

Seminar pri predmetu:
Fizika mehke snovi

Sile med makromolekulami, njihovo samourejanje in tehnika Langmuir – Blodgett

Miha Devetak

Nosilec predmeta: prof. dr. Rudolf Podgornik

Mentor: prof. dr. Irena Drevenšek-Olenik

Ljubljana, 15. 10. 2008.

Uvod

Makromolekule so po definiciji velike molekule, ki ji v biokemiji delimo na štiri biopolimerne sklope: nukleotide, proteine, ogljikovodike in lipide; mednje pa spadajo tudi nepolimerne molekule z veliko molekulsko maso. Zaradi velikosti in razlik med posameznimi podenotami makromolekul zgolj stehiometrijski opis ne zadostuje. Potrebno je podrobneje razločevati med posameznimi deli molekul in interakcijami, ki so prisotne znotraj molekule, predvsem pa med podenotami in okolico [1].

Uporaba genskega koda, ki omogoča kompleksnost življenjskih funkcij, že vrsto let motivira in navdihuje raziskave na področju biofizike in biokemije. Nukleobaze DNK, kot so gvanozini, nosijo ključne informacije z uporabo interakcij, kot so hidrofobne, Van der Waalsove, ion-dipol, vodikove vezi itd. Prav z raziskovanjem sistemov, ki temeljijo na samourejanju gvanozinov, lahko dobimo vpogled v arhitekturno shemo narave in poglobimo naše razumevanje ključnih procesov življenjskega cikla. Gvanozinski derivati si utirajo svojo pot kot gradniki v funkcionalnih aplikacijah, supermolekularni kemiji, znanosti materialov in nanotehnologiji [2,3].

Že Isaac Newton je v 17. stoletju razmišljal o povezavi med medmolekularnimi silami in fizikalnimi lastnostmi snovi. V 18. stoletju so raziskovalci proučevali kapilarni dvig in porodila se je ideja, da obstaja interakcija med molekulami v tekočini in tekočino ter steklom. 19. stoletje je porodilo idejo, da imajo lahko sile, ki delujejo na zelo kratkih razdaljah posledice dolgega dosega. Sledile so fenomenološke teorije, kot recimo van der Waalsova obravnava plina, ki upošteva velikost molekul in interakcije med njimi.

$$(p + a/V^2)(V - b) = nRT. \quad (1)$$

V zgodnjem 20. stoletju je začelo prevladovati spoznanje, da so medmolekularne sile kompleksne narave in iskanje osnovnega zakona, ki bi pojasnil vse, se je prelevilo v iskanje semiempiričnih rešitev, ki bi lahko pojasnile posamezne pojave. Leta 1903 je Mie predpostavil parski potencial oblike:

$$w(r) = -A/r^n + B/r^m, \quad (2)$$

ki poleg privlačnega vsebuje tudi odbojni člen. Empirične enačbe so bile uporabne, vendar sta narava in izvor sil ostala skrivnost vse do začetka 20. stoletja. Vpeljava termodinamike, in s tem proste energije in entropije, je ovrgla zgolj mehanski pogled na tematiko in razmišljanja so šla v smeri konceptov verjetnostnih porazdelitev. Z razvojem kvantne teorije in elektronske strukture atomov in molekul je bilo mogoče razumeti interakcijske potenciale. Kmalu se je uveljavilo prepričanje, da so vse medmolekularne sile izvirno elektrostatske narave. Uporaba Schroedingerjeve enačbe je konceptualno sicer poenostavila razumevanje prostorske porazdelitve elektronskega oblaka, vendar so rešitve že enostavnih sistemov dokaj kompleksne. Prišlo je do kategorizacije sil na številne navidez različne kategorije, čeprav so v osnovi istega izvora. Termini, kot so ionske in kovinske vezi, van der Waalsove sile, hidrofobne interakcije, vodikove vezi in sile močenja, lahko dodatno delimo na močne in šibke interakcije ter na dolgi in kratek doseg. Takšna delitev zna biti uporabna, ampak se je treba zavedati, da sta lahko dva tipa interakcij, ki sta navidez različna, močno sklopljena.

V zadnjem času so se raziskave razširile na proučevanje tekočih struktur, površin in pojavov, povezanih s tankimi plastmi, kompleksnimi kapljevini, kot so surfaktanti, polimerni samourejeni sistemi, biološke makromolekule in interakcije med biološkimi strukturami. Predmet proučevanja niso samo ravnovesna stanja, pač pa tudi dinamika procesov, ki se jih

lotevamo s sodobnimi teoretskimi orodji, kot so Monte Carlo, molekularna dinamika in ostalimi računalniškimi tehnikami.

Jezik današnjega molekularnega biologa je poln terminov, kot sta molekularno pakiranje in vezavna mesta, ki so vsi v principu kratkega dosega. V znanosti koloidov pa je poudarek predvsem na silah daljšega dosega, ki določajo, ali se lahko dve površini ali delca dovolj približata, da jih lahko obravnavamo z interakcijami kratkega dosega. Tukaj se uporabljajo pojmi električnih sil dvoslojev, van der Waalsovih sil, steričnih polimernih interakcij itd, ki so vse v osnovi dolgega dosega [4].

Danes poznamo vrsto metod, s katerimi lahko raziskujemo biološke sisteme, od konceptualno preprostih, kot je slikanje pod optičnim mikroskopom, do kompleksnejših, kot je opazovanje majhnih območij z mikroskopom na atomsko silo, elektronskim vrstičnim mikroskopom, ali pa z uporabo laserskega vzbujanja posameznih molekularnih vezi z nelinearno metodo SFG (Sum-Frequency Generation), ki je površinsko občutljiva.

Proučevanja amfifilnih gvanozinskih sistemov se lahko lotimo z Langmuir-Blodgett metodo, ki nam omogoča nanašanje monoslojev na različne tipe substratov. Postopek nam omogoča raziskovanje obnašanja biološkega monosloja v Langmuirjevem filmu že na vodni površini preko meritev površinske napetosti v odvisnosti od površine, ki je na voljo določeni količini molekul. Nanesene plasti na trdne substrate pa lahko nato opazujemo in karakteriziramo z mikroskopom na atomsko silo (AFM) in s pomočjo metode elektronske litografije na mikrovezjih merimo transport nabojev v samourejenih strukturah [5]. S kombinacijo različnih polarizacij lahko preko kotne meritve SFG ugotovimo orientacijsko konfiguracijo površinske plasti.

Interakcije

Raziskovanje makromolekularnih struktur pomeni iskanje povezav med strukturo in funkcijo, ki jo imajo molekule v raznih procesih. Med posameznimi atomi in skupinami lahko deluje več tipov interakcij. Interakcije so lahko med seboj neodvisne in se njihov učinek seštevata ali pa imajo medsebojni vpliv, kar velikokrat zahteva vpeljavo novih modelov, tako teoretskih, kot empiričnih.

Termodinamski pogled na principe samourejanja

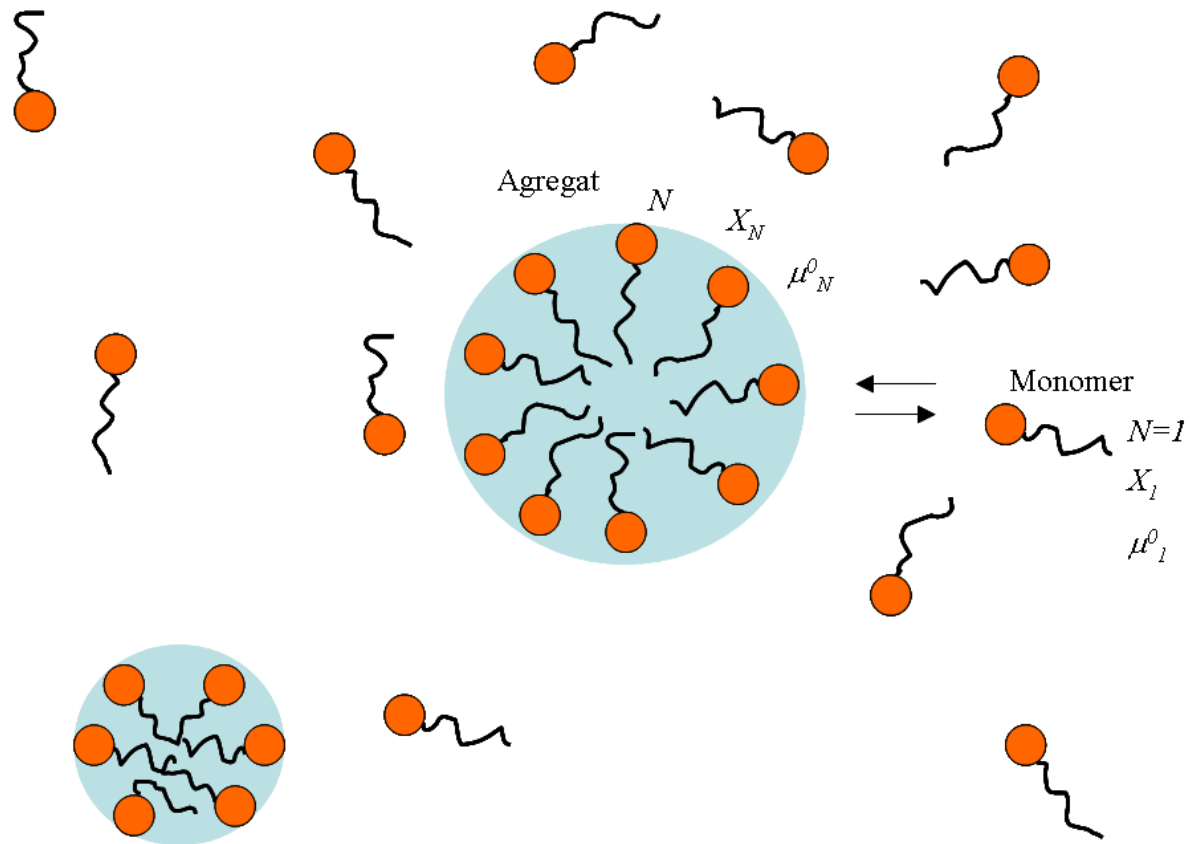
Obravnavali bomo interakcije molekulskih agregatov, kot so miceli, dvosloji, vezikli in biološke membrane, ki so spontani samourejeni skupki iz določenih amfifilnih molekul v vodnih raztopinah.

Sile, ki držijo skupaj amfifilne molekule, niso posledica močnih kovalentnih in ionskih sil, ampak so posledica šibkejših, Van der Waalsovih, hidrofobnih, vodikovih in senčenih elektrostatskih interakcij.

Spremembe koncentracij elektrolitov ali pH-ja vodne suspenzije micelov ali veziklov ne vplivajo samo na interakcije med agregati ampak tudi medmolekularne sile znotraj agregata, kar vpliva na velikost in obliko posamezne strukture. Pomembno je začeti z ugotavljanjem faktorjev, ki določijo, kako in zakaj se določene molekule združujejo v dobro definirane strukture.

