

02;07;11;12

Исследование деформации молекул алканов на поверхности металла при повышенной температуре методом ИК-спектроскопии

© В.И. Веттегрень, А.И. Тупицына

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 10 июня 1997 г.

Обнаружено увеличение валентного угла в CH_2 группах молекул алканов при плавлении кристаллитов в образцах церезиновой смазки на алюминиевой подложке. Этот эффект объясняется сжатием образца за счет усиления адгезии к подложке при плавлении кристаллитов.

Исследуются образцы церезиновой смазки ОКБ-122-7-5 толщиной $\sim 1-10 \mu\text{m}$ на алюминиевой подложке при комнатной температуре и температуре $\sim 90^\circ\text{C}$.

В ИК-спектрах смазки при комнатной температуре присутствует дублет $720-730 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), возникающий вследствие расщепления частот маятниковых колебаний метиленовых групп в орторомбической кристаллической ячейке [1]. При нагревании образцов до температуры $\sim 85^\circ\text{C}$ указанный дублет исчезает, что является признаком термического разрушения кристаллитов с орторомбической ячейкой.

На рис. 2 приведены участки ИК-спектров смазки в области $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и 90°C . В этой области наблюдаются три сильных полосы: 2850 , 2920 и 2960 cm^{-1} . Видно, что при нагревании увеличилось отношение интенсивности полосы 2920 (A_{2920}) к интенсивности полосы 2850 cm^{-1} (A_{2850}). Эти полосы относятся к валентным симметричным и антисимметричным колебаниям метиленовых групп [1]. Кроме того, в спектрах расплавов максимумы указанных полос смещены в коротковолновую область на $5-6 \text{ cm}^{-1}$ (полоса 2920 cm^{-1}) и на $2-3 \text{ cm}^{-1}$ (полоса 2850 cm^{-1}).

Интенсивность в ИК-спектрах прямо пропорциональна квадрату производной дипольного момента перехода по нормальной координате [2].

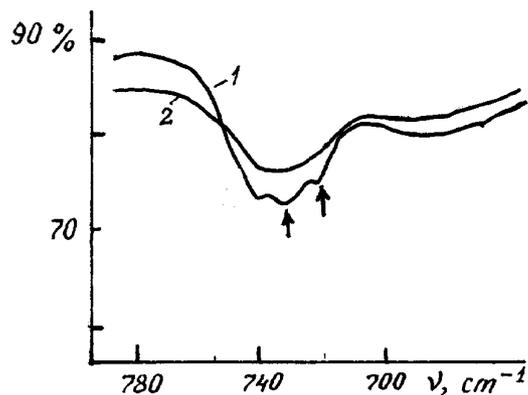


Рис. 1. ИК-спектр пропускания смазки ОКБ-122-7-5 на алюминиевой подложке в области $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Толщина слоя $\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$. ν — волновое число. Стрелками обозначен дублет $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$. 1 — $T = 25^\circ\text{C}$. 2 — $T = 90^\circ\text{C}$.

Рассмотрим выражения для производных дипольного момента группы —
 $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ — по нормальным координатам $(\partial\mu/\partial Q)$ колебаний типа B_{2u}
(симметричное) и B_{3u} (антисимметричное) [2].

Для колебаний типа B_{2u}

$$(\partial\mu/\partial Q) = \sqrt{2}(\partial\mu_1/\partial q_1 + \partial\mu_1/\partial q_2) \cos(\varphi/2) l_{q(st)}, \quad (1)$$

для колебаний типа B_{3u}

$$(\partial\mu/\partial Q) = \sqrt{2}(\partial\mu_1/\partial q_1 - \partial\mu_1/\partial q_2) \cos(\varphi/2) l_{q(st)}, \quad (1a)$$

где $\partial\mu_1/\partial q_1$, $\partial\mu_1/\partial q_2$ — производные дипольного момента С—Н-связи
в группе CH_2 по "своей" и "противоположной" координате, φ —
валентный угол в группе CH_2 , $l_{q(st)}$ — коэффициент формы колебания.

Из (1) и (1a) следует:

$$A_{2920}/A_{2850} = K \text{tg}^2 \varphi/2, \quad (2)$$

где K — коэффициент, зависящий от производных дипольного момента
перехода СН-колебаний по естественным координатам. Из (2) следует,
что увеличение отношения A_{2920}/A_{2850} может быть объяснено ростом
валентного угла φ между С—Н связями.

