

УДК 544.723+543.062

ПЬЕЗОКВАРЦЕВОЕ МИКРОВЗВЕШИВАНИЕ КАК СРЕДСТВО МОНИТОРИНГА ФОРМИРОВАНИЯ *IN-SITU* КВАЗИМОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА РЕЗОНАТОРА

**В.Н. Гребенников*, Г.М. Тельбиз, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик,
В.А. Невинский, А.В. Шульженко**

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
пр. Науки 31, Киев 03028, Украина*

На примере изучения методом пьезокварцевого микровзвешивания процесса сорбции 3,3'-дибромтимолсульфоталеина на поверхности золотого электрода резонатора в квазиравновесных условиях эксперимента показано, что линейное увеличение концентрации раствора органического вещества в области малых концентрационных изменений вызывает характерное понижение частоты резонанса, обусловленное последовательными процессами образования на поверхности электрода квазимономолекулярных слоев. Разработанные подходы могут быть применены для определения эффективной толщины формируемых из растворов квазимономолекулярных слоев веществ.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки, толщина которых соизмерима с расстоянием действия поверхностных сил, можно рассматривать как слои с особыми, по сравнению с объемными материалами, структурными и термодинамическими характеристиками. Метод их формирования составляет важный раздел современных нанотехнологий, преследующих цель получения пленок функциональных материалов для медицины, микро- и оптоэлектроники, солнечной энергетики, сенсорики и т.д. [1, 2]. Оценка параметров тонких пленок и, в первую очередь, такого, как толщина, проводят, как правило, *ex-situ* с помощью электрических методов или методов эллипсометрии [3, 4]. В случае, когда пленка сформирована непосредственно на поверхности электрода пьезокварцевого резонатора (ПКР), ее толщину для условий *ex-situ* можно также определить методом пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМВ), используя классическое уравнение Зауэрбрея [5], связывающее линейное изменение частоты ПКР с приростом массы пленки на поверхности электрода резонатора.

При использовании ПКМВ для анализа жидких сред [6–11] уравнение Зауэрбрея пре-

терпевает значительные изменения, так как, в отличие от условий *ex-situ*, частота колебаний ПКР становится зависимой также от физических характеристик жидкости, в частности, от ее плотности, коэффициента динамической вязкости и диэлектрической постоянной, межфазных свойств жидкости на границе с электродом ПКР [9, 10], а в случае, когда жидкая среда является раствором сильного электролита, – и от удельной проводимости раствора [11]. Пьезокварцевый резонатор, погруженный в жидкость, испытывает с ее стороны демпфирующее воздействие, что создает дополнительное сопротивление движению резонатора. Поэтому при интерпретации полученных данных следует также учитывать влияние на сопротивление движению ПКР частоты его колебаний, материала электродов возбуждения и шероховатости их поверхности [12].

Таким образом, оценить параметры тонких пленок, сформированных или формируемых на осциллирующей поверхности резонатора, погруженного в жидкость, – задача трудновыполнимая. Для ее решения необходимо изыскивать новые подходы.

Так, для оценки *ex-situ* с помощью уравнения Зауэрбрея толщины слоев алкоксидов, последовательно формируемых адсорбцией из

* "Контактный" автор vng2005@yandex.ru

растворов на поверхности электродов ПКР, в работе [13] предложено периодически извлекать ПКР из раствора. Использование такого подхода позволило авторам работы следить за процессом мономолекулярного наслаивания оксидной пленки и определять толщины полученных слоев. Однако, таким образом исследовать процессы самоорганизации слоев пленок на электродах ПКР во времени непосредственно в растворах в квазиравновесных условиях не представляется возможным.

Цель данной работы – используя ПКМВ для жидких сред и создав квазиравновесные условия плавным увеличением концентрации вещества в растворе по линейному закону, попытаться осуществить *in-situ* мониторинг формирования на поверхности электрода ПКР квазимономолекулярных слоев вещества и количественно оценить толщины сформированных слоев.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При контакте электрода ПКР с чистым растворителем изменение частоты резонатора $\Delta f_{0(l)}$ представляет собой разность между частотами его резонанса $f_{0(l)}$ и f_0 , измеренными соответственно в растворителе и на воздухе.

