит экспериментальное подтверждение. Также установлено, что направление поля оказывает существенное влияние на поведение системы. В случае, когда поле направлено вдоль поверхности монослоя система остается более стабильной при увеличении значения напряженности, чем в случае, когда поле направлено вдоль нормали к поверхности монослоя. В литературе найдены данные о возможности такого поведения системы под действием поля, что может быть связано с тем, что во втором случае переносу заряда препятствуют углеводородные цепи ПАВ, обладающие диэлектрическими свойствами.

Заключение

В заключении подводятся итоги исследования, излагаются основные результаты. В работе было проведено моделирование фрагмента монослоя арахидиновой кислоты методом молекулярной динамики при воздействии ионов

металлов различного типа и заряда. Кроме того, было исследовано влияние электростатического поля различной интенсивности и направления на систему в случаях, когда в субфазе растворены ионы металлов, и когда они отсутствуют.

Результаты моделирования показывают, что ионы металлов сильно взаимодействуют с головными группами молекул арахидоновой кислоты, при этом располагаясь вблизи головных групп, что находит экспериментальное подтверждение. Также было установлено, стабилизирующая способность ионов зависит от их заряда.

Под действием электростатического поля система является более стабильной в случаях, когда в субфазе растворены ионы металлов, о чем также имеются упоминания в одной из экспериментальных работ. Также установлено, что направление поля оказывает существенное влияние на поведение системы. Направление поля вдоль плоскости монослоя является энергетически более выгодным для системы. В литературе найдены данные о возможности такого поведения системы под действием поля, что может быть связано с тем, что в случае, когда поле направлено по нормали к плоскости монослоя переносу заряда препятствуют углеводородные цепи ПАВ, обладающие диэлектрическими свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1 Martin, D. Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes/ D. Martin. US: Springer, 2007. P. 174.
- 2 Peng, J. B. The structures of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts/J. B. Peng, G. T. Barnes, I. R. Gentle//Advances in Colloid and Interface Science. 2001. V. 91. P. 163-219.
- 3 Alejo, T. QDs Supported on Langmuir-Blodgett Films of Polymers and Gemini Surfactant/ T. Alejo, B. Martín-García, M. D. Merchán, M. M. Velázquez// Journal of Nanomaterials. 2013.V. 6. P. 10.
- 4 Ayyappan, S. Effect of Surfactant Monolayer on Reduction of Fe₃O₄ Nanoparticles under Vacuum/ S. Ayyappan, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M. P. Antony, J. Phili// J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18376–18383.
- 5 Ahn, K.-J. Surfactant-Templated Synthesis of Polypyrrole Nanocages as Redox Mediators for Efficient Energy Storage/ K.-J. Ahn, Y. Lee, H. Choi, M.-S. Kim, K. Im, S. Noh, H. Yoon// Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 1-10.
- 6 Kim, H. Morphology Control of Surfactant-Assisted Graphene Oxide Films at the Liquid–Gas Interface/ H. Kim, Y. R. Jang, J. Yoo, Y.-S. Seo, K.-Y. Kim, J.-S. Lee, S.-D. Park, Ch.-J. Kim, J. Koo// Langmuir. 2014. V. 30. P. 2170–2177.
- 7 El-Hamouz, A. Effect of Surfactant Concentration and Operating Temperature on the Drop Size Distribution of Silicon Oil Water Dispersion/ A. El-Hamouz// Journal of Dispersion Science and Technology. 2007. V. 28. P. 797–804.
- 8 Seidel, M. T. Ultrafast Electron Crystallography. 2. Surface Adsorbates of Crystalline Fatty Acids and Phospholipids/ M. T. Seidel, S. Chen, A. H. Zewail// J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 4920-4938.
- 9 Li, N. Effect of pH, surface charge and counter-ions on the Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate to the Sapphire/Solution Interface/ N. Li, R. K. Thomas, A. R. Rennie// Journal of Colloid and Interface Science. 2012. V. 378. P. 152-158.
- 10 Robertson, E. J. Designated Drivers: The Differing Roles of Divalent Metal Ions in Surfactant Adsorption at the Oil–Water Interface/ E. J. Robertson, D.K. Beaman, G. L. Richmond//Langmuir. 2013. V. 29. P. 15511–15520.

11 Yan, H. Molecular Dynamics Study of the Effect of Calcium Ions on the Monolayer of SDC and SDSn Surfactants at the Vapor/Liquid Interface/ H. Yan, X.-L. Guo, Sh.-L. Yuan, Ch.-B. Liu// *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 5762–5771.

12 Yazdanian, M. Divalent Cation-Stearic Acid Monolayer Interactions at the Air/Water Interface/ M. Yazdanian, H. Yu, G. Zograf// *Langmuir*. 1992. V. 8. P. 630-636.

13 Adams, E. M. Sodium–carboxylate contact ion pair formation induces stabilization of palmitic acid monolayers at high pH/ E. M. Adams, B. A. Wellen, R. Thiriaux, S. K. Reddy, A. S. Vidalis, F. Paesanib, H. C. Allen// *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2017. V. 19. P. 10481- 10490.

14 Kumar, N. Salt Dependent Stability of Stearic Acid Langmuir-Blodgett Films Exposed to Aqueous Electrolytes/ N. Kumar, L. Wang, I. Siretanu, M. H. G. Duits, F. Mugele// *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 5150-5159.

15 Yu, H. Electric Field Effect on Phospholipid Monolayers at an Aqueous–Organic Liquid–Liquid Interface/ H. Yu, I. Yzeiri, B. Hou, C. H. Chen, W. Bu, P. Vanysek, Y. S. Chen, B. Lin, P. Král, M. L. Schlossman // *J. Phys. Chem. B*, 2015. V. 119. P. 9319–9334.

16 Madrid, E. Effect of Electric Field on Structure and Dynamics of Bilayers Formed From Anionic Phospholipids/ E. Madrid, S. L. Horswell// *Electrochimica Acta*. 2014. V. 146. P. 850–860.

17 Юдин, А.Л. Квантово-химическое моделирование соединений в пакете Hyperchem / А.Л. Юдин. Кемерово: Кузбасвузиздат, 2013. 175с.

18 Glukhova, O. E. Polymerization of miniature fullerenes in the cavity of nanotubes/ O.E. Glukhova, A. S. Kolesnikova, M. M. Slepchenkov // *Journal of Molecular Modeling*. 2013. V. 19. P. 985-990.

19 HyperChem Computational Chemistry / ed. by A. Howard, J. McIver, J. Collins. Canada. Hypercube Inc. 1996. P. 350.