

Изменение во времени ИК-фурье-спектров жидкостей, измеренных в конфигурации НПВО

И. Г. Шпаченко,^{1,а} Н. Н. Брандт,^{1,б} А. Ю. Чикишев^{2,в}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*

² *Международный учебно-научный лазерный центр МГУ (МЛЦ МГУ). Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*

Статья поступила 22.02.2018, принята к публикации 02.04.2018.

Измерения спектров ИК-поглощения часто проводятся в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В такой конфигурации наиболее удобно проводить измерения жидких образцов, поскольку они не требуют прижима к поверхности кристалла НПВО. В настоящей работе были обнаружены спектральные изменения, происходящие с жидкостями в процессе измерений. Показано, что в растворах за время измерения спектров помимо существенного изменения концентраций компонент может происходить перераспределение компонентов раствора вблизи кристалла НПВО так, что образец становится неоднородным.

Ключевые слова: ИК-фурье-спектроскопия, НПВО-элемент, алмаз, раствор.
УДК: 535-7. PACS: 82.80.Gk.

ВВЕДЕНИЕ

ИК-фурье-спектроскопия НПВО — стандартный метод исследования поверхностных слоев образца, при котором образец находится в непосредственном контакте с кристаллом НПВО. Как правило, сигнал накапливают в течение продолжительного времени. При этом возможные изменения спектра во времени, связанные с физико-химическими изменениями образца на поверхности кристалла НПВО, не отслеживаются. Важно также знать, имеет ли место взаимодействие веществ с поверхностью НПВО-элемента.

В работе [1] была рассмотрена задача измерения скоростных характеристик химических реакций методами колебательной спектроскопии. Измерение скоростных характеристик химических реакций подразумевает исследование реакционных смесей, компоненты которых реагируют друг с другом. Определение скоростей могут затруднять процессы испарения, неомогенность исследуемой смеси, а также взаимодействие образца с поверхностью кристалла НПВО.

Во многих ИК-фурье-спектрометрах, использующих конфигурацию НПВО, в качестве НПВО-элемента применяют кристалл алмаза [2], поскольку он является самым твердым и нетоксичным материалом. Возможность его влияния на спектры измеряемых веществ в литературе обсуждается редко в силу общепринятой химической инертности.

В некоторых случаях элемент НПВО специально подбирают так, чтобы он специфическим образом взаимодействовал с исследуемой жидкостью. В этом случае для получения информации о природе границы раздела жидкость/твердое тело используют адсорбцию на поверхности элемента НПВО. Часто для таких исследований используют кремний, рассматривая процессы связывания и адсорбции на поверхности гидрированного (искусственно или естественно) кремния. Так, авторы работы [3] использовали ИК-фурье-спектроскопию НПВО для получения кинетических

данных реакции химической модификации на поверхности кремния. НПВО-кристалл кремния окисляли сухим кислородом и создавали таким образом слой диоксида кремния, который использовали для исследования кинетики связывания дифенилхлорсилана из раствора тетрахлорида углерода. Помимо кремния, в качестве НПВО-элементов могут использоваться германий, оксид алюминия (Al_2O_3) [4] и флюорит (CaF_2) [5]. На поверхности алмаза также может происходить адсорбция [6], причем в [7] показано, что в этом случае имеет место физическая адсорбция, то есть адсорбция, обусловленная действием сил Ван-дер-Ваальса. Физически адсорбированные молекулы могут перемещаться по поверхности, группироваться в кластеры, образовывать слои двумерной жидкости или двумерного твердого тела. Алмазы, проявляющие гидрофильные свойства, имеют на поверхности полярные группы и реактивные ненасыщенные ковалентные связи углерода [8]. Расчеты показывают, что наиболее активно с поверхностными атомами алмаза взаимодействуют атомы кислорода [9]. Стабильная поверхность алмаза реконструируется с образованием близлежащими атомами углерода димеров $C=C$ [10]. Наличие такого дефекта уменьшает энергию активации диссоциативной адсорбции молекулы воды по сравнению с упорядоченной поверхностью [11]. Причем присоединение первой молекулы H_2O к поверхности в окрестности дефекта приводит к образованию новых потенциальных участков для диссоциативной адсорбции следующих молекул воды.

Динамика молекул на границе раздела твердой и жидкой фаз продолжает представлять интерес для исследований. Известно упорядочивание молекул в слое жидкости, прилегающем к твердому телу [12]. В работе [13] показано, что органические жидкости образуют на поверхности алмаза «полутвердый» слой толщиной 1.5 нм, где поступательное движение молекул затруднено. Это происходит из-за наличия в алмазе замещенных азотом вакансий.