Najprej je treba formulirati osnovne enačbe samourejanja v splošni statistični termodinamiki in nato raziskati relevantne medmolekularne interakcije, ki določajo, v katere strukture se bodo različne amfifilne molekule uredile. Izkaže se, da že sama geometrija molekul pogojuje formacijo struktur, iz katere sledijo mnoge fizikalne lastnosti, že brez poglobljanja v podrobnosti posameznih interakcij [4].

Osnovne termodinamske enačbe samourejanja



Slika 1: Združevanje N monomerov v agregat (recimo micel). Povprečen življenjski čas amfifilnih molekul v majhnem veziklu je kratek, običajno med 10^{-5} - 10^{-3} s [4].

Zahtevamo, da so kemijski potenciali vseh enakih molekul v različnih agregatih enaki.

$$\mu = \mu_1^0 + kT \ln X_1 = \mu_2^0 + \frac{1}{2} kT \ln X_2 = \mu_3^0 + \frac{1}{3} kT \ln X_3 = \dots \quad (3)$$

monomerov, dimerov, trimerov... se pravi:

$$\mu = \mu_N = \mu_N^0 + \frac{kT}{N} \ln \left(\frac{X_N}{N} \right) = konst., N = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

kjer je μ_N , povprečen kemijski potencial molekule v agregatu z agregacijskim številom N , μ_N^0 pa je standardni del kemijskega potenciala (povprečna prosta energija na molekulo) in X_N koncentracija (oziroma aktivnost) molekul.

Zapišemo lahko tudi:

$$\text{hitrost združevanja} = k_1 X_1^N \quad (5)$$

$$\text{hitrost razdruževanja} = k_N \left(\frac{X_N}{N} \right) \quad (6)$$

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \exp \left[-N \left(\mu_N^0 - \mu_1^0 \right) / kT \right] \quad (7)$$

kjer je K konstanta ravnovesja, se pravi razmerje med hitrostma reakcij. To lahko zapišemo tudi v bolj uporabni ekvivalentni obliki:

$$X_N = N \left\{ \frac{X_M}{M} \exp \left[M \left(\mu_M^0 - \mu_N^0 \right) / kT \right] \right\}^{N/M} \quad (8)$$

in vstavimo $M=1$,

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\left(\mu_1^0 - \mu_N^0 \right) / kT \right] \right\}^N \quad (9)$$

Kjer je M referenčno stanje agregatov, oziroma monomerov. Popolnoma definiran sistem dobimo, če zapišemo še relacijo za ohranitev celotne koncentracije C :

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N. \quad (10)$$

Pogoji za formacijo agregatov

Agregati se tvorijo le, če obstaja razlika v kohezijski energiji med molekulami v agregatih in v dispergiranem monomernem stanju. Če molekule v agregatih interagirajo preko enakih interakcij z okolico, bo vrednost μ_N^0 ostala konstantna v različnih agregatih in lahko zapišemo:

$$X_N = NX_1^N \quad (11)$$

$$\mu_1^0 = \mu_2^0 = \mu_3^0 = \dots = \mu_N^0 \quad (12)$$

Pogoj za tvorbo večjih stabilnih agregatov je, da je $\mu_N^0 < \mu_1^0$. Običajno μ_N^0 pada z N ali pa ima minimalno vrednost pri nekem končnem N .

Funkcionalna variacija μ_N^0 v odvisnosti od N pogojuje fizikalne lastnosti agregatov kot sta njihova velikost in polidisperzivnost. V termodinamskem ravnovesju lahko v eni fazi soobstaja več različnih populacij, saj je X_N populacijska funkcija, ki ima lahko minimum pri več kot eni vrednosti N .

Variacije μ_N^0 v odvisnosti od N za preproste strukture različnih dimenzij: palice, diski, sfere.

Enodimenzionalni agregati – palice

Obravnavajmo suspenzijo paličastih agregatov iz linearnih verig iz enakih monomerov v raztopini. Interakcijska energija vezi med monomeroma naj bo αkT . Celotna interakcijska prosta energija agregata iz N monomerov je $N\mu_N^0$:

$$N\mu_N^0 = -(N-1)\alpha kT. \quad (13)$$

Se pravi, velja

$$\mu_N^0 = -(1 - 1/N)\alpha kT = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N. \quad (14)$$

Ko se N povečuje, povprečna prosta energija μ_N^0 asimptotsko pada proti μ_∞^0 , ki je energija molekule neskončnega agregata v volumnu raztopine [4].

Dvodimenzionalni agregati – diski, opne

Število molekul na disk N je sorazmerno površini πR^2 , število nevezanih molekul pa je sorazmerno $2\pi R$, se pravi $N^{\frac{1}{2}}$. Torej je prosta energija na molekulo v takšnem agregatu:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

kjer je α karakteristična konstanta interakcij med monomeri in med monomeri in topilom [4].

Tridimenzionalni agregati – sfere

Obravnavajmo sferične agregate majhnih kapljic z radijem R v topilu. N je sorazmeren z volumnom na molekulo $\frac{4}{3}\pi R^3$, število nevezanih površinskih molekul pa je sorazmerno s površino $4\pi R^2$, se pravi $N^{\frac{2}{3}}$. Torej imamo:

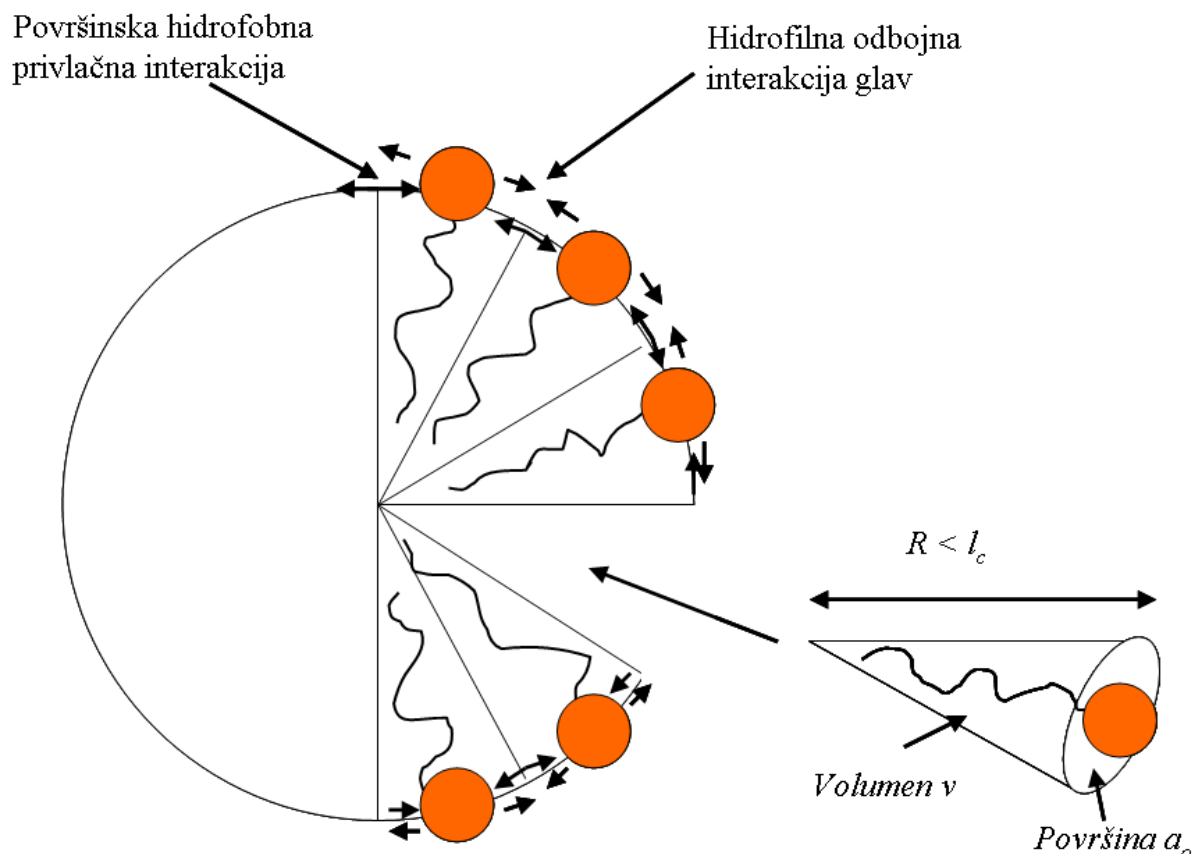
$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N^{\frac{1}{3}}. \quad (16)$$

Agregacija amfifilnih molekul v micela, dvosloje, vezikle in biološke membrane

Amfifilne molekule, kot so surfaktanti, lipidi, kopolimeri in proteini se lahko združujejo v raznolike strukture, ki lahko prehajajo ena v drugo, ko se razmere v raztopini spremenijo (spremembe koncentracije elektrolitov, pH). Poleg poznavanja termodinamike samourejanja je treba za razumevanja teh strukturnih vidikov poznati sile med amfifilnimi molekulami znotraj agregatov in kako na le-te vplivajo razmere v raztopini. Amfifilne strukture so lahko trdne, v večini primerov pa so mehke, oziroma tekoče (fluidne), ker so molekule v neprestanem termalnem gibanju znotraj vsakega agregata; se pravi se zvijajo, obračajo in bingljajo na površini. Velikosti agregatov niso natančno določene ampak obstaja, porazdelitev okoli srednje vrednosti.

Dvo in trofazni sistemi se lahko pojavijo, kjer so monomeri, miceli, vezikli ali liposomi ločeni v različne faze, ki so v ravnovesju med seboj. Ampak takšna fazna separacija lahko zahteva dolg časovni interval, preden doseže ravnovesje, tako da je težko eksperimentalno prepoznati pravo termodinamsko ravnovesno stanje sistema, kaj šele proučevati strukturo in dinamiko posameznih agregatov [4].

Optimalna površina hidrofilne glave



Slika 2: Ogljikovodiki v notranjosti micelov ali dvoslojev so običajno v tekočem stanju. Odbojne sile hidrofilnih glav in privlačne hidrofobne sile na površini določajo optimalno površino glave a_0 , pri kateri je μ_N^0 minimalen. Volumen verige v in dolžina verige l_c postavljata omejitve pri pakiranju znotraj agregata. Se pravi je povprečna molekulska konformacija odvisna od a_0 , μ_N^0 in l_c [4].