В случае, когда на поверхности электрода ПКР, погруженного в раствор, сорбируется вещество, по окончании процесса сорбции устанавливается новое конечное значение частоты $f_{S(l)}$. Результирующее приращение частоты при этом можно представить в виде $\Delta f_{S(l)} = f_{S(l)} - f_0$ и рассматривать как алгебраическую сумму двух изменений частот. Первое из них обусловлено влиянием массы вещества, присоединяемой к поверхности электрода ПКР, а второе – влиянием на частоту резонанса ПКР физических характеристик раствора. Согласно [14], результирующее приращение может быть представлено как

$$\Delta f_{S(l)} = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q c_q}} \left(\Delta \rho_m + \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{4\pi f_0}} \right) = -\frac{f_0^2 \rho_l \delta_f}{\sqrt{\rho_q c_q}} \left(1 + \frac{2\rho_\xi \Delta \xi^z}{\rho_l \delta_f} \right), \quad (1)$$

где $\rho_q = 2,651 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ – плотность α -кварца [12], $c_q = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ – модуль его упругости [15], $\Delta \rho_m$ – масса присоединенного к поверхности электрода ПКР вещества, отнесенная к занимаемой этим веществом площади, $\Delta \xi^z$ – толщина слоя и ρ_ξ – объемная плотность вещества. Параметр $\delta_f = \eta_l^{1/2} (\pi f_0 \rho_l)^{-1/2}$ – характе-

ризует глубину затухания генерируемой ПКР скорости сдвиговой волны в жидкости. Здесь η_l и ρ_l – динамическая вязкость и плотность раствора, соответственно. В случае сильно разбавленных растворов плотность и вязкость раствора практически не отличаются от значений этих параметров для чистого растворителя. Поэтому для таких растворов в узком диапазоне изменения концентраций растворенного вещества величину δ_f можно считать постоянной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте были использованы резонаторы АТ-среза (USI System Co., Japan) с основной частотой резонанса $f_0 = 10 \text{ МГц}$, диаметром пьезопластины ПКР $(1,60 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ м}$ с симметрично расположенными по сторонам золотыми электродами диаметром $(8,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Поверхность золотых электродов с целью уменьшения влияния ее шероховатости на результаты измерений обрабатывали по методике, описанной в [16, 17]. После обработки шероховатость поверхности электродов согласно данным АСМ составила $\pm 4 \text{ нм}$. Один из электродов использовали в качестве рабочего с геометрической площадью поверхности $A = (50,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ и чувствительностью пьезопластины к массе $0,450 \cdot 10^{12} \text{ Гц} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Для измерения резонансной частоты ПКР, погруженного в раствор, применен автогенераторный метод [18, 19]. Резонатор как частотно задающий элемент был включен в электрическую цепь генератора колебаний высокой частоты, собранного на инверторах ТТЛ (серия 555ЛН1).

В работе была использована экспериментальная установка непрерывного дозирования раствора, схематически изображенная на рис. 1.

Основными элементами этой установки были проточная ячейка 10 (Universal Sensors Inc., USA) с резонатором, емкость интенсивного перемешивания 3 с мешалкой 8, оптическая проточная кювета 9 спектрофотометра SPECOL 11 и перистальтический насос MS-CA 4/820 с тремя каналами 4, 5, 6. Вспомогательными узлами для установки служили емкость 1 с бидистиллированной водой, емкость 2 с раствором дозируемого вещества и переключатель потоков 7. Пьезокварцевую пластину резонатора фиксировали в ячейке 10 между двумя специально