Помимо явлений адсорбции стоит отдельно упомянуть явление возникновения «зоны исключения» («exclusion zone») вблизи гидрофильных поверхностей [14]. В этой зоне структура жидкости иная,

^а E-mail: shpachenko@physics.msu.ru

^б E-mail: brandt@physics.msu.ru

^в E-mail: ach@ilc.edu.ru

чем в объеме: молекулы малоподвижны и упорядочены, а растворенное вещество или коллоидные частицы либо вовсе отсутствуют, либо имеют меньшую концентрацию, чем в объеме. Причем исключение наблюдается не только для коллоидных частиц, но и для молекул среднего и малого молекулярного веса, например белков, красителей, солей и аминокислот (например, [15]). Пр продемонстрировано также, что приповерхностные «зоны исключения» возникают в таких полярных жидкостях, как метанол, этанол, изопропанол, уксусная кислота, D₂O, диметилсульфоксид и ацетон [16]. Эти зоны аналогичны «зонам исключения» в водных растворах, но имеют меньшую толщину (30–100 нм вместо ~200 нм в воде).

В представляемой работе речь пойдет об эффектах, наблюдаемых для гомогенных растворов, помещенных на кристалл алмаза. Измерения двухкомпонентных гомогенных смесей без длительного накопления сигнала позволили обнаружить изменения спектров во времени. Изменения в ИК-спектрах гомогенных растворов, компоненты которых не вступают в реакцию, могут быть обусловлены лишь процессами испарения и явлениями, возникающими в результате особого поведения молекул растворителя или растворенного вещества вблизи границы раздела жидкости/кристалл. Если компоненты реакционной смеси взаимодействуют с кристаллом, то это может существенно усложнить анализ спектральных данных.

Таким образом, важно понять, какие именно эффекты определяют изменение ИК-спектров НПВО при исследовании двухкомпонентных гомогенных смесей. В связи с этим цель работы — объяснить различные для разных длин волн изменения в ИК-спектрах двухкомпонентных растворов, измеренных в геометрии НПВО вблизи поверхности алмаза, считающегося инертным для такого рода измерений.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовались этанол, ацетонитрил («ИРЕА»), 2,4-динитрофенил ацетат (ДНФА) (синтезирован по методике, аналогичной [17, 18]) и этиловый эфир бензойной кислоты (этилбензоат) («Вектон»), а также растворы этилбензоата в этаноле (3 М) и ДНФА в ацетонитриле (200 мМ)¹. В этих растворах на одну молекулу этилбензоата приходится 5 молекул этанола, а на одну молекулу ДНФА — 100 молекул ацетонитрила. Сразу после смешивания компоненты растворов перемешивались в течение 3–5 с на орбитальной мешалке Vortex2 (Amstast).

Измерения спектров ИК-фурье-поглощения проводились на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) с использованием приставки НПВО Smart Orbit с кристаллом алмаза (диаметр рабочей поверхности 2.6 мм). Спектрометр продувался сухим воздухом с помощью генератора Parker Valston. Измерения проводились в спектральном диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ при времени накопления одного спектра в серии 0.5 с. Одна экспериментальная серия

состояла из 3500–7000 спектров. Все измерения проводились при комнатной температуре. НПВО-коррекции измеренных спектров не проводилось.

Измерения проводились в закрытой конфигурации: исследуемая жидкость объемом 10 мкл наносилась на поверхность алмаза и накрывалась защитной тефлоновой крышкой. Объем воздуха под крышкой составлял 3.4 мл.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Раствор этилбензоата в этаноле

На рис. 1 приведены ИК-фурье-спектры раствора этилбензоата в этаноле и компонентов раствора. С течением времени после нанесения раствора на алмаз интенсивности линий изменяются. На панели б показаны разности спектров, измеренных через 1 ч и через 8 с после начала измерений для раствора и для каждой из его компонентов. Положительные (отрицательные) значения разности указывают на увеличение (уменьшение) интенсивности соответствующих линий. В чистом этилбензоате спектральных изменений со временем не происходит, а интенсивности линий чистого этанола уменьшаются. В случае раствора интенсивности всех линий этилбензоата (848, 937, 1001, 1028, 1070, 1107, 1176, 1273, 1315, 1585, 1603, 1701 и 1718 см⁻¹) увеличиваются, а этанола (880, 1045, 2885, 2974 и 3340 см⁻¹) — уменьшаются.

Выберем для дальнейшего анализа наиболее интенсивные линии этилбензоата и этанола, не перекрывающиеся другими линиями (отмечены звездочками на рис. 1, а). После вычитания фоновых сигналов [19–21] были определены временные зависимости интегральных интенсивностей этих линий в интервалах 922–953 (I₁), 1149–1199 (I₂), 1693–1766 (I₃) и 860–906 см⁻¹ (I₄). На рис. 2 приведены временные зависимости интенсивностей, нормированные на соответствующие начальные значения и усредненные по трем реализациям. В отсутствие НПВО-коррекции спектральных данных глубина проникновения излучения в образец пропорциональна длине волны, а значит, интегральные интенсивности I₁, I₂, I₃ и I₄ пропорциональны концентрациям этилбензоата и этанола в слоях образца различной толщины, что может быть использовано для определения распределения компонент растворов в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла НПВО.