Kot v dvodimenzionalni van der Waalsovi enačbi stanja, tudi tu pričakujemo, da bo prvi člen energijske razširitve obratno sorazmeren s površino na hidrofilno glavo a . ($\pi \propto 1/a^2$). Celotna površinska prosta energija na molekulo v agregatu je do prvega reda izražena z:

$$\mu_N^0 = \gamma a + K/a, \quad (17)$$

kjer je K konstanta. Kot začetno poenostavitev privzemimo, da sile delujejo v hidrofočno-hidrofilni vmesni površini. Minimum energije dobimo pri pogoju: $\frac{\partial \mu_N^0}{\partial a} = 0$, se pravi

$$\mu_N^0(\min) = 2\gamma a_0, \quad a_0 = \sqrt{K/\gamma}, \quad (18)$$

a_0 pa je optimalna površina na molekulo, definirana na vodno-ogljikovodikovi mejni površini. Površinsko energijo na molekulo lahko izrazimo na bolj uporaben način:

$$\mu_N^0 = 2\gamma a_0 + \frac{\gamma}{a}(a - a_0)^2 \quad (19)$$

Kjer smo eliminirali neznano konstanto K , tako da lahko μ_N^0 izrazimo kot funkcijo dveh merljivih parametrov: γ in a .

Zgornje enačbe vsebujejo osnovne lastnosti medlipidnih interakcij v micelih, dvoslojih in membranah. Nakazujejo, da ima v prvem približku interakcijska energija minimum pri določeni velikosti površine, ki jo zavzame hidrofilna glava. Odvisnost te energije od površine je parabolična. Enačbe zanemarijo tri prispevke drugega reda: specifične interakcije hidrofilnih glav, kot so ionsko mostenje, specifične interakcije veriga-veriga in vpliv ukrivljenosti površine na μ_N^0 [4].

Geometrija tesnega pakiranja in brezdimenzijski faktor oblike

Za lipide z optimalno površino a_0 , prostornino ogljikovodikov v in kritično dolžino l_c , bo vrednost brezdimenzijskega parametra pakiranja (faktor oblike):

$$v/a_0 l_c \quad (20)$$

določila, ali se bodo tvorili sferni miceli ($v/a_0 l_c < 1/3$), ne-sferni miceli ($1/3 < v/a_0 l_c < 1/2$), vezikli ali dvosloji ($1/2 < v/a_0 l_c < 1$), oziroma invertirane strukture ($v/a_0 l_c > 1$). Vsaka od teh struktur odgovarja agregatu minimalne velikosti, v katerem imajo vsi lipidi minimalno prosto energijo.

Ne-sferni in cilindrični miceli

Večina lipidov, ki tvorijo sferne micle, imajo nabite hidrofilne glave, kar vodi do velikih površin a_0 . Dodatek soli delno senči elektrostatsko odbojnost med hidrofilnimi glavami in posledično zmanjša a_0 . Lipidi, ki imajo manjše hidrofilne glave ($1/3 < v/a_0 l_c < 1/2$), ne morejo tvoriti sfernih micelov, lahko pa cilindrične oziroma paličaste [4].

Dvosloji

Lipidi, ki tvorijo dvosloje, so tisti, ki se ne morejo organizirati v micelne strukture zaradi premajhne površine hidrofilne glave ali pa imajo preveč razvejane ogljikovodikove verige, da bi se lahko združili v tako majhne agregate in imeli optimalno velikost površine. Za lipide, ki tvorijo dvosloje, je vrednost parametra blizu 1, se pravi, mora za enako hidrofilno glavo in dolžino verige biti njihov volumen ogljikovodika 2-kraten tistemu, ki bi ga tvorili lipidi v micelu. Zato bodo lipidi z dvema verigama po vsej verjetnosti tvorili dvosloje.

Podvojevanje verig vpliva na statične in dinamične lastnosti agregatov. Poveča hidrofobnost lipidov, kar posledično zmanjša kritično koncentracijo micelov iz 10^{-2} - 10^{-5} M na 10^{-6} - 10^{-10} M. Poveča tudi življenjski čas molekul znotraj agregatov. Samourejene strukture so običajno zelo dinamične, saj se neprestano gibljejo znotraj agregatov kot tudi izmenjujejo z monomeri v volumnu raztopine.

Aktivacijska energija, kje potrebna, da molekula zapusti dvosloj, je ΔE . Molekule preskakujejo s časom τ_0 med trki. Verjetnost, da molekula zapusti dvosloj, ko se zaleti ob mejno ploskev, je: $e^{-\Delta E/kT}$, torej je življenjski čas molekul: $\tau_0 / e^{-\Delta E/kT}$. ΔE je v osnovi enaka kot razlika: $(\mu_1^0 - \mu_N^0)$, torej je čas ko je molekula znotraj agregata:

$$\tau_R = \tau_0 / e^{-\Delta E/kT} = \tau_0 / e^{-(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT}. \quad (21)$$

Za micele in dvosloje torej velja:

$$\tau_R(\text{micel}) \approx 10^{-4} s \quad (22)$$

$$\tau_R(\text{dvosloj}) \approx 10^4 s \quad (23)$$

Napovedi se lepo skladajo z eksperimentalnimi vrednostmi [4].

Elastične energije dvoslojev

Ko dvosloj raztegnemo iz ravnovesnega stanja, se elastično razpne. Za tekoče dvosloje lahko konstanto površinske razteznosti k_a ocenimo iz definicije elastične energije:

$$\frac{1}{2} k_a (a - a_0)^2 / a, \quad (24)$$

kar je

$$k_a \approx 2\gamma \text{ za monosloj} \quad (25)$$

$$k_a \approx 4\gamma \text{ za dvosloj.} \quad (26)$$

Če privzamemo, da je $\gamma = 20$ - 50 mN/m, pričakujemo, da je $k_a \approx 4\gamma = 80$ - 200 mN/m za dvosloj. Ta ocena se dobro sklada z merjenimi vrednostmi za tekoč lipidni dvosloj in proste biološke celične membrane, ki je v območju med $100 - 230$ mJ/m² [4].

Dejavniki, ki vplivajo na prehode med strukturami

(i) Dejavniki vpliva na hidrofilno glavo.

Lipidi z majhnimi hidrofilnimi glavami (velik v/a_0l_c), gradijo velike vezikle, manj ukrivljenje dvosloje ali obrnjene micelne faze. Na anionske hidrofilne glave lahko to dosežemo s povečanjem koncentracij soli, posebej Ca^{2+} ali zniževanjem pH . Poleg tega to vpliva na ravnanje (zgoščevanje) verig.

(ii) Dejavniki vpliva na pakiranje verig

Razvejanje verig, posebej ob prisotnosti cis dvojnih vezi, zmanjšuje l_c in s tem posledično faktor v/a_0l_c . Podobno stanje je posledica povečanja volumna verig v , ko prodrejo organske molekule, kot so alkani z majhno molekulsko maso, v območja z verigami.

(iii) Dejavniki temperature T

Spreminjanje temperature lahko spremeni tako a_0 in l_c , kar naredi te prispevke bolj posredne in težje razumljive.

(iv) Mešanice lipidov

Kadar je agregat sestavljen iz mešanice lipidov, lahko obravnavamo lastnosti agregata v prvem približku v odvisnosti od parametra pakiranja med posameznimi komponentami, dokler se različne molekule mešajo idealno in fazno ne separirajo [4].

Elastičnost ukrivljenosti dvoslojev in membran

(i) Odbojnost hidrofilnih glav

Privlačne in odbojne sile na mejnih površinah, ki določajo a_0 in μ_N^0 po privzetju delujejo v isti ravnini na površini med vodo in ogljikovodiki, na kateri smo definirali površino na molekulo. To velja za privlačne sile na mejnih ploskvah, ne pa tudi za odbojne sile hidrofilnih glav, ki so po vsej verjetnosti centrirane na določeni končni višini D nad mejno ploskvijo.

(ii) Odboj verig

Privzeli smo, da so ogljikovodikove verige popolnoma tekoče in ne nasprotujejo zvijanju, dokler niso prisiljene v razteg nad l_c . Torej smo privzeli, da μ_N^0 ni odvisen od ukrivljenost verig. Izkaže se, da ukrivljenost verig igra veliko večjo vlogo v dvoslojih kot v micelih.

Dejavnika vpliva odboja hidrofilnih glav in ukrivljenosti verig se manifestira v dodatni odvisnosti μ_N^0 od ukrivljenosti. Za dvosloje ima obliko:

$$\Delta E = -2\gamma t D / R^2 = \frac{1}{2} k_b / R^2 \text{ na enoto površine,} \quad (27)$$

ker je t debelina dvosloja in D razdalja med vodo in mejno ploskvijo ogljikovodikov. k_b predstavlja elastično konstanto elastične dvodimenzionalne mreže.

Od delovanja odbojnih in privlačnih sil je odvisen predznak k_b , ki je lahko negativen ali pozitiven.

(i) v primeru, ko dominira odbojna sila hidrofilnih glav D , je pozitivna, se pravi je k_b negativna. Se pravi, odbojnost hidrofilnih glav pospešuje ukrivljanje.

(ii) ko pa prevlada odbojnost verig, je D negativna in k_b posledično pozitivna.

Pozitivna konstanta ukrivljanja ($k_b > 0$)

Interakcijska energija na vezikel z velikim radijem R ($R > R_c$) in agregacijskim številom N postane:

$$N\mu_N^0 = N\mu_\infty^0 + \left(\frac{1}{2} k_b / R^2 \right) 4\pi R^2 = N\mu_\infty^0 + 2\pi k_b, \quad (28)$$

se pravi

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + 2\pi k_b / N_s. \quad (29)$$

Langmuir Blodgett

Izdelava tankih slojev, katerih debelina ustreza dimenziji ene molekule, je že od nekdaj predstavljala tako tehnološki kot znanstveni izziv. Rešitev problema se skriva v pojavu, ki so ga poznali že Babilonci v osemnajstem stoletju pred našim štetjem in sicer gre za pojav plavajočih amfifilnih molekul na vodni subfazi. Zanimanje za problematiko z znanstvenega stališča je leta 1774 prvi dokumentirano pokazal Benjamin Franklin pri opazovanju razlitja olja volumna čajne žličke po ribniku.

Nadaljnja opažanja so plod eksperimentov Agnes Pockels, ki je eksperimentirala s preprostim kuhinjskim koritom. Raziskala je pomembnosti čistoče in razvila mnogo tehnik, ki danes veljajo za standarde. Njene ideje in pisma Lordu Rayleighu so objavili v reviji Nature leta 1891.