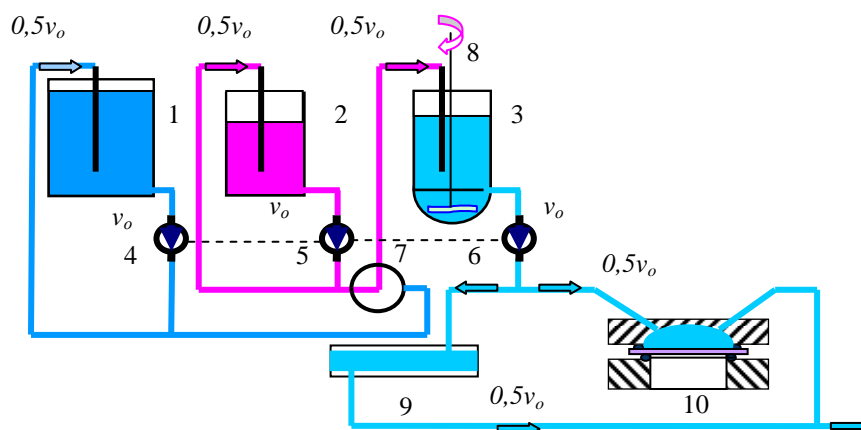


Рис. 1. Схема экспериментальной установки непрерывного дозирования раствора одновременно в проточную ячейку с ПКР и оптическую проточную кювету спектрофотометра

предусмотренными для этого кольцами из силиконовой резины. Так как дифференциальная массовая чувствительность рабочей поверхности пьезопластины ПКР имеет гауссову форму [5, 20], контакт такого уплотнения не оказывал влияния на частоту резонанса ПКР во времени как при измерениях на воздухе, так и при измерениях в жидкости, что подтверждают данные, представленные на рис. 2.

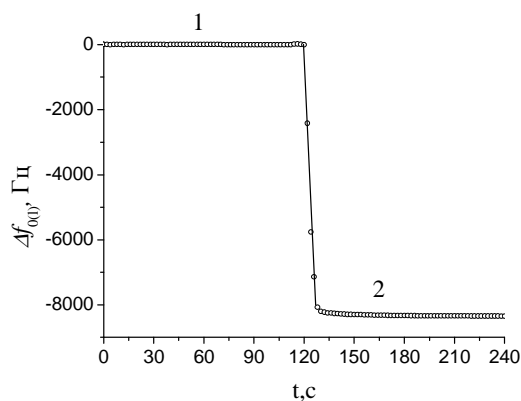


Рис. 2. Временные характеристики зафиксированного в проточной ячейке ПКР, измеренные в воздушной среде (1) и после полного заполнения ячейки бидистиллированной водой (2). Температура воды $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, объемная скорость ее подачи в ячейку $v_0 = (8,90 \pm 0,30) \times 10^{-3} \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$

Автогенератор, ПКР и узлы установки, где циркулировал раствор, термостатировали при температуре $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, что обеспечивало нестабильность частоты менее $2 \cdot 10^{-8}$ за период измерения показаний в течение 20 минут, а также постоянство гидродинамических и теп-

ловых условий эксперимента. Таким образом, удалось достичь воспроизводимых результатов измерений частоты *in-situ* при контроле над последовательными стадиями формирования слоев молекул сорбата. В качестве сорбата был использован кислотно-основной индикатор 3,3'-дибромтимолсульфоталеин (БТС) квалификации ч.д.а. Плотность его $\rho_\xi = 1,25 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а декремент частоты равен $\pm 3,50 \cdot 10^{-2} \text{ нм} \cdot \text{Гц}^{-1}$. Растворы БТС готовили на свежеприготовленной бидистиллированной воде. Глубина затухания скорости сдвиговой волны δ_f в условиях эксперимента равнялась 179 нм.

Проточная цилиндрическая емкость 3 (рис. 1) со сферическим дном и мешалкой задавала линейный закон изменения концентрации дозируемого вещества как в измерительной микрокамере проточной ячейки 10, так и в оптической кювете спектрофотометра 9. Таким образом, удавалось одновременно, в реальном масштабе времени, следить как за изменениями частоты резонанса $\Delta f_{S(t)}$ ПКР, так и за изменениями оптической плотности $D(t)$ раствора, который поступал с постоянной объемной скоростью потока $0,5v_0$ в измерительную камеру ячейки с ПКР и оптическую кювету 9 спектрофотометра.