Для чистого этилбензоата интенсивности I₁, I₂ и I₃ не изменяются на рассматриваемом временном интервале, а для чистого этанола интенсивность I₄ постоянна в течение первых 23 мин и затем резко уменьшается. Такое поведение линии этанола связано с тем, что сразу после нанесения образца на поверхность кристалла НПВО и установки крышки происходит насыщение парами этанола пространства под крышкой и достигается стационарный режим испарения. По истечении 23 мин диаметр капли становится меньше диаметра кристалла НПВО, что обуславливает быстрое уменьшение интенсивности I₄. Затем интенсивность I₄ продолжает медленно уменьшаться во времени. Однако к концу измерений (60 мин) величина I₄ не достигает нулевого значения (врезка на рис. 2, б). Используя известный коэффициент молярной экстинкции этанола и величину его оптической плотности на частоте 1045 см⁻¹,

¹ ДНФА и этилбензоат являются субстратами для фермента α-химотрипсина, исследование реакций с участием которого представляет значительный интерес.

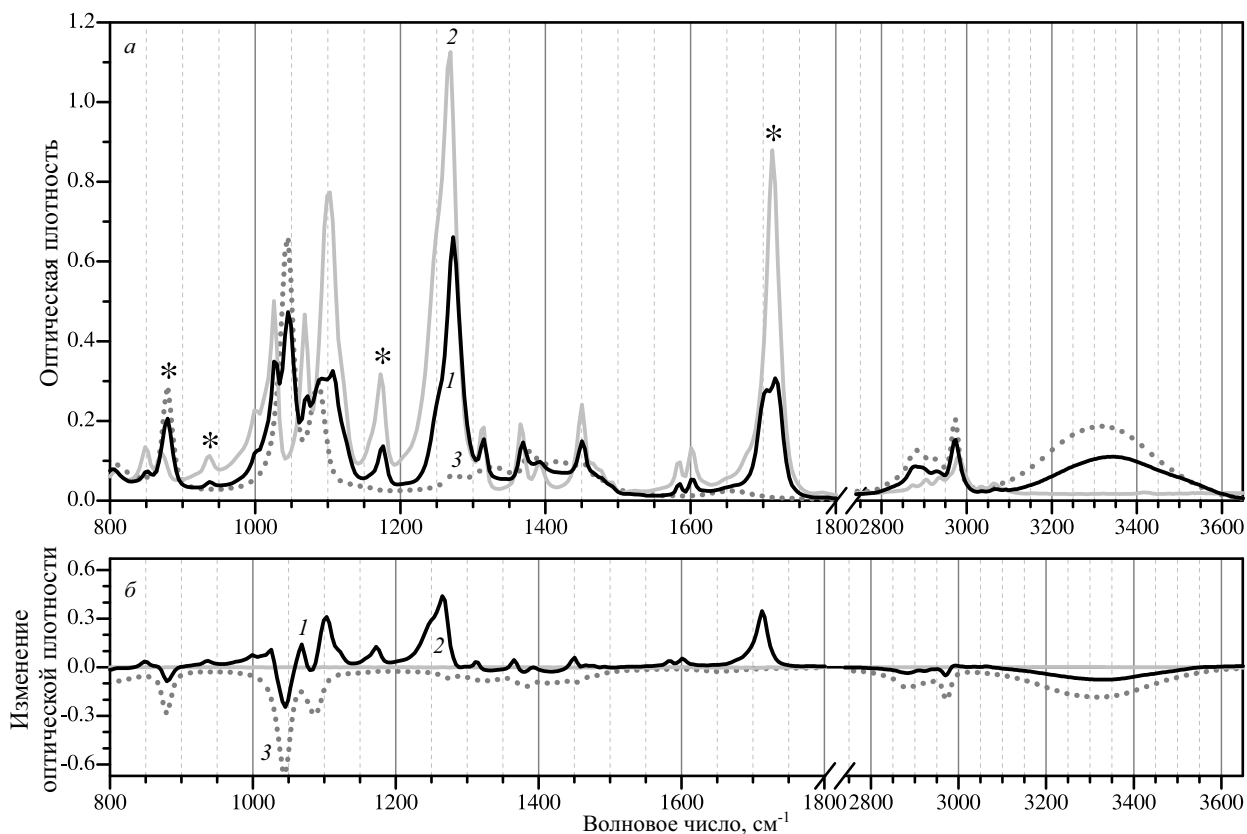


Рис. 1. *a* – Спектры поглощения: 1 – 3 М раствора этилбензоата в этаноле, 2 – этилбензоата, 3 – этанола; *б* – разность между последним и первым спектрами в серии измерений для тех же жидкостей