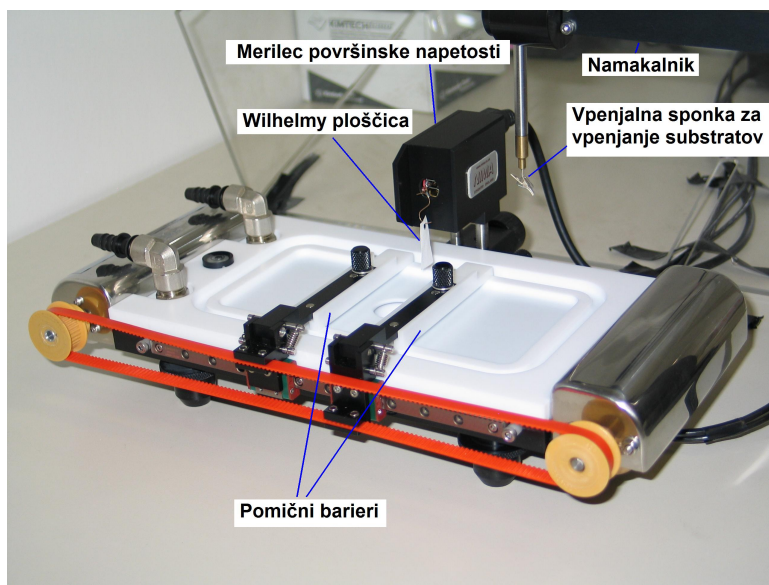
Bistven korak naprej je naredil Irving Langmuir, ki je na podlagi idej Pockelsove in ostalih objavil teorijo, ki je opisovala površinske pojave. Objavil jo je v delu z naslovom Sestava in fundamentalne lastnosti trdnin in tekočin leta 1917. Langmuir je raziskoval zvezo med površinsko napetostjo in velikostjo površine pri molekulah na vodnih površinah.

Katherine Blodgett, ki je sodelovala z Langmuirjem pri raziskavah lastnosti enoslojnih plasti, je razvila tehniko prenosa filmov na trdni substrat in izdelavo večslojnih filmov. Rezultate je objavila skupaj z Langmuirjem v letih 1934-1939. Prva uporaba Langmuir-Blodgett filmov (LB filmov) je bila izdelava antirefleksnih nanosov [3].

Danes se Langmuir-Blodgett filmi uporabljajo v elektroniki, optiki, molekularni elektroniki in biotehnologiji.

Langmuir-Blodgett korito

LB korito je iz politetrafluoroetilen (PTFE), ki je zelo hidrofozna in inertna snov. Iz istega materiala so bariere, s katerimi uravnavamo površino, ki je na voljo molekulam na vodni subfazi.



Slika 3: LB korito iz teflona z dvema posamičnima barierama, ki ju poganja elektromotor, merilec površinske napetosti z Wilhelmy ploščico in namakalnikom. Ima tudi vodno tehtnico. Elektromotor, merilec površinske napetosti in namakalnik so krmiljeni preko računalnika. Površina teflona je okoli 90 cm².

V najpreprostejših modelih so korita del sistema barier za enomolekularne plasti. Barirere premikamo preko prenosnega sistema z električnim motorjem. Ni treba, da so korita globoka, nekaj milimetrov zadostuje, le del, kjer pomakamo substrat, mora imeti poglobljeno dno. Oblika korit je v splošnem pravokotna, obstajajo pa tudi krožna [5]. Poleg korita z barierami, ki jih poganja elektromotor, je tudi merilec površinske napetosti z Wilhelmy ploščico in namakalnik. Vse je krmiljeno preko računalniškega vmesnika, ki usklajuje delovanje posameznih komponent.

Površinska napetost

Na molekule v raztopini delujejo privlačne sile molekul topila. V notranjosti raztopine se te sile izpovprečijo. Na površini, oziroma na vmesni ploskvi, pa imamo mrežni efekt, ki vleče molekule s površine v notranjost raztopine. Rezultanta sil molekul sosednjega medija, bodisi zraka ali katerega drugega plina, je namreč manjša od tiste v vodi ali drugi tekočini. Ta pojav se makroskopsko odraža kot povečanje površinske napetosti kapljev [3].

Površinsko napetost definiramo kot delo, ki je potrebno, da izotermno razširimo območje površine za 1 m². Težnja površinsko aktivnih molekul je, da se zadržujejo na vmesnih ploskvah, ki povečujejo površino in zato znižujejo površinsko napetost. Zmanjšanje površinske napetosti imenujemo površinski tlak π . Zaradi tega obnašanja lahko nadzorujemo površinski tlak π kot funkcijo površine, na kateri je molekula, če poznamo število molekul na površini.

Mikroskopski model stika dveh faz vsebuje dinamično premikanje molekul, ki med fazami prehajajo. V ravnovesju v stiku toliko molekul difundira iz volumna tekočine na površino, kot jih preide iz površine v volumen. Molekula na površini je obdana z manj molekulami, kot tista znotraj volumna. Zato bo več molekul difundiralo na površino in s tem povečalo povprečno razdaljo med atomi ter posledično spremenilo medmolekulske sile med molekulami na površju. Aktivacijska energija za pobeg molekul na površini v volumen tekočine se bo povečevala, dokler ne bo dosegla energije za pobeg molekul iz volumna na površje. Površinsko napetost γ lahko povežemo s termodinamskim ravnovesjem kot

površinsko silo, ki deluje na molekule površine v ravnovesju, in sicer z odvodom po površini A :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i}, \quad (30)$$

kjer je F prosta energija, G prosta entalpija, T temperatura, V volumen, P atmosferski tlak in n_i množina [5].

Karakteristike enoslojnih plasti na vodni površini opazujemo tako, da merimo spremembe površinske napetosti pri stiskanju enoslojne plasti. Tlak merimo s pomočjo papirnatih ploščic, pritrjenih na vzmetno tehtnico. Graf površinskega tlaka π v odvisnosti od površine A , ki jo zavzema ena molekula površinskega sloja, imenujemo izoterma $\pi(A)$, ker površino stiskamo pri konstantni temperaturi. Oblika izoterme je karakteristična za molekule, ki sestavljajo film in predstavlja dvodimenzionalni »prstni« odtis filma.

Merjenje površinske napetosti

Ko enoplastno snov na vodni površini stisnemo, se trenutna površinska napetost γ_{inst} na površini zmanjša. To zmanjšanje imenujemo površinski tlak π . Količini γ in π imata enake enote (mN/m) in velikostne rede, vendar se π poveča, ko se γ zmanjša:

$$\gamma + \pi = kons. \quad (31)$$

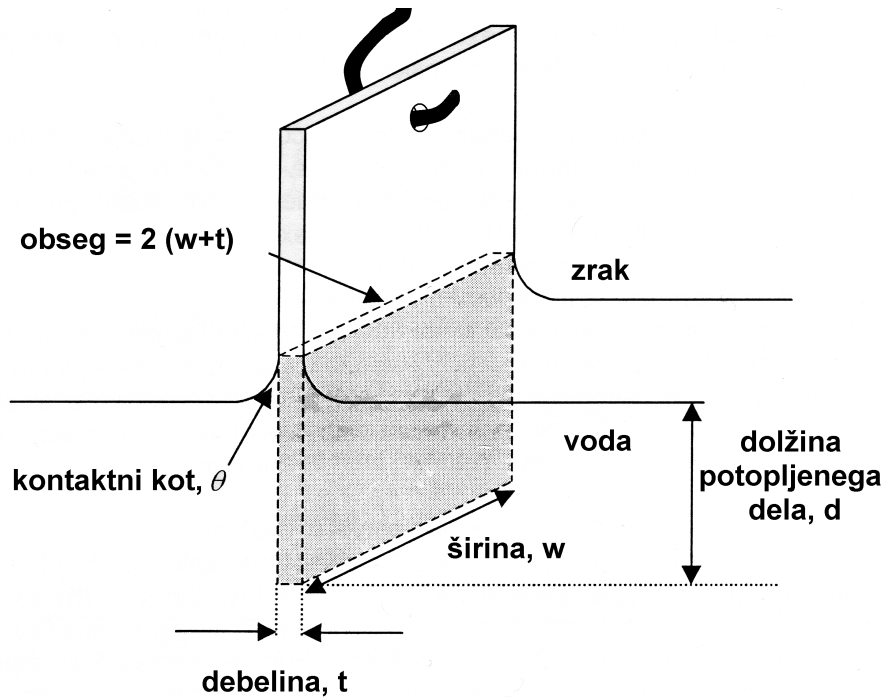
Konstanta je absolutna γ tekočine (za vodo 72.8 mN/m, pri 298K, 1.013 bara).

Površinsko napetost merimo tako, da pomočimo objekt (običajno ploščico, lahko pa tudi valj ali obroč) v stik zrak/voda in merimo silo, ki deluje na ta objekt. To silo merimo z vzmetno tehtnico, na katero obesimo papirnato Wilhelmy ploščico. Tehtnica meri rezultanto sil, ki delujejo na ploščico. Recimo, da ima ploščica dimenzije: višino l , širino w , debelino t in gostoto ρ_p in je potopljena v vodo do globine d . Rezultanta sil F je sestavljena iz sile teže F_g , vzgona F_v in sile zaradi površinske napetosti $F_{pov.nap.}$:

$$F = F_g + F_{vzg} + F_{pov.nap.}, \quad (32)$$

$$F = \rho_p(lwt)g - \rho_L(dwt)g + 2(w+t)\gamma\cos(\theta). \quad (33)$$

Z ρ_p označimo gostoto ploščice, ρ_L je gostota tekočine, γ površinska napetost tekočine, θ kontaktni kot med tekočino in ploščico, ter g težni pospešek.



Slika 4: Obešena Wilhelmy ploščica širine w in debeline t . Prikaz stika med zrakom in vodo. Potemnjeni del ploščice je potopljen v vodo do globine d . θ je kot med ploščico in mejo voda-zrak znotraj tekočine [3].

Wilhelmy ploščico potopimo v raztopino, na kateri še ni surfaktantov. Ploščica se omoči in zaradi poroznosti papirja napoji z raztopino. Renormaliziramo ničlo tehtnice in s tem iz enačbe eliminiramo sili teže in vzgona. Prispevek, ki ga odčitamo iz vzmetne tehtnice, je sedaj povezan samo s spremembo površinske napetosti.

$$F = 2(w + t)\gamma \cos(\theta). \quad (34)$$

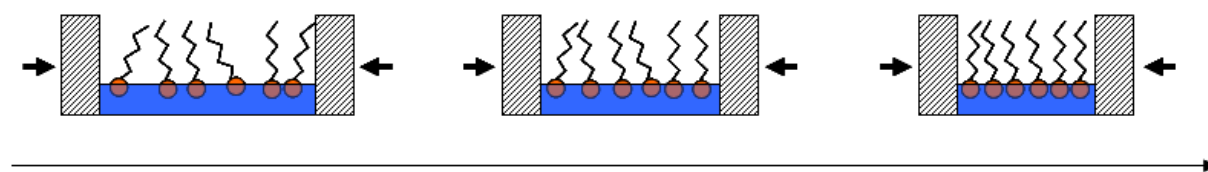
Z uporabo papirnih ploščic, ki se napojijo s tekočino, dosežemo, da je kontaktni kot med ploščico in tekočino enak 0. Obsegu $2(w+t)$ ustreza meji med omočenim in neomočenim delom ploščice. Površinska napetost je:

$$\gamma = \frac{F}{\text{obseg}}. \quad (35)$$

kjer je površinska napetost v mN/m, sila v mN in obseg $2(w + t)$ v metrih [3].