При режиме работы, близком к идеальному перемешиванию, концентрация распределенного вещества $C(t)$ в каждой точке емкости 3, а также концентрация вещества $C_{\text{вых}}$ в потоке на выходе из нее были одинаковыми. Объемную скорость подвода растворенного вещества устанавливали $v_{\text{ex}} = 0,5v_0$, а скорость его

отвода поддерживали $v_{\text{вых.}} = v_0$, в результате чего концентрация вещества на выходе из емкости 3 линейно зависела от времени

$$dC(t) = C_{\text{ex}}^0 \frac{0,5v_0}{V_0} dt, \quad (2)$$

где V_0 – начальный объем растворителя в емкости 3; v_0 – объемная скорость, задаваемая перистальтическим насосом.

Перед началом измерений емкость 2 экспериментальной установки заполняли раствором БТС с известной начальной концентрацией $C_{\text{БТС}}^0 \equiv C_{\text{ex.}}^0$, а емкость 3 – чистым растворителем с известным начальным объемом V_0 .

Результаты спектрофотометрических измерений во времени оптической плотности $D(t)$ раствора БТС при $\lambda_{\text{эфф}} = 605$ нм и длине поглощающего слоя $l = 2,00$ см для двух разных скоростей потока представлены на рис. 3.

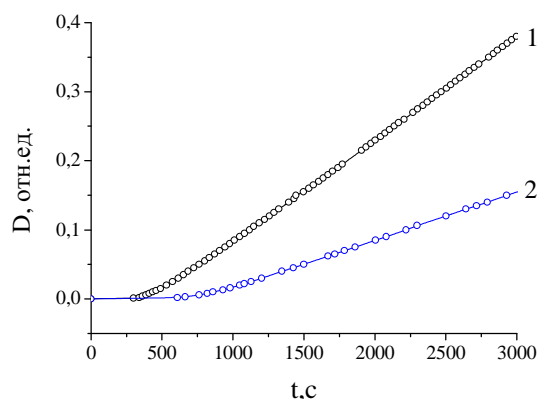


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора БТС в оптической кювете спектрофотометра при объемных скоростях потока раствора $v_{\text{вых}} = (8,90 \pm 0,30) \times 10^{-3}$ мл·с⁻¹ (1) и $v_{\text{вых}} = (4,45 \pm 0,20) \times 10^{-3}$ мл·с⁻¹ (2). $C_{\text{БТС}}^0 = (1,60 \pm 0,01) \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $V_0 = 100,0 \pm 0,1$ мл и $20,0 \pm 0,2$ °С.

Как видно из рисунка, характер изменения оптической плотности симбиатен изменению концентрации раствора в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера. Линейная зависимость сохраняется и при уменьшении величины скорости потока, однако при этом увеличивается время выхода установки на линейный режим работы. Так, для постоянной скорости потока $v_{\text{вых.}} = (4,45 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$ мл·с⁻¹ время выхода экспериментальной установки на рабочий режим $\tau_0 = 816$ с. Спустя это

время соблюдается линейная зависимость $\Delta D(t) = (7,093 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} t$ с коэффициентом корреляции $R = 0,99996$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При пропускании через проточную ячейку раствора БТС, концентрация $C(t)$ которого, начиная с момента выхода установки на рабочий режим при значении $\tau_0 = 816$ с, непрерывно повышалась в соответствии с зависимостью (2), наблюдалось понижение частоты резонанса ПКР (рис. 4).