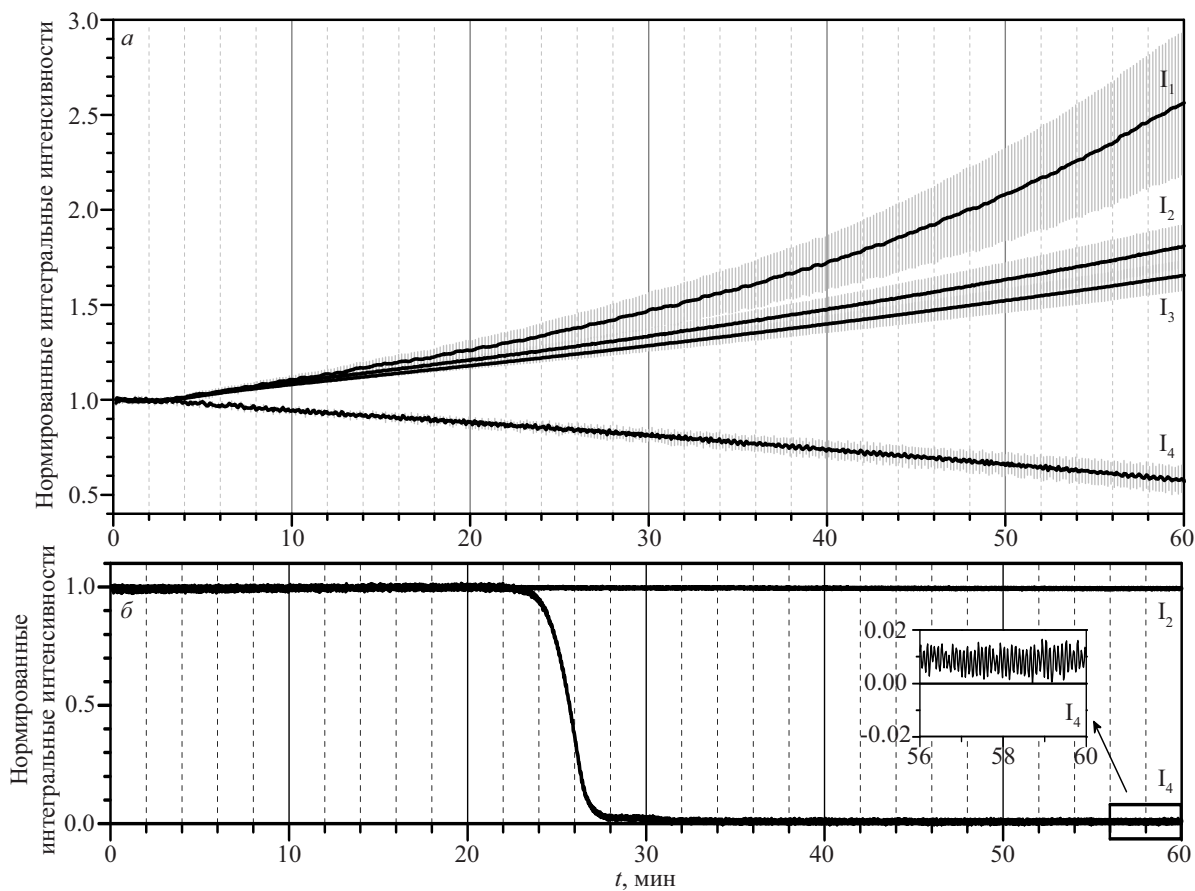


Рис. 2. Временные зависимости интегральных интенсивностей I_1, I_2, I_3, I_4 (см. текст) в спектрах раствора (*a*) и чистых веществ (*б*). На врезке *б* приведена зависимость интегральной интенсивности I_4 в конце эксперимента