Faze monosloja

Monosloj med stiskanjem prehaja iz ene faze v drugo. Faze so skoraj analogne tistim v tridimenzionalnem plinu, tekočini in trdni snovi. Fazne spremembe se dajo opazovati in nadzorovati preko merjenja površinskega tlaka kot funkcije površine, ki je na voljo površinskim molekulam. To je dvodimenzionalni ekvivalent izoterma, ki predstavlja tlak v odvisnosti od volumna za *plin/tekočino/trdno* snov.

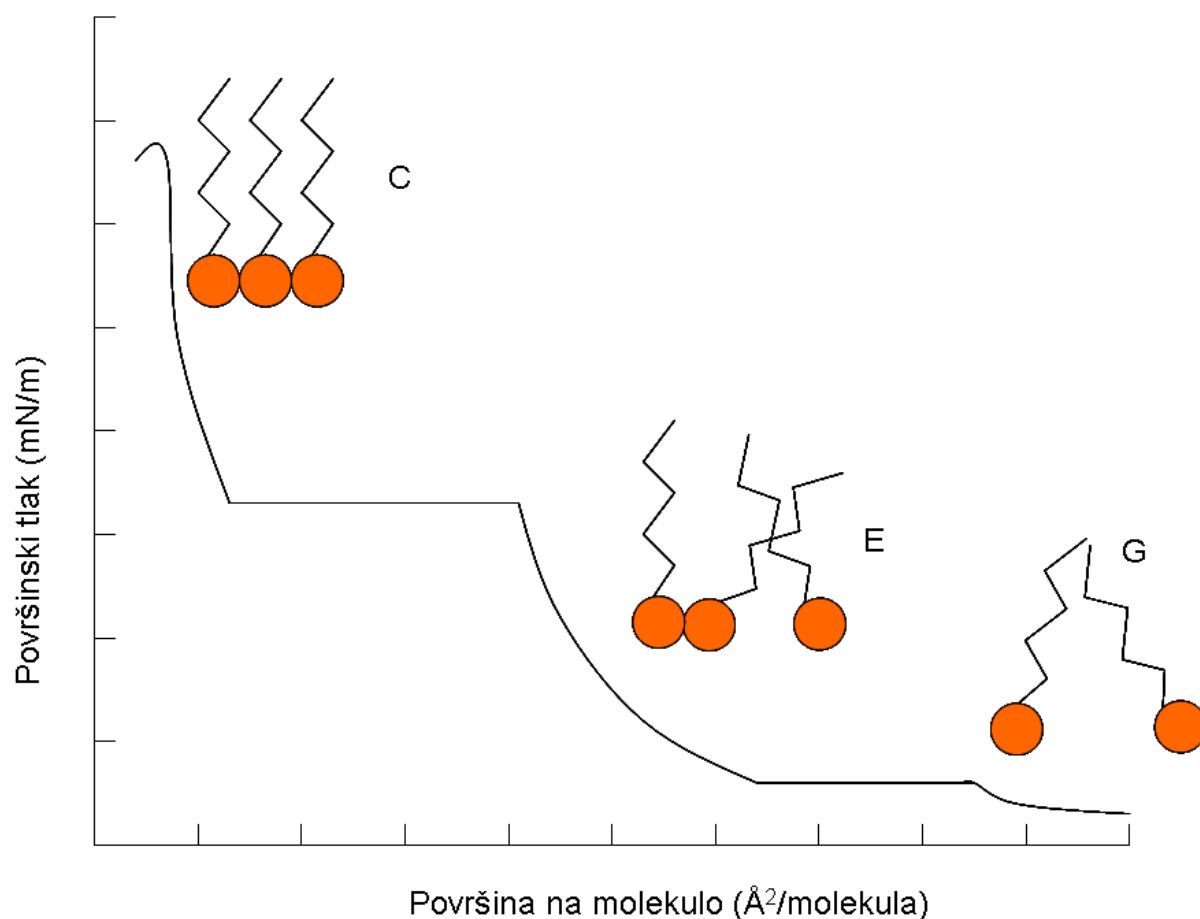


Slika 5: Stiskanje filma površinskih molekul (od leve proti desni) s pomočjo pomičnih barier. Z omejevanjem površine lahko reguliramo ureditev molekul in jih prisilimo v medsebojne interakcije.

V grafičnem prikazu izoterme običajno delimo površino tankega filma s številom molekul, da dobimo površino na molekulo:

$$a = \frac{AM}{CN_A V} = \frac{A}{cN_A V}, \quad (36)$$

kjer je M molekulska masa molekul monosloja, C koncentracija raztopine z amfifilnimi molekulami, c je specifična molska koncentracija raztopine in V njen volumen.



Slika 6: Izoterma površinskega tlak v odvisnosti od površine na molekulo za amfifilne molekule z dolgimi verigami [5].

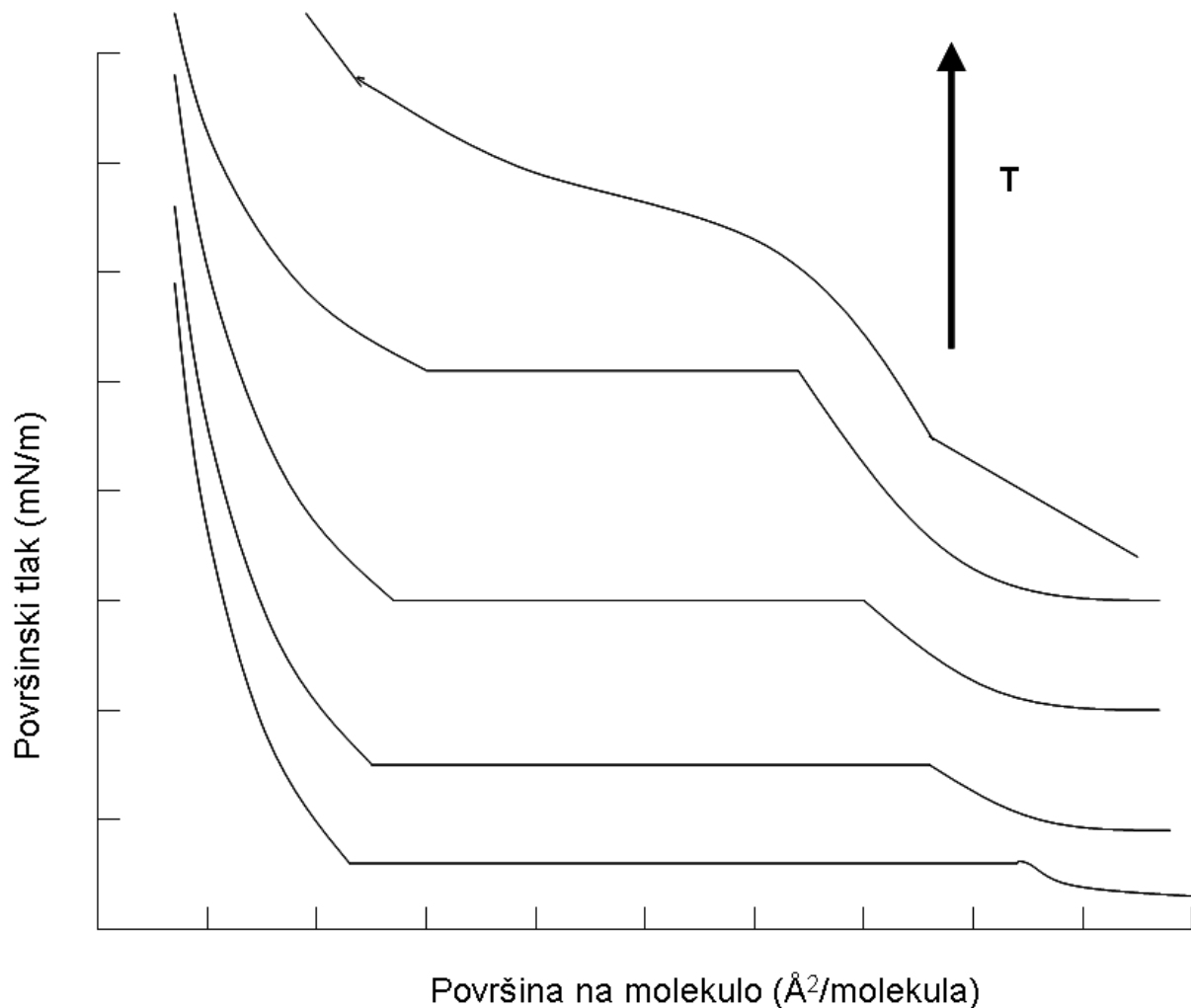
V plinastem stanju so molekule daleč narazen na vodni površini, kar pomeni, da so sile med njimi komaj opazne. Z zmanjševanjem razpoložljive površine nastopijo interakcije med verigami iz ogljikovodikov. Tekoče stanje imenujemo tudi ekspanzirana monoslojna faza (E).

Verige iz ogljikovodikov so v tej fazi bolj v naključni kot v urejeni orientaciji, polarni deli pa v kontaktu s subfazo. Ko se površina, ki je na voljo molekulam, postopno manjša, se pojavi kondenzirana faza (C). Teh faz se lahko pri stiskanju zvrsti veliko, vsako pa lahko spremlja območje s konstantnim površinskim tlakom, kot je bilo opaženo tudi pri plinih, ki kondenzirajo v tekočino in tekočina, ki prehaja v trdno stanje. Vsako takšno območje lahko povežemo s spreminjanjem entalpije monosloja. V kondenziranem stanju monosloja so molekule pakirane tesno in urejene z repi obrnjenimi stran od vodne površine. Površina na molekulo v takšnem stanju bo podobna preseku ogljikovodikove verige $\approx 0.19\text{nm}^2 / \text{molekulo}$ [5].

Plinasta faza monosloja lahko ponazorimo z modelom dvodimenzionalne variante običajne kinetične teorije. Molekule v filmu se, po privzetku, premikajo s povprečno translacijsko energijo $kT/2$ na prostostno stopnjo. To vodi do enačbe stanja za popoln enoslojen plin:

$$\pi a = kT. \quad (37)$$

Lastnosti in obnašanja ekspanziranih in kondenziranih faz, kot posledice stiskanja plinastega monosloja, je najlažje obravnavati v okviru primerov za razne materiale.



Slika 7: Teoretično dobljene izoterme površinskega tlaka v odvisnosti od površine na molekulo za molekule z dolgimi lipofilnimi verigami za različne temperature [5].