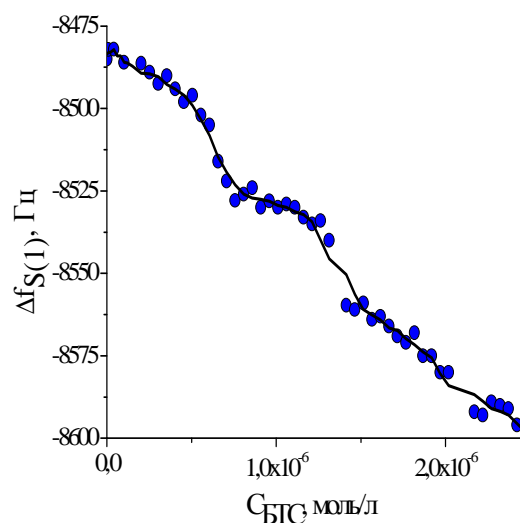


Рис. 4. Изменение частоты ПКР резонатора при линейном повышении концентрации раствора БТС в проточной ячейке. $v_0 = (8,90 \pm 0,30) \times 10^{-3}$ мл·с⁻¹, $C_{\text{БТС}}^0 = (1,60 \pm 0,01) \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $V_0 = 100,0 \pm 0,1$ мл, и $20,0 \pm 0,2$ °С

Из этого рисунка видно, что линейное увеличение концентрации раствора БТС и соответствующее ему приращение частоты резонанса $\Delta f_{S(t)}$ удовлетворительно коррелируют между собой с коэффициентом корреляции $R = -0,99622$. Последнему соответствует линия регрессии $\Delta f_{S(t)} = -(531,06 \pm 5,42) \cdot 10^5 C(t) - (8477 \pm 1)$ в области только высоких концентраций БТС. В области же низких концентраций вещества наблюдается некоторый разброс экспериментальных значений $\Delta f_{S(t)}$ относительно линии регрессии, который превышает погрешность проводимых измерений, а сама зависимость напоминает периодическую затухающую по амплитуде функцию, асимптотически стремящуюся к линейной функции в области более высоких концентраций

сорбата. Для низких концентраций прирост общей концентрации БТС в растворе на величину $(0,75 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$ моль/л приводит к понижению частоты резонанса на постоянную среднюю величину, равную $\Delta \bar{f} = -37 \pm 2$ Гц.

Такой характер поведения функции отклика ПКР в узком диапазоне низких концентраций БТС может быть обусловлен сорбцией молекул БТС поверхностью золотого электрода резонатора с образованием на ней упорядоченного слоя. Действительно, в рассматриваемом диапазоне изменения низких концентраций БТС вязкость и плотность раствора изменяются незначительно. Поэтому их можно считать постоянными величинами и приравнять их по величине к соответствующим числовым значениям вязкости и плотности чистого растворителя. Тогда, согласно зависимости (1), приращение частоты ПКР в растворе будет определяться приращением толщины слоя сорбата на поверхности золотого электрода. Это позволяет рассчитать эффективную площадь $\sigma_{БТС}$, которую занимает молекула сорбата с молекулярной массой $M_{БТС}$ и объемной плотностью $\rho_{БТС}$ в насыщенном квазимолекулярном слое при эффективной толщине $\Delta \xi_{БТС}$:

$$\sigma_{БТС} = \frac{M_{БТС} A}{N_A \Delta M_{БТС}}, \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро, $M_{БТС} = 624,39 \cdot 10^{-3}$ кг·моль $^{-1}$.

Предположив, что среднему значению приращения частоты $\Delta \bar{f}$ соответствует толщина квазимолекулярного слоя из молекул БТС, адсорбированных на поверхности электрода, а декремент частоты $\pm 35,0 \cdot 10^{-12}$ мГц $^{-1}$, прямой расчет его массы и толщины дает соответствующие числовые величины $\Delta M_{БТС} = (82,1 \pm 2,4) \cdot 10^{-12}$ кг и $\Delta \xi_{БТС} = (13,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-10}$ м при величине эффективной площади, занимаемой молекулой в адсорбированном слое $\sigma_{БТС} = (63,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-20}$ м 2 с эффективным средним диаметром $\bar{d}_{БТС} = (9,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ м.