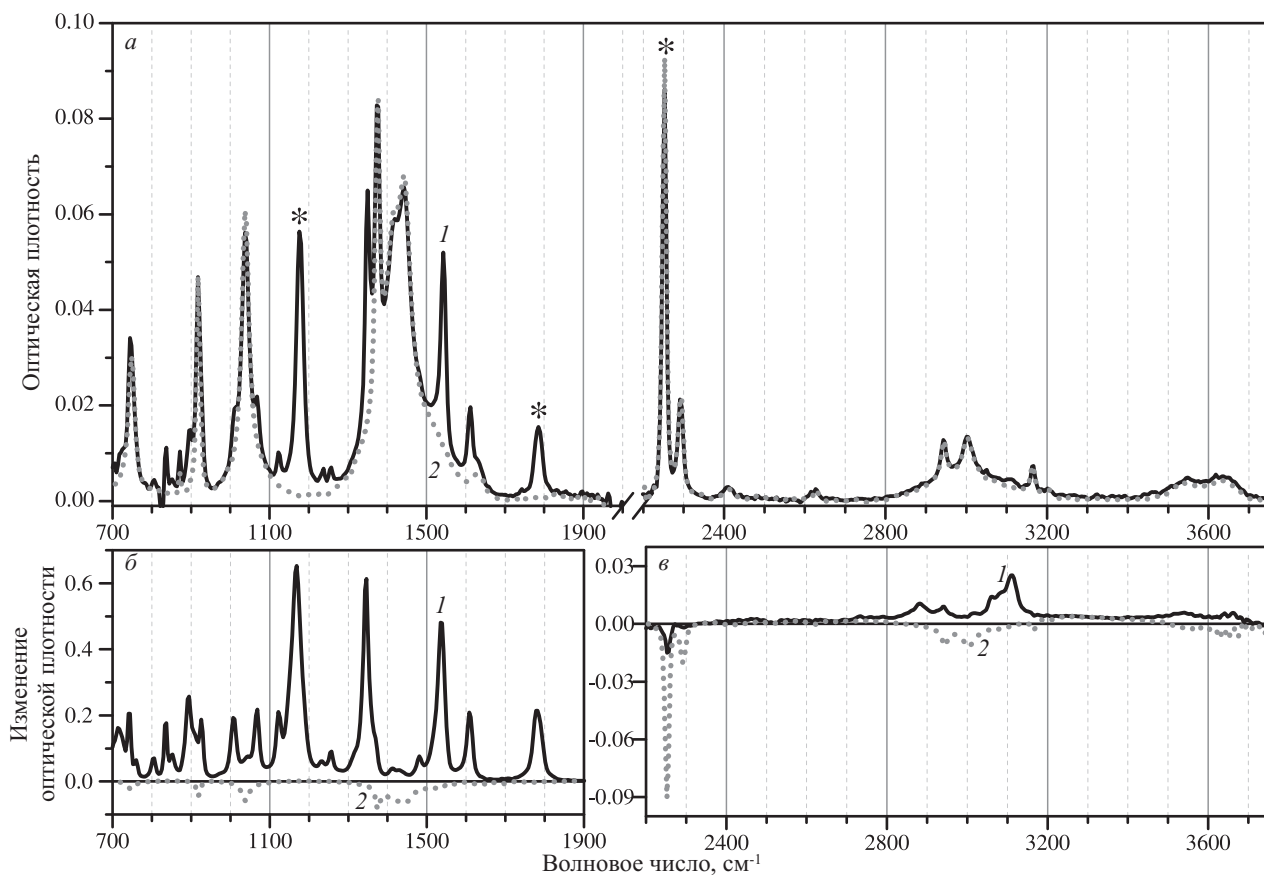


Рис. 3. *а* — Спектры поглощения: 1 — 200 мМ раствора ДНФА в ацетонитриле и 2 — ацетонитрила; *б, в* — разность между последним (1 ч) и первым (6 с) спектрами в серии измерений для 1 — раствора и 2 — ацетонитрила

мы определили, что в конце измерения толщина слоя образца на поверхности алмаза составляет примерно 10 нм. Отметим также, что при испарении этанола происходит сдвиг линии на частоте 1045 см^{-1} на 4 см^{-1} в коротковолновую область.

В растворе этилбензоата в этаноле интенсивность спиртовой линии I_4 уменьшается, а интенсивности линий этилбензоата I_1 , I_2 и I_3 возрастают, что говорит о соответствующих изменениях концентраций компонентов раствора в слоях толщиной 1.6 (I_1), 1.3 (I_2), 0.9 (I_3) и 0.5 мкм (I_4), прилегающих к поверхности кристалла НПВО. В первые 3.5 мин измерений интенсивности не изменяются, а затем концентрационные изменения становятся заметными и могут быть интерпретированы следующим образом. Испарение этанола со свободной поверхности приводит к уменьшению его объемной концентрации и соответствующему увеличению объемной концентрации этилбензоата, что также проявляется в слое, прилегающем к кристаллу НПВО. При этом молекулы этилбензоата могут захватываться молекулами спирта при испарении. Интенсивности трех линий этилбензоата (I_1 , I_2 и I_3) изменяются во времени по-разному. Скорость роста интенсивности I_1 значительно превосходит скорости возрастания двух других интенсивностей. Это означает, что концентрация этилбензоата в слое с наибольшей толщиной (1.6 мкм для I_1) возрастает существенно быстрее, чем в более тонких слоях (1.3 мкм для I_2 и 0.89 мкм для I_3). Следовательно, поверхностный слой толщиной менее 1 мкм вблизи поверхности алмаза характеризуется меньшей (по сравнению с объемной) концентрацией этилбензоата, а значит, раствор в этой

области распределен неоднородно, что, по-видимому, объясняется взаимодействием с поверхностью НПВО-элемента.