Spremembe med ekspandirano in kondenzirano fazo v preprostih spojinah z dolgimi lipofilnimi verigami so pogojene z dolžino verig in temperaturnimi spremembami. Višanje temperature poveča površinski tlak za fazni prehod. Zmanjšanje dolžine verige iz ogljikovodikov vodi do podobnega pojava. Treba je obravnavati sile med molekulami v plavajočem monosloju. Zmanjšanje dolžine verig vodi do zmanjšanja van der Waalsovih sil med molekulami, kar se posledično izraža v zmanjšani koheziji znotraj filma (kar ima za posledico zmanjšanje talilne točke materiala). Nasprotno pa zmanjšanje temperature vodi do nižjega termalnega gibanja, kar zgoščuje film. Skrajšanje dolžine ogljikovodikove verige za eno metilno skupino je v grobem enako temperaturnemu dvigu za 5-10 K. Nadaljnja nižanja temperature (ali daljšanje verig), bi se naj odražala v izginevanju ekspandirane in kondenzirane faze, tako da se plinast monosloj kondenzira direktno v trdninski monosloj.

Bilo je več poskusov razvoja teoretskih modelov za prehode med dvodimenzionalnimi fazami, recimo med ekspandiranim in kondenziranim stanjem monosloja. Če predpostavimo, da so van der Waalove sile med ogljikovodikovimi verigami odgovorne za fazne prehode pri kislinah z dolgimi verigami, potem lahko zapišemo notranjo energijo molekul:

$$U = E_{\text{int}} + E_{\text{dis}} + \pi a, \quad (38)$$

kjer je E_{int} notranja energija posamezne verige v dani konformaciji in E_{dis} van der Waalova interakcijska energija verig s sosedji, imenovana tudi Londonova disperzijska sila. Na tej podlagi lahko generiramo serijo teoretičnih izoterm površinskega tlaka v odvisnosti od površine. Krivulje kažejo kvalitativno podobnost z eksperimentalnimi podatki [5].

Kondenzirana faza nastane v direktni tranziciji iz plinaste faze, ko se dolžina ogljikovodikovih verig povečuje. Površina na molekulo kondenziranih faz monoslojev se približuje preseku molekule. Zato lahko sklepamo, da so različna stanja monoslojev povezana z različnimi interakcijami, se pravi z različnimi ureditvami polarnih skupin in ogljikovodikovih verig. Obstajajo faze (L) z nizkim površinskim tlakom, ki so precej stisljive. V teh fazah so dolge osi molekul nagnjene glede na normalo na ravnino vmesne ploskve med filmom in zrakom. Dolge osi so lahko nagnjene proti najbližjim sosedom ali k drugim najbližjim sosedom.

Ko dosežemo površinski tlak okoli 25 mN/m, postane plavajoč monosloj nestisljiv in tako se pojavi S faza. Če stiskamo še naprej se pojavi (CS) faza, ki se ob večanju površinskega tlak slej ko prej prelomi. Poleg prehodov med kondenziranimi fazami so običajno kratka območja s konstantnim tlakom, ki jih lahko povežemo z entalpijo prehodov prvega reda. V fazah z višjim površinskim tlakom so osi verig pravokotne na mejno ploskev med filmom in zrakom [5].

Stisljivost monosloja

Pomembna lastnost faze monosloja je njegova stisljivost C . Po analogiji s stisljivostjo 3D materiala je stisljivost definirana kot:

$$C = - \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial \pi} \right)_{T, p, n_i}, \quad (39)$$

kjer je n število molov materiala površinskega filma. C lahko ocenimo direktno iz naklona izoterme površinskega tlaka v odvisnosti od površine. Stisljivost faz (L) z nizkim

površinskim tlakom je za red velikosti večja od bolj kondenziranih faz (S) in (CS). Za (L) in (CS) faze se vrednosti stisljivosti gibljejo med $8 \times 10^{-3} \text{ m/mN}$ in $3 \times 10^{-4} \text{ m/mN}$ [5].

Ionizirani monosloji

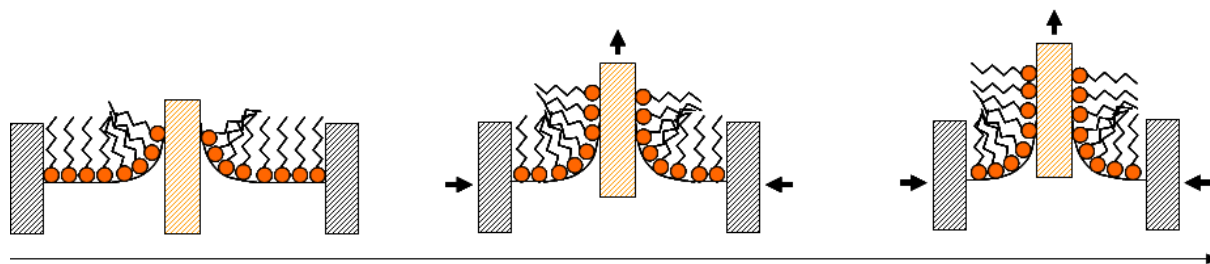
Do zdaj smo obravnavali monosloje nevtrálnih molekul. To velja za maščobne kisline z dolgimi verigami z vrednostjo pH do 4. Če pa naredimo subfazo alkalno, bo prišlo do ionizacije polarnih hidrofilnih glav, kar bo imelo za posledico tvorbo vodikovih ionov v subfazi in karboksilnih znotraj filma. Naboj ioniziranega monosloja bodo nevtralizirali protioni v subfazi, ki so že tam, ali pa smo jih mi dodali. Razdalja, na kateri se vrši nevtralizacija in senčenje, je povezana koncentracijo ionov. Tako nastali električni potencial bo vplival na potencial površine. Spremembo potenciala lahko napišemo v prvem redu približka:

$$\Delta V = n\mu + \psi_0, \quad (40)$$

kjer je ψ_0 maksimalna razlika potenciala med površino in volumnom subfaze.

Nanašanje filmov

Tehnika Langmuir-Blodgett (LB) je metoda nanašanja Langmuirjevega filma na navpično premikajoči se trdni substrat, ki se giblje skozi mejno ploskev med monoslojem na vodi in zrakom. Najprej je treba zagotoviti stabilnost organskega filma tako, da držimo konstantno temperaturo in konstanten površinski tlak. Za maščobne kisline so takšni pogoji za kondenzirano stanje pri površinskem tlaku med $20\text{--}40 \text{ mN/m}$ in temperaturi med $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Depozicijo lahko delamo tudi pri ostalih stanjih monosloja. Organizacija molekul in posledično tudi LB film bo odvisen od teh parametrov pri nanosu.



Slika 8: Nanašanje površinskega filma na trdni substrat (od leve proti desni). Med dviganjem substrate se molekule nanašajo na hidrofilno površino, za strnjenost filma preko merjenja površinske napetosti skrbita barieri, ki s približevanjem ohranjata ureditev molekul.

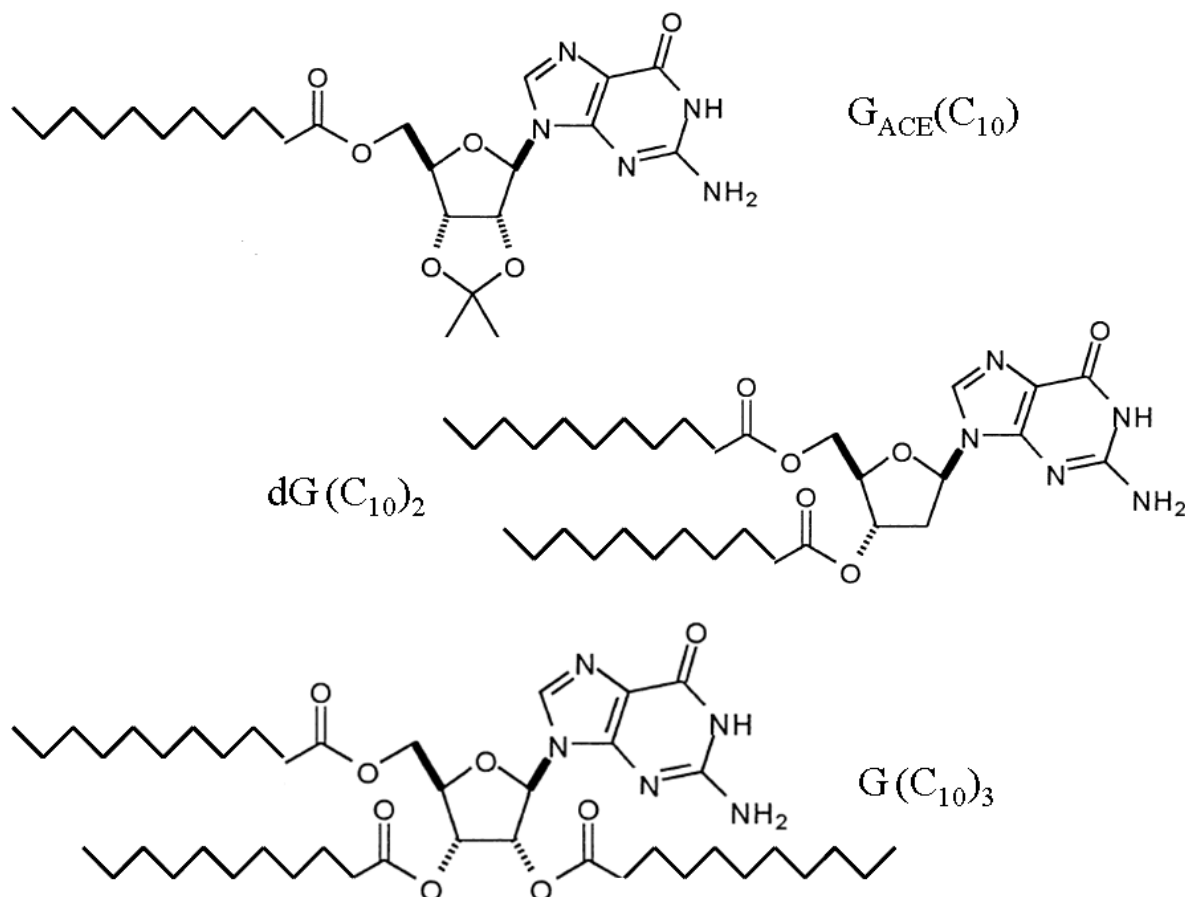
Hitrost nanašanja

Ko substrat spuščam v subfazo, so hitrosti spuščanja lahko razmeroma velike in ne vplivajo toliko na prenos monosloja. Pri dviganju substrata skozi plavajoč monosloj je pomembno, da se substrat premika počasneje, kot voda odteka z njega. Odtekanje je posledica adhezije med monoslojem, ki se prenaša in materialom na substratu, ki je na stični črti in vleče vodni film ven. Hitrost grajenja filma je omejena s hitrostjo, s katero dvigajoči film izgublja vodo. Bistveno je, da je nanos prve plasti dovolj počasen (med $10 \mu\text{m/s}$ do nekaj mm/s). Pri kasnejših nanosih so mogoče hitrost tudi do nekaj cm/s . Za izboljšanje depozicije plasti je po

vsakem koraku, ko substrat izvlečemo iz plavajočega monosloja, potrebno počakati, da se le-ta dobro posuši, preden ponovimo cikel.

