

## О ХИМИЧЕСКОЙ НЕГОМОГЕННОСТИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ОПТИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

При создании элементов молекулярной электроники и оптики [1; 2] в последнее время внимание уделяется поверхностно-активным веществам (ПАВ). С малыми толщинами планарные монослои или мультислойные системы, сформированные различными приемами на подложках, представляются уникальными объектами для исследования их нетривиальных свойств. Эти нетривиальности происходят от влияния как межфазных границ, в зонах которых состав и плотность частиц могут меняться на порядки [3], так и от структурной самоорганизации слоев по мере формирования. Некоторый приоритет при получении квазидвумерных гетерогенных структур приобрела технология формирования пленок по методу Лангмюра-Блоджетт (ЛБ) [4].

Регулярности в расположении молекул ПАВ по мере наслаивания должны приводить к проявлению трансляционной симметрии ЛБ-пленок. В общем плане для спектральных характеристик, например, полимерных макрообразований проявления трансляционной симметрии предсказуемы и неоднократно подтверждены методами спектрофотометрии [5]. В случае мономолекулярных слоев подобное утверждение неочевидно, поскольку межфазные слои нанометровой толщины и природа подложек должны влиять на структурные свойства в процессе самоорганизации многослойных структур, как это известно для покрытий, полученных эпитаксиальными приемами наслаивания [6; 7].

В связи с вышесказанным, данная работа была посвящена исследованию методами молекулярной спектроскопии химических особенностей взаимодействия модельных ПАВ с некоторыми иммерсионными средами и с поверхностью оптической подложки.

В качестве ПАВ использованы стеариновая ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) и пальмитиновая ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) кислоты (СК и ПК), молекулярные спектры которых подробно исследованы и интерпретированы [5; 8]. В качестве подложки использован специально изготовленный из германия оптический элемент многократного внутреннего отражения с углом падения  $45^\circ$ . С его помощью по методам нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) были получены в пределах 2,5-25 мкм инфракрасные (ИК) спектры ЛБ-пленок указанных выше кислот. Тот же элемент использовался и по варианту призмы Дове, обеспечивая запись спектра при угле падения  $\sim 55^\circ$ . Все спектральные измерения произведены с помощью спектрофотометров типа UR-20, ИКС-29. ЛБ-пленки состояли из 10 монослоев.

Использованные для исследования кислоты являются простейшими из ПАВ алифатического ряда, имеют химически активную карбоксильную группу, по характеристическим колебательным частотам которой в ИК спектрах идентифицируются варианты внутри- и межмолекулярных взаимодействий кислот в различных фазах или матрицах [5; 8].

На рисунке 1 представлены ИК спектры ПК и СК по некоторым из таких вариантов. Спектры ПК по ходу изложения сознательно опущены, поскольку они и изменения в них подобны спектрам для СК. Незначительные отличия при их сравнении имеют место в спектральном интервале  $1100-1300\text{см}^{-1}$  и интерпретируются только из-за различного числа  $CH_2$ -групп в молекулярных цепочках.