2.2. Раствор ДНФА в ацетонитриле

На рис. 3 приведены ИК-фурье-спектры раствора ДНФА в ацетонитриле и чистого ацетонитрила. С течением времени после приготовления раствора интенсивности линий изменяются. На рис. 3, *б* и *в* показаны разности спектров, измеренных через 1 ч после помещения образцов в спектрометр и сразу после начала измерений. Положительные (отрицательные) значения разности указывают на увеличение (уменьшение) интенсивности соответствующих линий. Видно, что интенсивности линий ацетонитрила уменьшаются. Для раствора интенсивности некоторых линий увеличиваются со временем, а других уменьшаются. Для большинства линий наблюдается смещение и изменение формы.

Выберем для дальнейшего анализа отмеченные звездочками на рис. 3, *а* линии ДНФА и ацетонитрила. Временные зависимости интегральных интенсивностей в интервалах 1088–1211 (I_5), 1724–1839 (I_6) и 2229–2310 см^{-1} (I_7), усредненные по трем реализациям и нормированные на соответствующие начальные значения, приведены на рис. 4.

Для чистого ацетонитрила интенсивность I_7 не меняется в течение первых 46 мин и затем резко уменьшается. Поведение линии ацетонитрила аналогично поведению линии чистого этанола (рис. 2).

В растворе ДНФА в ацетонитриле интенсивность I_7 (ацетонитрил) уменьшается в течение часа на 25%,

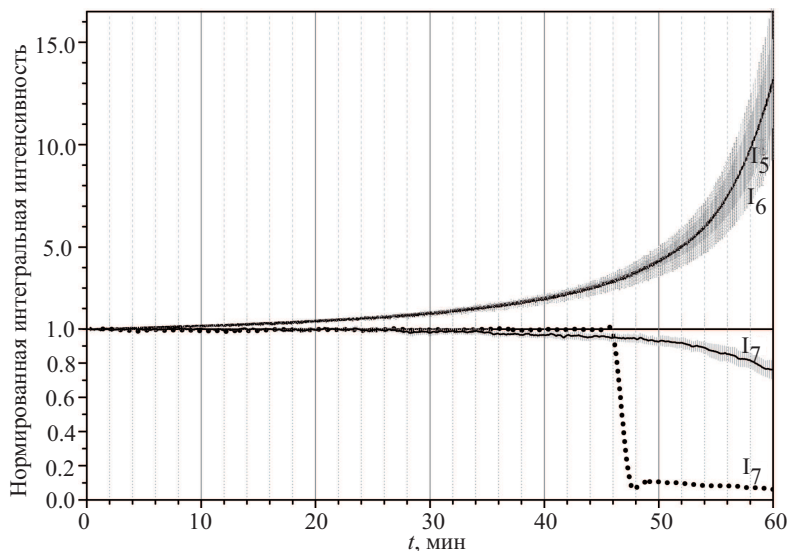


Рис. 4. Временные зависимости интегральных интенсивностей I_5 , I_6 , I_7 (см. текст) в спектрах (сплошные линии) раствора ДНФА в ацетонитриле и (точки) ацетонитрила