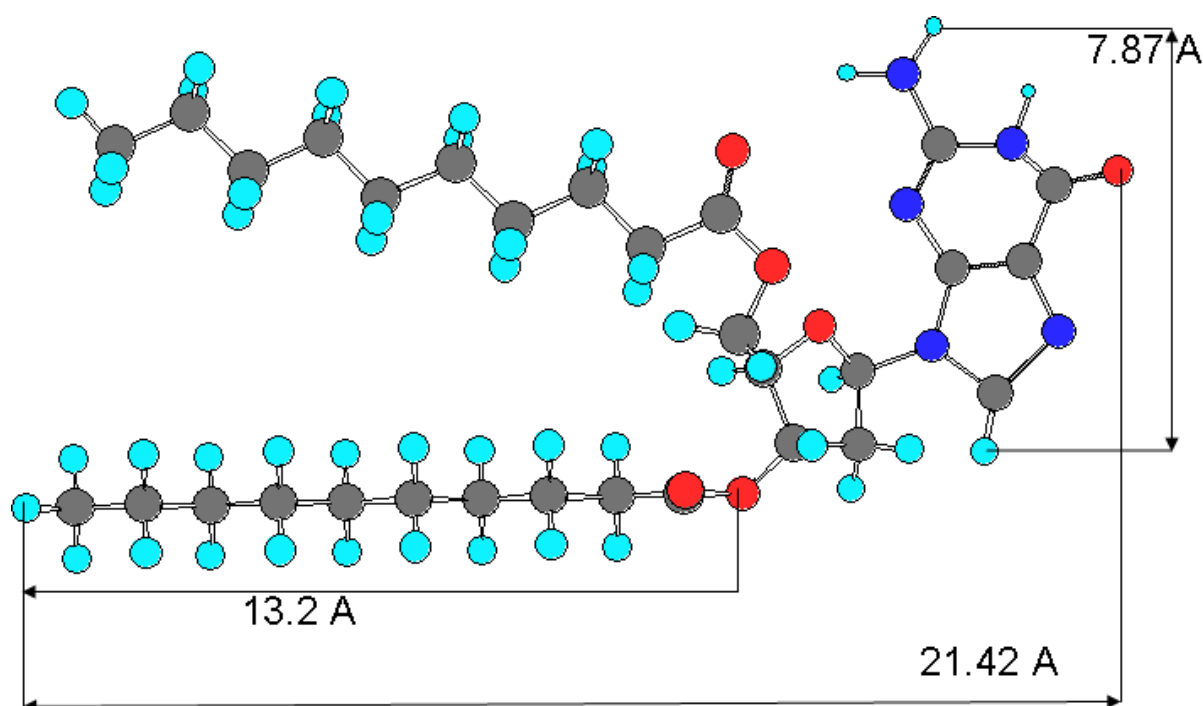
Gvanzinski derivati

Zanimajo nas derivati gvanozina, ki imajo lastnosti amfifilnih molekul zaradi dodanih lipofilnih verig. Gvanzin sestavlja nukleobaza gvanin, ki je vezana na sladkor – ribozo. Na sladkorju so na voljo 3 vezavna mesta, kamor se da kemijsko vezati različne dolžine lipofilnih verig. V obravnavo smo vzeli tri takšne derivati in sicer z eno $G_{ACE}(C_{10})$, dvema $dG(C_{10})_2$ in tremi $G(C_{10})_3$ lipofilnimi verigami.



Slika 9: Gvanzinski derivati z eno $G_{ACE}(C_{10})$, dvema $dG(C_{10})_2$ in tremi $G(C_{10})_3$ lipofilnimi verigami.

Modeliranje



Slika 10: Model $dG(C_{10})_2$, iz katerega lahko poskušamo oceniti brezdimenzijski faktor pakiranja (faktor oblike) v/a_0l_c [6].

Iz modela lahko ocenimo volumen posamezne lipofilne verige v na 250 Å^3 , l_c na 13.2 Å in a_0 na 62 Å^2 .

Tabela 1: Iz zgornje ocene dimenzij iz modeliranja dobimo sledeče faktorje oblike v/a_0l_c :

derivat	v/a_0l_c	predvidena oblika
$G_{ACE}(C_{10})$	0,3	sferni miceli, paličasti, cilindrični
$dG(C_{10})_2$	0,6	vezikli ali dvosloji
$G(C_{10})_3$	0,9	vezikli ali dvosloji, invertirane strukture

Ocene faktorja oblike so zelo grobe, saj nismo upoštevali prostorske porazdelitve lipofilnih verig, kar lahko poveča volumen lipofilnih verig v . Po drugi strani pa smo ocenili optimalno površino hidrofilne glave kar na kvadrat vzdolžne dimenzije gvanozina, kar je tudi grob privzetek. Tako je treba jemati zgoraj naveden ocene z rezervo, saj lahko faktor oblike niha tudi do 30%. Natančnejša sklepanja lahko naredimo šele iz poteka izoterm in slik z atomskim mikroskopom, pa še to velja samo za ureditev struktur na površini, ne pa nujno tudi v raztopini.

Raztopine

Posamezni derivat smo najprej raztopili v kloroformu in tako pripravili 2×10^{-4} M raztopino. Pred vsakim nanašanjem smo raztopino mešali na vrtnastem mešalniku vsaj 5 minut, da smo imeli homogeno raztopino. Vodna subfaza je bila čista deionizirana voda s čistilno napravo Millipore, ki vodo deionizira in sterilizira z UV svetlobo. Kot pogoj za deioniziranost je bilo merjenje (med deionizacijo) specifične upornosti vode, ki je znašala $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

Nanašanje raztopine na vodno subfazo

Vsi poskusi so potekali pri konstantni temperaturi okoli 23°C . 2×10^{-4} M raztopino smo z mikrobrizgalko v dozah po $10 \mu\text{l}$ nanašali na vodno subfazo. Doza je vsebovala približno 3 kapljice raztopine, ki smo jih nanесли na 3 med seboj enakomerno oddaljena mesta na vodni subfazi. Izbrane doze, ki smo jih obravnavali, so bile $40 \mu\text{l}$, $60 \mu\text{l}$, $80 \mu\text{l}$, $100 \mu\text{l}$, $120 \mu\text{l}$ in $140 \mu\text{l}$. Po nanosu raztopine na vodno površino smo počakali od 5 do 60 minut, da je topilo – kloroform popolnoma izhlapel. Po tem je sledilo stiskanje in snemanje izoterm pri hitrosti premikanja barier $3 \text{ cm}^2/\text{min}$, gledano na spremembo površine, oziroma okoli $4 \text{ mm}/\text{min}$, če gledamo premik barier.

Substrat

Za substrat za nanašanje smo izbrali sljudo in kvarčno steklo. Oba substrata sta hidrofilna, vendar smo ju za boljši nanos predhodno dodatno pripravili. Sljuda je plastovita, tako da smo odlomili zgornjo plast in dobili čisto nekontaminirano in nenaprašeno površino. Kvarčno steklo smo sčistili in funkcionalizirali s piranha raztopino, ki je sestavljena iz mešanice $1/4 \text{ H}_2\text{O}_2$ in $3/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Ta zelo reaktivna mešanica očisti s površine vse organske snovi. Takšna površina je izredno hidrofilna. Na koncu smo površino sprali z deionizirano vodo.

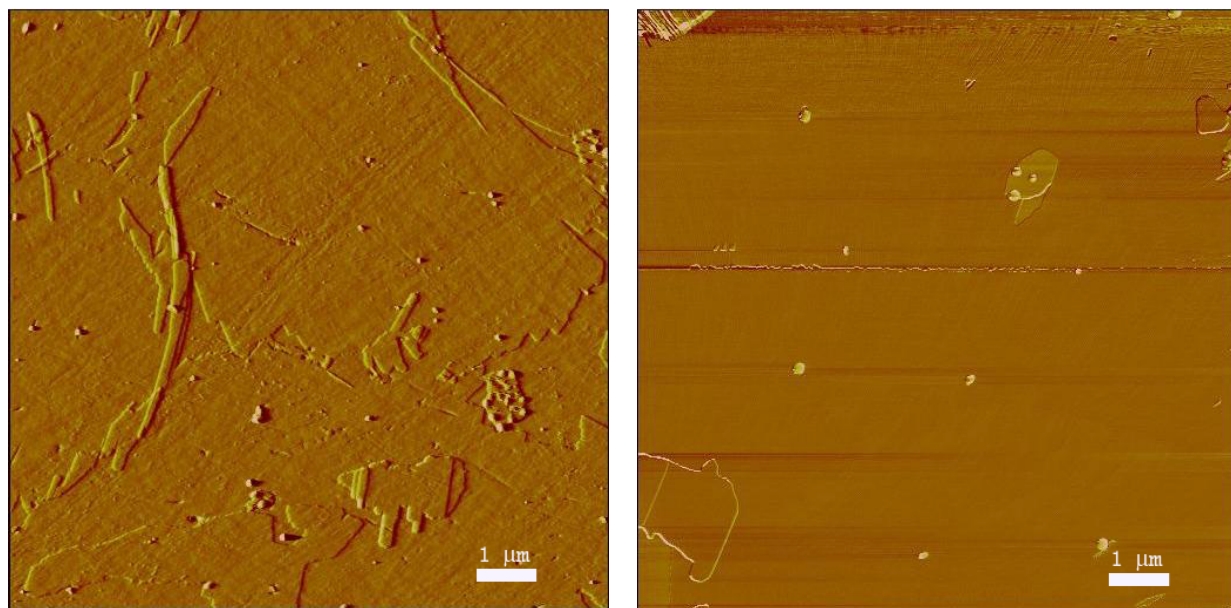
Prenos Langmuirjevega filma na substrat

Substrat je bil po pripravi pomočen v vodno subfazo (brez gvanozinskega monosloja). Nato smo na vodno površino nakapali dovolj velik volumen 2×10^{-4} M raztopine gvanozinskega derivata v kloroformu. Volumen raztopine je bil odvisen od derivata in ocenjen predhodno iz izoterm. Po disperziji molekul na vodno površino smo film pri popolnoma razprtih barierah pustili 30-60 minut, da relaksira in da izhlapi ves kloroform. Po tem smo film stisnili na površinski tlak $20 \text{ mN}/\text{m}$ in spet pustili film od 30-60 minut, da relaksira pri tem površinskem tlaku, se pravi, so se bariere premikale tako, da je bila površinska napetost konstantna. Za tem smo s hitrostjo $3 \text{ mm}/\text{min}$ pri površinskem tlaku $20 \text{ mN}/\text{m}$ substrat izvlekli iz plavajočega filma in ga pustili nekaj ur, da se popolnoma posuši.