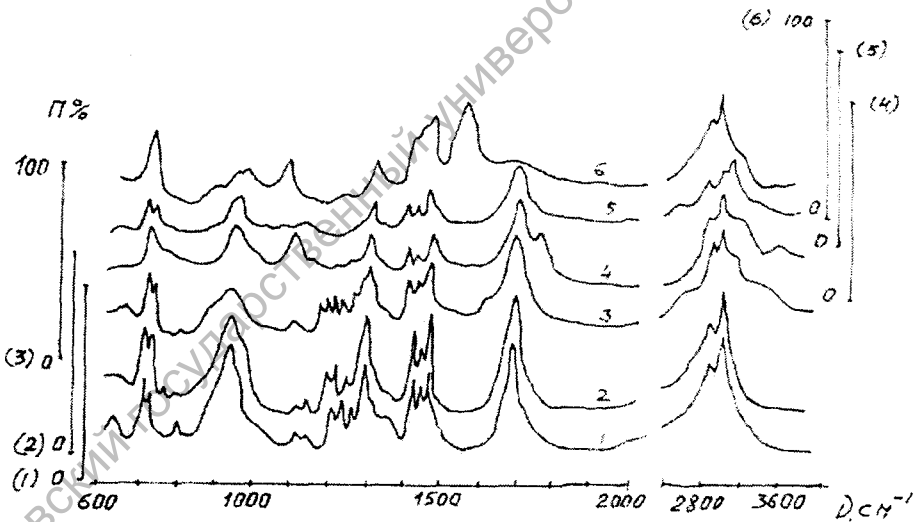


Рис. 1. ИК спектры:

- 1 – поглощение закристаллизованной ПК, толщина слоя 0,1 мм;
- 2 – поглощение закристаллизованной СК, толщина слоя 0,1 мм;
- 3 – МНПВО СК, осажденной на элементе по методу Лангмюра, 10 монослоев, 8 отражений, угол падения  $45^\circ$ ;
- 4 – поглощение СК в растворе четыреххлористого углерода, концентрация  $5 \cdot 10^{-2}$  моль, толщина слоя 0,5 мм;
- 5 – поглощение СК в суспензии с вазелиновым маслом, концентрация весовых 2%, толщина слоя 0,2 мм;
- 6 – поглощение Са-соли СК в том же варианте, что и в п. 5.

Шкалы поглощения (в %) смещены по оси ординат в соответствии с нумерацией кривых

В зависимости от сред, в которых разбавлялись кислоты при подготовке проб для спектрального анализа, наблюдающиеся изменения в спектрах являются

следствием молекулярных взаимодействий, в которых участвуют карбоксильные группы.

Валентные колебания ОН связей проявляются, как правило, в виде широкой диффузной полосы с положением пика при  $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ , который маскируется более резкими полосами валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп. Уже эта особенность указывает, что карбоксильные группы посредством водородных связей через гидроксилы включены в димерные ассоциаты. Исключение представляет собой спектр раствора кислоты в хлороформе, где имеется выраженный пик при  $3490 \text{ см}^{-1}$ , который совместно с полосой валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  связей при  $1760 \text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие в растворе и менее ассоциированной мономерной формы карбоксильных групп. Спектральными признаками карбоксильной группы выступают также полосы при  $\sim 980$  и  $1140 \text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания  $-\text{C}-\text{OH}$ ). Их положение в спектрах критично к фазовому состоянию. Первая из них характеризует твердую фазу, вторая – разбавление или химическую модификацию (в нашем случае образование соли).

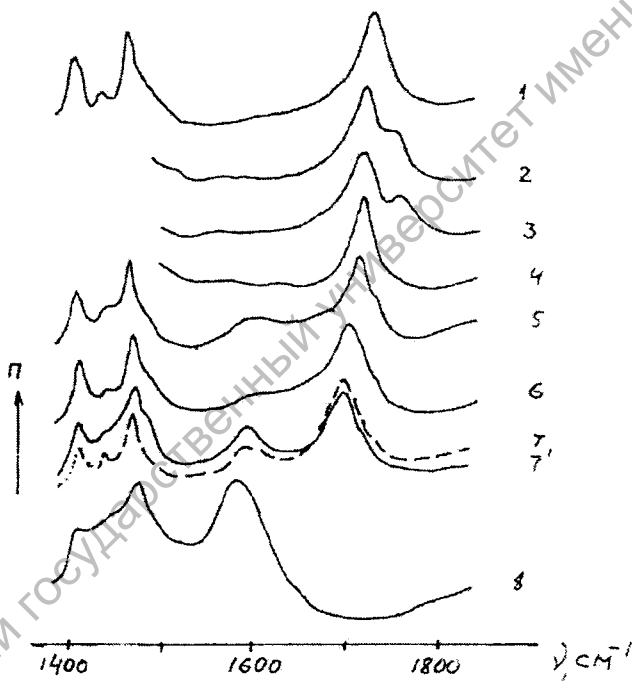


Рис. 2. ИК спектры:

- 1 – поглощение СК в диоксане, концентрация  $1 \cdot 10^{-2}$  моль, толщина слоя 0,1 мм;
- 2 – поглощение СК в растворе хлороформа, концентрация  $5 \cdot 10^{-2}$  моль, толщина слоя 0,5 мм;
- 3 – поглощение СК в растворе четыреххлористого углерода, концентрация  $5 \cdot 10^{-2}$  моль, толщина слоя 0,5 мм;
- 4 – поглощение СК в суспензии с вазелиновым маслом, весовая концентрация 2%, толщина слоя 0,2 мм;
- 5 – поглощение СК в матрице из КВг, весовая концентрация 2%;
- 6 – МНПВО лангмюровской пленки (10 монослоев), непосредственно после формирования, угол падения  $45^\circ$ ;
- 7 – то же, что и по п. 6, спустя 48 часов;
- 7' – то же, что и по п. 7 при угле падения  $55^\circ$ ;
- 8 – поглощение стеарата Са в матрице из КВг, весовая концентрация 2 %

В аналитическом плане благоприятная картина складывается при анализе неперекрывающихся полос карбонильных С=О связей, число и положение которых чувствительно к типам ассоциаций карбоксиллов. По волновым числам положений пиков полос С=О связей, согласно данным рисунка 2, представим схематически варианты ассоциаций карбоксильных групп СК.

В спектре раствора СК в диоксане проявляется одна полоса с частотой пика  $1735 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания). Ее положение соответствует карбонильной группе с сольватированным кислородом эфира  $\text{O}=\text{C}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{}$ .

Для растворов СК в хлороформе и четыреххлористом углероде в спектре наблюдаются по две полосы при  $1720, 1750 \text{ см}^{-1}$  и при  $1715$  и  $1760 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Заниженные значения частот соответствуют в растворах фазе димера  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \dots \text{OH} \\ \text{-OH} \dots \text{O}=\text{C} \end{smallmatrix} -$ , повышенные – мономера  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \dots \\ \text{-OH} \end{smallmatrix}$ . Влияние растворителя приводит к отклонениям положений соответствующих полос в пределах  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ .

Для последующих вариантов СК в смесях в спектрах частоты полос  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \dots \\ \text{-OH} \dots \end{smallmatrix}$  представляются при  $1715, 1710, 1700, 1695 \text{ см}^{-1}$ . Такая последовательность характеризует твердофазную СК с димерной формой карбоксильных ассоциатов и с нарастающей энергией водородного связывания.

Для солевой формы СК (стеарат или пальмитат) в спектре соответственно проявляются асимметричные ( $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$ ) и симметричные ( $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$ ) валентные колебания карбоксилат иона  $-(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix})^-$ . Симметричные маскируются, поскольку попадают в область проявления деформационных частот алифатических  $\text{CH}_2$ -групп.

С возможностью одновременного существования наряду с димерными ассоциатами карбоксильных групп фазы с координированными карбоксилатными

группами  $-(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix})^-$  следует уже считаться при анализе спектра СК, распределенной в твердой иммерсионной матрице из КВг (рис. 2, кривая 5). На это указывает присутствие в спектре относительно слабой полосы при  $1595 \text{ см}^{-1}$ . Подробно спектральные особенности координации катионами карбоксильных групп органических кислот различной природы были изучены ранее [9]. Поэтому различия в положении указанной полосы в рассматриваемых вариантах однозначно определены природой катиона: спектрам 5 и 8 (рис. 2) последовательно соответствуют частично форма соли калия и полностью форма соли кальция.