Для подтверждения полученных результатов проведено структурно-пространственное моделирование и оптимизация пространственного строения молекулы БТС. На рис. 5 изображена структура молекулы БТС, полученная в результате структурно-пространственного моделирования и энергетической оптимизации с применением программы Chem3D Ultra.

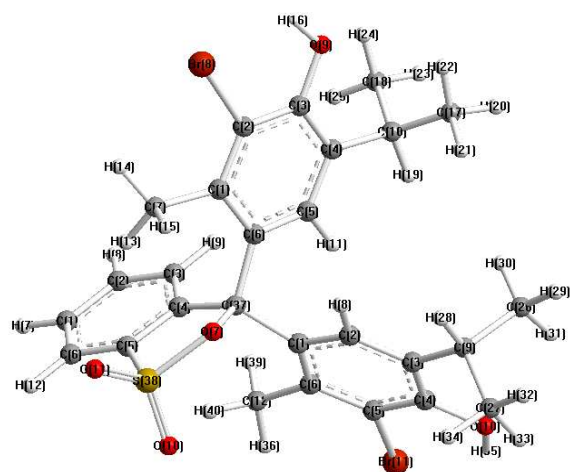


Рис. 5. Структура молекулы 3,3'-дибромтимол-сульфоталеина.

$$\delta_{H(29)-H(12)} = 11,191 \times 10^{-10} \text{ м},$$

$$\delta_{H(29)-H(7)} = 11,936 \times 10^{-10} \text{ м},$$

$$\delta_{Br(8)-Br(11)} = 10,581 \times 10^{-10} \text{ м},$$

$$\delta_{Br(8)-O(10)enol} = 9,974 \times 10^{-10} \text{ м}$$

Согласно расчету с учетом взаимно-пространственного расположения донорных атомов молекулы, максимальное расстояние между наиболее удаленными друг от друга атомами в молекуле оказалось меньше, чем экспериментально определенная величина $\Delta \xi_{БТС}$. Исходя из структуры молекулы БТС, эффективный средний диаметр для ее посадочной площадки должен превышать среднюю величину $\bar{d}_{БТС} = (9,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ м, рассчитанную из экспериментальных данных.

Такое несоответствие можно объяснить, если предположить, что в растворе каждая молекула БТС находится в гидратированной форме и ее в адсорбированном слое следует рассматривать как аддукт с молекулярной массой $M_A(n)$, который представляет собой молекулу БТС с присоединенными n молекулами воды. Тогда для расчета плотности этого аддукта $\rho_A(n)$ можно использовать следующую формулу

$$\rho_A(n) = \frac{\rho_{БТС} \rho_{H_2O} M_A(n)}{M_{БТС} \rho_{H_2O} + n M_{H_2O} \rho_{БТС}}. \quad (4)$$

Эффективную же толщину такого слоя δ_A можно рассчитать из экспериментальных данных, воспользовавшись формулой (1), полагая при этом, что $\Delta \xi = \delta_A$ и $\rho_{\xi} = \rho_A(n)$.

Расчет эффективной площади σ_A , занимаемой аддуктом в насыщенном адсорбированном слое, проводили по формуле

$$\sigma_A = \frac{2f_0^2}{N_A \sqrt{\rho_q c_q}} \left(\frac{M_{БТС}}{\rho_{БТС}} + n \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \right) \frac{\rho_A(n)}{(-\Delta f)} \quad (5)$$