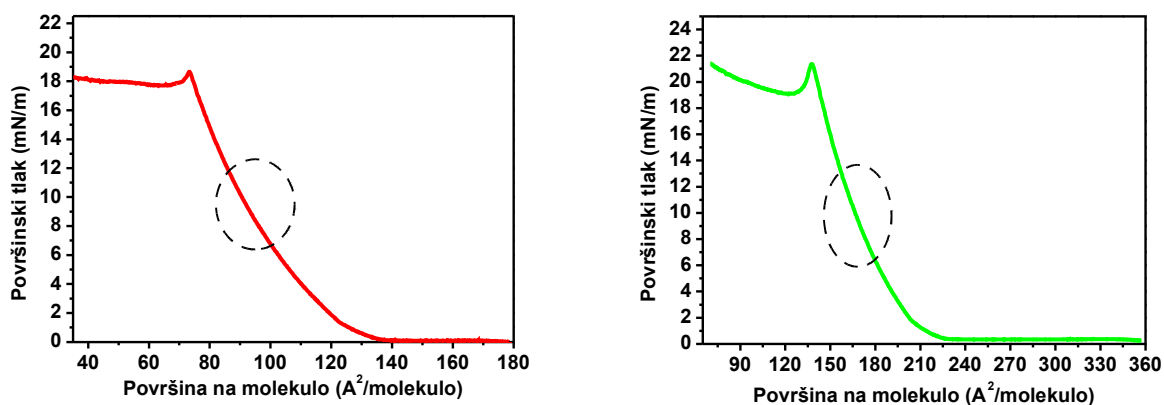
Slike Langmuir-Blodgett filmov z mikroskopom na atomsko silo (AFM)

Kvaliteto filmov gvanozinskih derivatov smo preverili z mikroskopom na atomsko silo z uporabo metode mehkega tipanja (soft tapping mode), pri katerem se pri velikih odmikih približujemo filmu z večjo nihalno amplitudo, da s tem čim manj deformiramo strukture na površini. Območja slikanja so bila $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ in manjša tja do $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Izbrali smo območja na različnih koncih substrata. Slike so pokazale, da so nanešeni filmi zelo gosti, kar je pogojeval velik nanašalni površinski tlak. Tako obstajajo območja, kjer imamo več plasti,

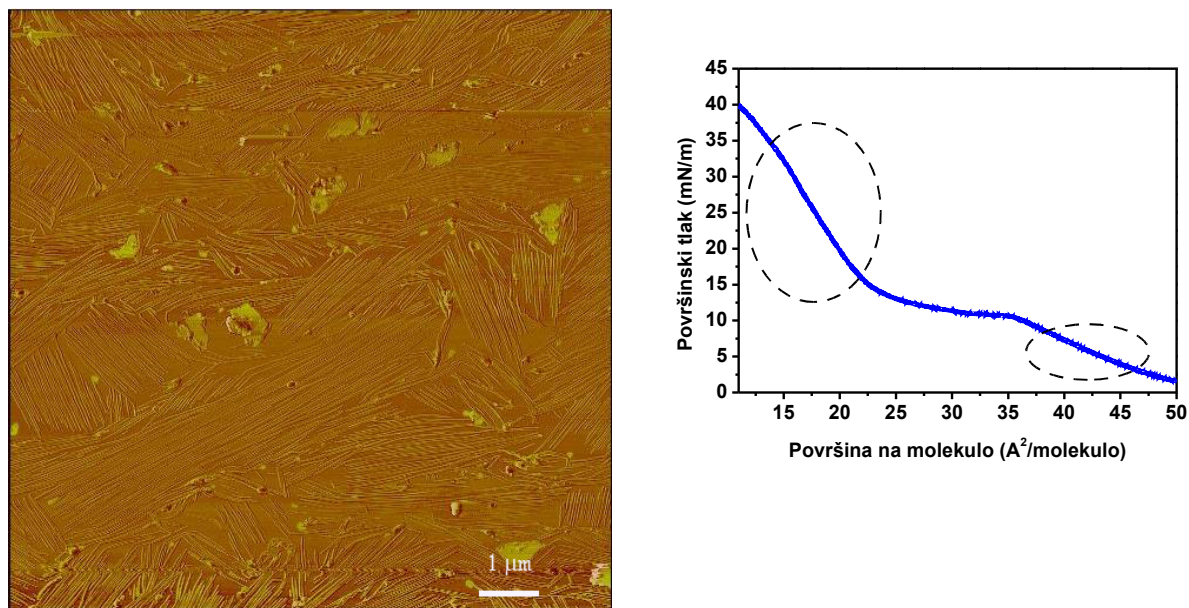
kljub enemu samemu nanosu, saj smo film močno stisnili že na površini in je prišlo do tvorbe dvoslojev že v Langmuirjevem filmu.



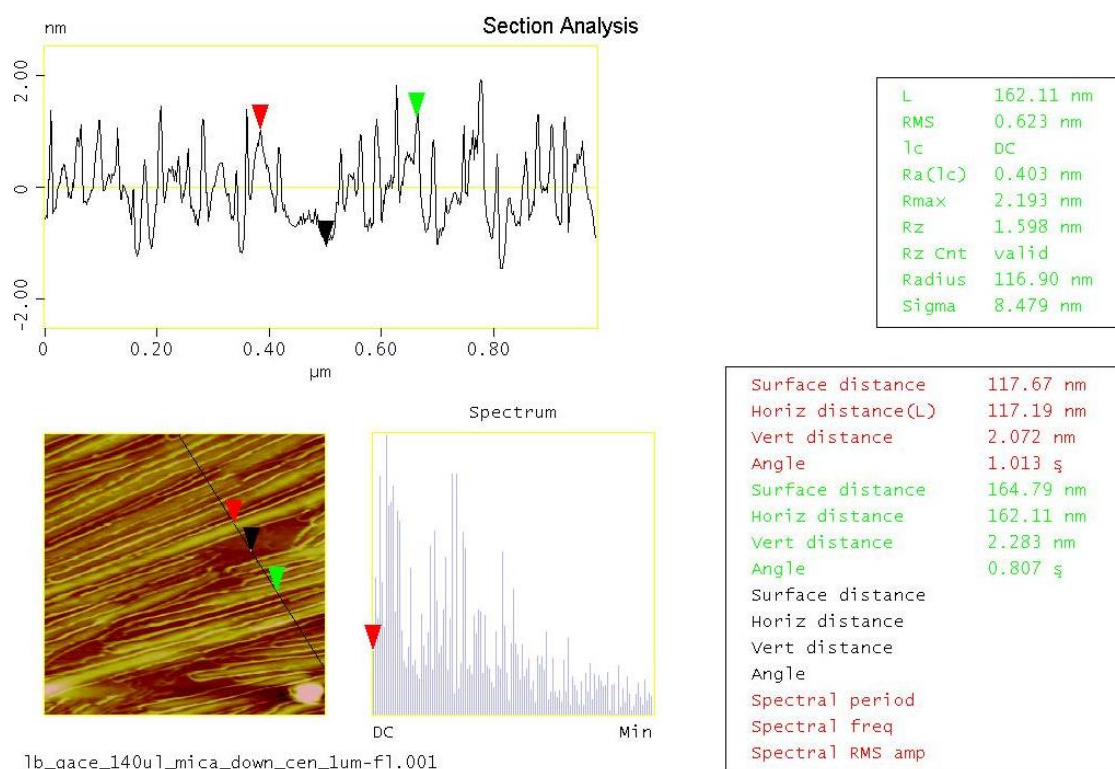
Slika 11: Slika z mikroskopom na atomsko silo gvanozinskega derivata $dG(C_{10})_2$ filma na kvarčnem steklu (levo) in na sljudi (desno).



Slika 12: Izoterma površinskega tlaka v odvisnosti od površine na molekulo za $dG(C_{10})_2$ (levo) in za $G(C_{10})_3$ (desno) s stisljivostma $C_{dG(C_{10})_2} = 0,028 \text{ m/mN}$ in $C_{G(C_{10})_3} = 0,019 \text{ m/mN}$ za označeni območji. Fazna prehoda sta pri površinskem tlaku 18 mN/m za $dG(C_{10})_2$ in 22 mN/m za $G(C_{10})_3$.



Slika 13: Slika z mikroskopom na atomsko silo gvanozinskega derivata $G_{ACE}(C_{10})$ filma na sljudi (levo) in izoterma površinskega tlaka v odvisnosti od površine na molekulo (desno) z izračunanimi stisljivostma $C_{G_{ACE}(C_{10})} = 0,027 \text{ m/mN}$ (višji površinski tlaki) in $C_{G_{ACE}(C_{10})} = 0,037 \text{ m/mN}$ (nižji površinski tlaki). Fazni prehod je v tem primeru pri 13 mN/m.



Slika 14: Prerez in višinska slika z mikroskopom na atomsko silo območja $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ gvanozinskega derivata $G_{ACE}(C_{10})$. Skupki so podolgovate zaplate (treba je omeniti, da je razmerje skale višina proti prerezu 2 nm proti $10 \mu\text{m}$, kar na prvi pogled popači vizualno predstavo o dejanskem razmerju med višino in dimenzijo vzdolž substrata. Višina struktur glede na substrat je nekaj čez 2 nm , kar je v skladu z dolgo osjo molekul in ustreza modelu za $G_{ACE}(C_{10})$.

Zaključki in diskusija

Tehniki Langmuir-Blodgett in mikroskopija z mikroskopom na atomsko silo sta pripravni orodji za proučevanje površinskih struktur. Nedvomno so gvanozinske strukture, ki jih proučujemo in skušamo razumeti, veliko kompleksnejše od modelov, ki jih uporabljamo za opis njihovih stanj. S spreminjanjem parametrov, kot so tip substrata, površinski tlak, hitrost barier in namakalnika itd., želimo sistematično proučiti obnašanje različni derivatov in priti do zaključkov, ki temeljijo na njihovi geometriji in drugih fizikalno-kemijskih lastnostih. Izoterme so pokazale, da obstajajo fazni prehodi med ureditvami v Langmuirjevih filmih v odvisnosti od površine, ki je na voljo molekulam, in posledično od površinskega tlaka. Površinski filmi gvanozinskih derivatov imajo veliko stisljivost, ki je reda velikosti 10^{-2} m/mN. Brezdimenzijski faktorji pakiranja, dobljeni na ocenah iz modeliranja, nakazujejo, da se bodo agregati pri enakem površinskem tlaku za posamezni derivat razlikovali od drugega z ozirom na število lipofilnih verig.

Reference

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Macromolecules>
- [2] Davis, J.T., Spada, G.P.: *Supramolecular architectures generated by self-assembly of guanosine derivatives*, Chem. Soc. Rev., 2007, 36. 296-313.
- [3] Martin, P., Szablewski, M., *Langmuir-Blodgett troughs – Operating Manual 6th Edition*, Nima Technology, England, 2004.
- [4] Israelachvili J., *Intermolecular & surface forces*, Academic Press, London 1997.
- [5] Petty, M. C.: *Langmuir-Blodgett films*, Cambridge University Press, 1996.
- [6] Modeliranje: Omar Pandoli, osebni kontakt.