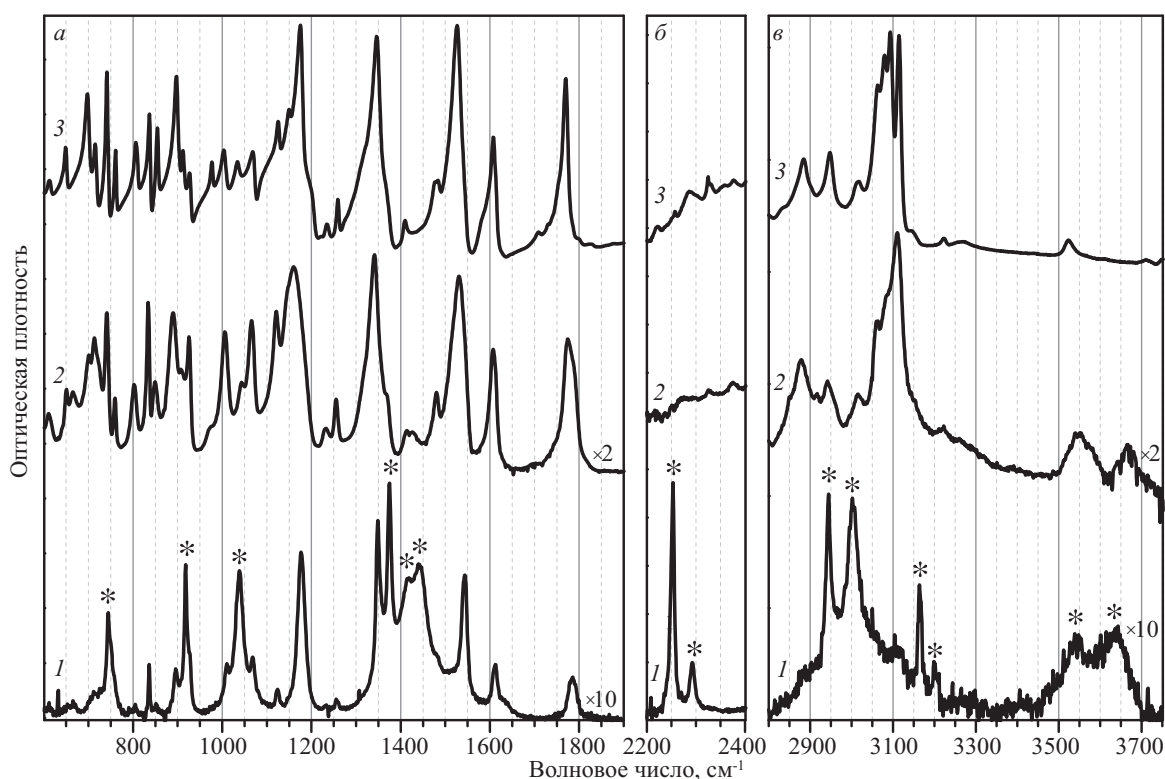


Рис. 5. Спектры поглощения: 1 — 200 мМ раствора ДНФА в ацетонитриле в начале измерений, 2 — того же образца через 2 ч измерений и 3 — порошка ДНФА. Спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали для наглядности

а интенсивности I_5 и I_6 (ДНФА) возрастают примерно в 12 раз, что говорит о соответствующих изменениях концентраций компонентов раствора в слоях толщиной 1.3 (I_5), 0.8 (I_6) и 0.7 мкм (I_7), прилегающих к поверхности кристалла НПВО. Изменения концентрации ацетонитрила, аналогично предыдущему случаю, вызваны его испарением, что приводит к уменьшению его объемной концентрации и соответствующему увеличению объемной концентрации ДНФА. В предположении, что скоростью испарения ДНФА можно пренебречь по сравнению с ацетонитрилом при комнатной температуре, можно считать, что концентрации этих веществ изменяются противоположно друг другу (концентра-

ция ацетонитрила уменьшается, а ДНФА — возрастает). Однако в соответствии с рис. 4 концентрация ДНФА меняется более чем на порядок, что может быть связано только с увеличением плотности молекул ДНФА вблизи кристалла НПВО.

На рис. 5 приведены ИК-фурье-спектры порошка ДНФА и его раствора в ацетонитриле в начале и через 2 ч после начала измерений.

Спектр, измеренный сразу после помещения раствора на кристалл НПВО, представляет собой суперпозицию спектров ДНФА и ацетонитрила, в котором наиболее интенсивными являются линии растворителя ацетонитрила, отмеченные звездочками.

Через 2 ч измерений спектр качественно изменяется (исчезают линии растворителя, происходит смещение и изменение формы линий) и становится близок к спектру порошка ДНФА, но не совпадает с ним. Образец при этом становится гелеобразным. Подобная гелеобразная субстанция образуется и на стеклянной подложке и сохраняется в течение как минимум 10 дней. Рассмотрим наиболее интенсивную линию ацетонитрила на частоте 2253 см^{-1} , не перекрывающуюся с линиями ДНФА. Ее интенсивность убывает, и к 105 мин наблюдение этой линии становится невозможным из-за наличия фонового сигнала и шума. В последующие 15 мин эксперимента спектральные изменения отсутствуют. Сопоставление интенсивностей при заданной концентрации исходного раствора позволяет заключить, что количество молекул ацетонитрила, приходящихся в среднем на одну молекулу ДНФА, уменьшается за 105 мин со 100 до 6.

Таким образом, раствор ДНФА в ацетонитриле за счет испарения растворителя и существенного увеличения плотности переходит в новую жидкую фазу. Поскольку ацетонитрил и ДНФА не взаимодействуют химически, то обнаруженная новая фаза, по всей видимости, стабилизируется водородными связями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помещении растворов на кристалл НПВО их ИК-спектры изменяются во времени за счет изменения концентраций компонентов.

При измерениях в закрытой конфигурации наличие почти насыщенных паров препятствует полному испарению жидкости и на поверхности кристалла НПВО может оставаться тонкий слой жидкого образца. Толщина такого слоя для этанола составляет примерно 10 нм.