С учетом вышесказанного следует рассматривать особенности спектров МНПВО ЛБ-пленок СК (рис. 2, кривые 6, 7, 7'). Координированная форма карбоксильных групп наблюдается в этих вариантах. Однако для ее проявления потребовалась временная задержка, т. е. влияние материала подложки по спектральным признакам сказалось спустя 48 часов после формирования многослойной ЛБ-пленки. Наличие одновременно полос при  $1595$  и  $1695 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует, что в пределах ЛБ-пленки по толщине (порядок 40 нм) твердая фаза СК представляется химически негомогенной. Негомогенность формируется под влиянием подложки в переходном межфазном слое поверхностными окислами германия различного стехиометрического состава. Подобное суждение для тонких неорганических островковых слоев на оптических подложках (в том числе и германиевых) рассматривалось в работе [10]. Данные рис. 2 (кривые 7, 7') подтверждает такое же предположение и в нашем случае для органических монослоев. Для спектра МНПВО при угле падения  $45^\circ$  глубина проникновения имеет порядок

0,1 $\lambda$ , что значительно превышает толщину ЛБ-пленок СК. Поэтому интенсивность полос достигает своей максимальной величины, поскольку реализуется полная абсорбция по всей толщине пленки. При переходе к углу падения 55° глубина проникновения уменьшается почти на порядок. Тем не менее, и в этом случае эта глубина превышает толщину ЛБ-пленки, однако в полную абсорбцию здесь вовлекается из-за более наклонного падения излучения уже значительно большая часть приповерхностных слоев из межфазной зоны, что приводит в спектре к относительному перераспределению интенсивности указанных выше полос. Поглощение кислотных форм при 1695 см<sup>-1</sup> снижается, поглощение координированных форм при 1595 см<sup>-1</sup> увеличивается.

Таким образом, технология наложения органических мономолекулярных слоев по методу ЛБ не приводит к получению химически гомогенных по сечению мультисруктур. Существует межфазная зона контакта непосредственного влияния природы подложки на химическое строение ближайших к ней органических монослоев. Поэтому вопрос о элементах трансляционной симметрии для ЛБ-пленок остаётся открытым. Ситуацию могут прояснить дальнейшие исследования оптических свойств зоны по мере нарастания числа монослоев в ЛБ-структурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Future Electronic Devices, Proceeding of the International Symposium, Tokyo, 1985.
2. **Блинов Л.М.** – УФН. – 1988. – Т. 155. – В.3. – С. 443-495.
3. **Стойлов Ю.Ю.** – УФН. – 2000. – Т. 170. – В. 1. – С. 41-56.
4. **Блинов Л.М., Палто С.П., Юдин С.Г.** – Опт. и спектроскоп. – 1988. – Т. 64. – В. 3. – С. 579-583.
5. **Дехант И.М., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.** Инфракрасная спектроскопия полимеров. – Москва, 1976.
6. **Алгазин Ю.Б.** – Опт. и спектроскоп. – 1978. – Т. 45. – В. 2. – С. 330-339.
7. **Алесковский В.Б.** Химия твердых веществ. – М: Высшая школа, 1978.
8. **Munch W., Fringeli V., Gunthard H. J.** Spectrochim. Acta. 1977, 33A, 95-99.
9. **Гусев С.С.** – Журн. прикл. спектроск. – 1973. – т. 19. – В. 4. – С. 685-690.
10. **Мансуров Г.М., Розанов Н.Н., Золоторев В.М., Сутковский С.М.** – Опт. и спектроск. – 1982. – Т. 53. – В. 2. – С. 301-306.

#### SUMMARY

*The methods IR of penetrating and frustrated multiple internal reflection (FMIR) have been used to investigate spectral changes of modelling greasy adds (stearinic and palmitinic) depending on their physical status (semucristallinic, liquid solution, firm solution, the layers on an optical substrate).*

*The spectral attributes of changes of character of intermolecular interactions of acids depending, on a nature contacting, with then immersion matrixes have been established.*

*Add carbonyl and hydroxyl groups that status is determined by the chemical structure of adds in mixes participate in interacting, on hydrogen connections.*

*The essential difference in chemical linkage of adds in the field of phase divisions with surfaces showing, metal properties has been established. The coordinating influence of a surface results in formation carboxylating salt form in a zone of the phase division. The formation of the spedfied form has been located and has relacsations character.*