

Введение Относительно недавно с развитием методов супрамолекулярной химии возникла возможность использования процессов агрегации амфифильных соединений для контроля процессов осаждения металлов на поверхность подложки. В век нанотехнологий и наноэлектроники трудно переоценить особенности металлических объектов, обладающих наномасштабными размерами. Эти объекты находят себе применение в различных областях наноэлектроники, таких как ячейки программируемой памяти, одномодовые лазеры, прозрачные тонкопленочные транзисторы [1]. Из литературы известно [2-6], что для минимизации агрегации металлических частиц необходимо использовать различные стабилизаторы. При химическом способе нанесения металлических кластеров на какую-либо поверхность такими стабилизаторами являются амфифильные соединения. В данной задаче роль этих соединений трудно переоценить. Формой и структурой своих ассоциатов они во многом определяют структуру поверхности конечного продукта, а значит и его свойства. Таким образом, при изучении свойств и механизмов образования металлических кластеров (здесь речь идет в основном о химических методах получения) особое внимание нужно обратить на особенности строения самих амфифильных соединений и их агрегатов, хотя эта задача имеет также и самостоятельный интерес. Этому будет посвящена данная работа. Амфифильными соединениями называют вещества, обладающие сродством как к полярным, так и неполярным средам. Существует множество различных типов амфифильных соединений, но механизмы их агрегации схожи. В основании агрегации амфифилов лежит конкуренция ряда взаимодействий, среди которых наиболее значимыми являются Ван-дер-Вальсовы силы, Кулоновские силы и силы водородных связей. Совокупность этих сил приводит к образованию различных типов агрегатов, форма которых может зависеть как от типа амфифильного соединения, так и от его концентрации в растворе, и от температуры. При низких концентрациях амфифила в растворе значительную роль играет граница раздела фаз и агрегаты образуются только на ней, формируя равномерные пленки, хаотические фрагменты пленок или периодические полосы. При более высоких концентрациях амфифильные вещества образуют сферические структуры, называемые мицеллами, а при дальнейшем повышении мицеллы преобразуются в более сложные формы объемных агрегатов [7]. Понимание структуры и формы объемных агрегатов является нетривиальной, но, безусловно, важной задачей физической химии. Для задач исследования самоорганизации и динамики агрегатов амфифильных соединений в объеме жидкостей могут применяться различные методики. В зависимости от задачи и поставленной цели с большим успехом используются динамическое светорассеяние, тензиометрия, ядерный магнитный резонанс, нейтронное рассеяние, электронный парамагнитный резонанс и многие другие [8-15]. Когда речь заходит о структуре и агрегатах амфифильных соединений, следует четко понимать, что на данном этапе

развития науки с достаточной степенью информативности их можно изучать только зафиксированными на какой либо твердой поверхности. Известные методы, позволяющие изучать коллоидные растворы, такие, например, как динамическое светорассеяние, дают только интегральную по всему объему информацию, предполагая, что все кластеры имеют сферическую форму. В исследовании морфологии поверхности агрегатов амфифильных соединений наиболее детальную информацию предоставляют микроскопические методики. Здесь как нельзя лучше подходит атомно-силовая микроскопия. Более того, данный метод при определенных обстоятельствах позволяет исследовать супрамолекулярные кластеры на границе раздела двух сред: жидкость/твердое тело. Т.е. в определенной мере кластеры. В данной работе преимущественно будут рассмотрены агрегаты, уже зафиксированные на твердой поверхности. 1. Экспериментальная часть В настоящей работе изучены особенности агрегации октилфенол этилен оксида Triton X-100, структурная формула которого приведена на рис. 1. Рис. 1 - Структурная формула Triton X-100 Неионное поверхностно-активное вещество Triton X-100 являются коммерчески доступным реактивом. Исследование поверхностных агрегатов производилась при приготовлении их коллоидных растворов при различных концентрациях ($2.9 \cdot 10^{-3}$ - $2.9 \cdot 10^{-2}$ М) и нанесением на соответствующую твердую подложку. При получении поверхностных агрегатов жидкость удалялась испарением с поверхности. В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролитический графит (HOPG) производства Veeco. Для исследований поверхностей применялся метод прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии (ACM). Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V производства фирмы Veeco (США). При сканировании использовались прямоугольные кантилеверы RTESP (Veeco) с силиконовыми зондами. Резонансная частота данных кантилеверов приходится на область 250-350 КГц, а радиус кривизны зонда составляет 10-13 нм. Микроскопические изображения получались с разрешением 512х512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц. При этом использовался сканер с наибольшим полем сканирования 8279Jv. Для устранения искажений, связанных с «дрожанием» микроскопа под действием внешних шумов, применялась антивибрационная система SG0508, способная сглаживать колебания с частотой до 0.5 Гц (нижняя граница). Выбор области сканирования производился из следующих соображений: - область должна быть достаточно большой в той степени, чтобы можно было строить статистику; - шероховатость образца в данной области не должна превышать 5 мкм (это связано с ограничениями конкретного прибора). Измерение размеров частиц производилось согласно методике «Определение размера частиц с помощью сканирующего зондового микроскопа» (свидетельство об аттестации МВИ 18306-09). 2. Результаты и обсуждение На рис. 2 представлен характерный вид агрегатов октилфенол этилен оксида.

Агрегаты, как правило, имеют дискообразную форму с незначительными отклонениями размеров от среднего значения (рис. 3). Рис. 2 - Поверхностные агрегаты, образованные соединением Triton X-100 Средний размер агрегатов на поверхности составляет 120 нм, причем этот размер достаточно стабильный, и отклонения от него незначительны. Рис. 3 - Распределение частиц соединения Triton X-100 по размерам ($C = 0.0002 \text{ M}$) При концентрации 0.0002 M отношение поперечных и вертикальных размеров образованных на поверхности структур составляет 30:1. Образование таких плоских агрегатов можно объяснить исходя из структуры молекулы ПАВ. В отличие от любого ионогенного ПАВ, гидрофобная головная группа не обладает электростатическим зарядом. Молекулы Triton X-100 не испытывают электростатического отталкивания и, следовательно, могут располагаться друг к другу плотнее. Головная группа Triton X-100 достаточно крупная, благодаря алкильному радикалу [16], чтобы под ее тяжестью образовать плоские плотно упакованные диски. 3. Заключение Таким образом, установлено, что неионное поверхностно-активное вещество Triton X-100, благодаря особенностям строения молекулы, образует дискообразные структуры со стабильным размером 120 нм. Работа выполнена по ПНР 4 на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060. Авторы выражают благодарность зав. лабораторией высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова Захаровой Л.Я. за помощь в обсуждении результатов.