Для двухкомпонентных растворов в ИК-спектрах, измеряемых в геометрии НПВО, могут наблюдаться спектральные изменения, связанные с (i) изменением концентраций компонентов за счет испарения и/или (ii) взаимодействием компонентов с кристаллом НПВО. При взаимодействии с кристаллом изменения различны для линий на разных частотах за счет разных глубин проникновения излучения в образец. Разные скорости изменения интенсивностей линий на разных частотах позволяют говорить о неоднородном распределении компонентов раствора в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла НПВО.

Испарение растворителя из раствора ДНФА в ацетонитриле приводит к существенному увеличению концентрации раствора и его переходу в новую жидкую

фазу, стабилизирующуюся, по-видимому, водородными связями.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-01411-а). Авторы работы выражают благодарность А. В. Медведько и И. К. Сакодынской за предоставленные образцы и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балахнина И. А., Брандт Н. Н., Манькова А. А. и др. // ЖПС. 2017. **84**, № 4. С. 628 (Balakhnina I. A., Brandt N. N., Mankova A. A. et al. // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. **84**, N 4. P. 650.)
2. Milosevic M., Sting D., Rein A. // *Spectrosc.* 1995. **10**, N 4. P. 44.
3. Parry D. B., Harris J. M. // *Appl. Spectrosc.* 1988. **42**, N 6. P. 997.
4. Yang R. T., Low M. J. D., Haller G. L., Fenn J. // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. **44**, N 2. P. 249.
5. Free M. L., Miller J. D. // *Langmuir.* 1997. **13**. P. 4377.
6. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Gvyazdovskaya V. L. // *Diamond Relat. Mater.* 2000. **9**, N 12. P. 2002.
7. Мартынова Л. М., Гатилова Е. Г. Адсорбция аминов из растворов на синтетическом алмазе. Киев: Наукова думка, 1975.
8. Shergold H. L., Hartley C. J. // *Int. J. Miner. Process.* 1982. **3**. P. 219.
9. Ponomarev O., Lvova N., Ryazanova A. // *Surface Innovations.* 2018. **6**, N 1–2. P. 71.
10. De La Pierre M., Bruno M., Manfredotti C. et al. // *Mol. Phys.* 2014. **112**, N 7. P. 1030.
11. Lvova N. A., Ananina O. Yu. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2013. **87**, N 9. P. 1515.
12. Thompson P. A., Trojan S. M. // *Nature.* 1997. **389**. P. 360.
13. Staudacher T., Raatz N., Pezzagna S. et al. // *Nat. Commun.* 2015. **6**.
14. Zheng J. M., Chin W. C., Khijniak E. et al. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006. **127**. P. 19.
15. Chai B. H., Zheng J. M., Zhao Q., Pollack G. H. // *J. Phys. Chem. A.* 2008. **112**, N 11. P. 2242.
16. Chai B., Pollack G. H. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. **114**, N 16. P. 5371.
17. Vatsadze S. Z., Medved'ko A. V., Kurzeev S. A. et al. // *Organometallics.* 2017. **36**, N 16. P. 3068.
18. Vatsadze S. Z., Medved'ko A. V., Kazankov G. M., Kurzeev S. A. // *ChemSpider Synth. Pages.* 2013. P. 705.
19. Brandt N. N., Brovko O. O., Chikishev A. Yu., Parashuk O. D. // *Appl. Spectrosc.* 2006. **60**, N 3. P. 288.
20. Lieber C. A., Mahadevan-Jansen A. // *Appl. Spectrosc.* 2003. **57**. P. 1363.
21. Brandt N. N., Chikishev A. Yu., Chulichkov A. I. et al. // *Laser Physics.* 2004. **14**, N 11. P. 1386.

Time Variations in the FTIR Spectra of Liquids Measured in the ATR Configuration**I. G. Shpachenko^{1,a}, N. N. Brandt^{1,b}, A. Yu. Chikishev^{2,c}**

¹*Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

²*International Laser Center of Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

E-mail: ^ashpachenko@physics.msu.ru, ^bbrandt@physics.msu.ru, ^cach@ilc.edu.ru.

Attenuated total reflection (ATR) is often employed in the measurements of FTIR spectra. Such a configuration is convenient for experiments with liquid samples, since pressing them to the surface of the ATR crystal is not necessary. Spectral changes that occur in the course of measurements with liquids are revealed. It is shown that significant variations in the concentrations of components may occur in the ATR-FTIR measurements of solutions. Redistribution of components of a solution in the vicinity of the ATR crystal may lead to inhomogeneity of the sample.

Keywords: IR Fourier spectroscopy, ATR element, diamond, solution.

PACS: 82.80.Gk.

Received 22 February 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 644–650.

Сведения об авторах

1. Шпаченко Ирина Геннадьевна — аспирант; тел.: (495) 939-11-06, e-mail: shpachenko@physics.msu.ru.
2. Брандт Николай Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-06, e-mail: brandt@physics.msu.ru.
3. Чикишев Андрей Юрьевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-17-53, e-mail: ach@ilc.edu.ru.