Расчеты по приведенным формулам при разном числе молекул воды, входящих в состав аддукта, показали, что только при значении $n=5$ эффективная площадь $\sigma_A=(72,7 \pm 5,2) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ с эффективным средним диаметром $\bar{d}_A=(10 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ соответствует эффективной толщине слоя $\delta_A=(13,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Результаты расчетов находят удовлетворительное подтверждение при рассмотрении структуры молекулы БТС (рис. 5). В ней расстояние $\delta_{H(29)-H(12)}$ между наиболее удаленными друг от друга атомами H(29)–H(12), которые определяют эффективный средний диаметр аддукта, составляет $10,581 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (в случае H(29)–H(7), $\delta_{H(29)-H(7)}=11,936 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). С другой стороны, в эффективную толщину адсорбированного слоя также вносит вклад как расстояние $\delta_{Br(8)-Br(11)}=10,581 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ между наиболее удаленными друг от друга атомами брома (либо $\delta_{Br(8)-O(10)_{enol}}=9,974 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ между атомами Br(8)–O(10)_{enol}) молекулы БТС, так и размер молекул воды, присоединенных к ним. Действительно, если эффективная толщина адсорбированного слоя, определенного из эксперимента, составляет $\delta_A=(13,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, то разница между этой величиной и расстояниями $\delta_{Br(8)-Br(11)}$ и $\delta_{Br(8)-O(10)_{enol}}$ дает усредненную величину $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, которая близка к длине диполя молекулы воды.

Таким образом, в пределах погрешности соответствующие числовые величины, полученные расчетным и экспериментальным методами, совпадают.

ВЫВОДЫ

На примере изучения методом пьезокварцевого микровзвешивания сорбции 3,3'-дибромтимолсульфоталеина на поверхности золотого электрода резонатора в квазиравновесных условиях эксперимента показано, что линейное увеличение концентрации раствора органического вещества в области малых концентрационных изменений вызывает характерное понижение частоты резонанса, обусловленное последовательными процессами образования на поверхности электрода квазиномолекулярных слоев молекул вещества. Получены эффективные толщины квазиномолекулярного слоя 3,3'-дибромтимолсульфоталеина и эффективной площади, занимаемой молекулой этого сорбата,

которые удовлетворительно согласуются с аналогичными геометрическими размерами молекулы 3,3'-дибромтимолсульфоталеина, рассчитанными теоретически с использованием программы Chem3D Ultra. Предлагаемые подходы могут быть применены как для мониторинга процессов последовательного формирования из растворов квазиномолекулярных слоев пленок чувствительных покрытий химических сенсоров пьезосорбционного типа, так и для разработки методик определения эффективных толщин квазиномолекулярных слоев органических веществ и площадок поперечного сечения молекул сорбата.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Catchpole K.R., McCann M.J., Weber K.J., Blakers A.W.* A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 2: Foreign substrates // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2001. – V. 68, N 2. – P. 173–215.
2. *Yimit A., Rossberg A.G., Amemiya T., Itoh K.* Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review // *Talanta.* – 2005. – V. 65, N 5. – P. 1102–1109.
3. *Collins R.W., An I., Chen C., et al.* Advances in multichannel ellipsometric techniques for in-situ and real-time characterization of thin films // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 469–470. – P. 38–46.
4. *Innocenzi P., Martucci A., Guglielmi M., et al.* Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors // *Sens. Actuators B.* – 2001. – V. 76, N 1–3. – P. 299–303.
5. *Sauerbrey G.* Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // *Z. Phys. Chem.* – 1959. – Bd. 155. – S. 206–222.
6. *Numara T., Okauhara M.* Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids // *Anal. Chim. Acta.* – 1982. – V. 142. – P. 281–284.
7. *Yao S.Z., Nie L.H.* Some aspects of the recent development of drug ion-selective electrodes // *Anal. Proc.* – 1987. – V. 24, N 11. – P. 336–337.
8. *Kanazawa K.K., Gordon J.G.* The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid // *Anal. Chem. Acta.* – 1985. – V. 175. – P. 99–105.
9. *Schumacher R.* Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig// *Angew. Chem.* – 1990. – V. 102, N 4. – P. 347–361.

10. Shen D., Kang Q., Zhang P. et al. Frequency response to liquid density of a piezoelectric quartz crystal sensor with longitudinal wave // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 525, N 2. – P. 205–211.
11. Yao S.Z., Zhou T.A. Dependence of the oscillation frequency of a piezoelectric crystal on the physical parameters of liquids // *Anal. Chim. Acta.* – 1988. – V. 212. – P. 61–72.
12. Martin S.J., Frye G.C., Ricco A.J., Senturia S.D. Effect of surface roughness on the response of thickness-shear mode resonators in liquids // *Anal. Chem.* – 1993. – V. 65, N 20. – P. 2910–2922.
13. Ichinose I., Senzu H., Kunitake T. Stepwise Adsorption of Metal Alkoxides on Hydrolyzed Surfaces A Surface Sol-Gel Process // *Chem. Lett.* – 1996. – V. 25, N 10. – P. 831–832.
14. Martin S.J., Granstaff V.E., Frye G.C. Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading // *Anal. Chem.* – 1991. – V. 63, N 20. – P. 2272–2281.
15. Ballato A. Frequency-Temperature-load Capacitance Behavior of Resonators for TCXO Application // *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* – 1978. – V. 25, N 4. – P. 185–191.
16. Gotoh K., Nakata Y. The detergency phenomena of a solid oily contaminant assessed with a quartz crystal microbalance (QCM) // *J. Oil Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – V. 53. – P. 489–454.
17. Gotoh K., Tagawa Y, Tabata I. A quartz crystal microbalance simulation to examine the effect of ultraviolet light treatment on characteristics of polyethylene surface// *J. Oleo. Sci.* – 2008. – V. 57, N 9. – P. 495–501.
18. Nomura T., Watanabe M., West T.S. Behaviour of piezoelectric quartz crystals in solutions with application to the determination of iodide // *Anal. Chim. Acta.* – 1985. – V. 175. – P. 107–116.
19. Кузнецов Л.А., Припачкин В.И., Милонов М.В. Исследование эффективности автогенераторного метода измерения для пьезокварцевого микровзвешивания в жидкой среде // *Датчики и системы.* – 2004. – № 3. – С. 39–42.
20. Бельков В.М., Малиновская Л.М. Пьезоэлектрический метод определения примесей в жидкостях // *ЖАХ.* – 1984. – Т. 39, № 9. – С. 1614–1620.

Поступила 24.04.2010, принята 13.05.2010

П'єзокварцове мікрозважування як засіб моніторингу формування *in-situ* квазімономолекулярних шарів тонких плівок речовин на поверхні електрода резонатора

В.М. Гребенніков, Г.М. Тельбиз, Л.М. Погоріла, П.А. Манорик, В.О. Невінський, О.В. Шульженко

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
пр. Науки 31, Київ 03028, Україна, vng2005@yandex.ru*

На прикладі вивчення методом п'єзокварцевого мікрозважування процесу сорбції 3,3'-дибромтимолсульфоталеїну на поверхні золотого електрода резонатора в квазірівноважних умовах експерименту показано, що лінійне збільшення концентрації розчину органічної сполуки в області малих концентраційних змін викликає характерне зменшення частоти резонансу, що обумовлено послідовними процесами утворення на поверхні електрода квазімономолекулярних шарів молекул речовини. Розроблені підходи можуть бути застосовані для визначення ефективної товщини квазімономолекулярних шарів речовин, що формуються з розчинів.

QCM as Way for Monitoring of Quasi-Monomolecular Layers of the Thin Film Formation *in-situ* on the Electrode Surface Resonator

V.N. Grebennykov, G.M. Telbiz, L.M. Pogorelaya, P.A. Manorik, V.A. Nevinsky, A.V. Shulzhenko

*Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauky Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, vng2005@yandex.ru*

The process of sorption of 3,3'-dibromtimolsulfoftalein on the surface of the gold electrode of the resonator was investigated by the method of the quartz crystal microbalance. It has been shown that under near-equilibrium conditions of an experiment linear growth of concentration of solution of organic compound within the area of small concentration changes causes a characteristic diminishing of resonance frequency. This fact has been found to be conditioned by the successive processes of a monolayer formation of matter molecules on the surface of electrode. Developed approaches can be applied to determination of effective thickness of quasi-monomolecular layers formed from the solutions.