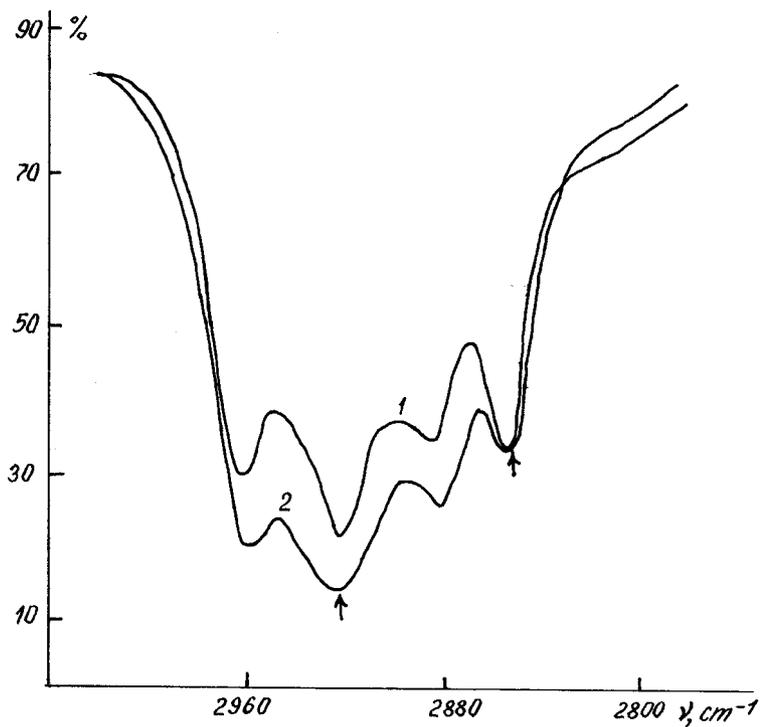


Рис. 2. ИК-спектр пропускающая смазки ОКБ-122-7-5 на алюминиевой подложке в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Толщина слоя $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$. ν — волновое число. Стрелками обозначены полосы антисимметричных колебаний СН-групп ($\sim 2920\text{ см}^{-1}$) и симметричных колебаний СН₂-групп ($\sim 2850\text{ см}^{-1}$). 1 — $T = 25^\circ\text{C}$, 2 — $T = 90^\circ\text{C}$.

При плавлении кристаллитов в образцах смазки отношение A_{2920}/A_{2850} увеличивается в 1.2–1.3 раза. Если принять исходное значение φ равным 109° , то из (2) следует, что такое изменение отношения интенсивностей исследуемых полос соответствует изменению угла на $5\text{--}6^\circ$. Возможно, однако, что полученные величины несколько завышены, поскольку нами не учитывалась слабая зависимость члена $\partial\mu_1/\partial q_2$ от валентного угла.

Изменение геометрии CH_2 группы должно приводить к изменению ряда членов в матрицах кинематических коэффициентов и силовых констант молекулы, и, следовательно, к изменению характеристических частот [2].

Нами были выполнены расчеты характеристических частот валентных колебаний группы $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ с измененным валентным углом. Значения силовых констант для исходной геометрии группы $(\text{CH}_2)_2$ были заимствованы из [3]. Предполагалось, что сдвиги частот исследуемых колебаний обусловлены в основном изменением валентного угла в CH_2 -группе, поэтому в матрице силовых констант варьировались лишь члены, "содержащие" соответствующую координату. Незначительные изменения силовых констант взаимодействия угловых координат не влияют на значения частот валентных колебаний связей CH . В итоге при увеличении φ на 4° и уменьшении силовой постоянной взаимодействия координат связи CH и угла φ на $0.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (исходное значение этой силовой константы принималось равным $0.6 \cdot 10^6$ [3]) были получены сдвиги, совпадающие с экспериментальными.

Коротковолновые сдвиги полос CH -валентных колебаний при плавлении кристаллитов могут быть обусловлены ростом концентрации гош-конформеров [4], однако увеличение концентрации гош-конформеров приводит к уменьшению интегральных интенсивностей исследуемых полос [5]. Мы не обнаружили уменьшения суммарных интегральных интенсивностей полос CH -валентных колебаний метиленовых групп при нагревании образцов до 90° . Для образцов толщиной $1.5 \mu\text{m}$ суммарные интегральные интенсивности исследуемых полос при плавлении кристаллитов остаются неизменными, а для более "толстых" образцов увеличиваются (рис. 1). Следовательно, при плавлении кристаллитов в исследуемых образцах концентрации гош-конформеров в молекулах алканов не растет, и наблюдаемые коротковолновые сдвиги исследуемых полос обусловлены увеличением валентного угла в CH_2 -группе.

Известно, что изменения валентных углов и связей в молекулах, приводящие к коротковолновому сдвигу характеристических частот и изменению интенсивностей полос в ИК-спектрах, происходят при сжатии образца [6]. Образование гош-конформеров в этом случае затруднено из-за стерических препятствий, возникающих при сжатии образца.

Таким образом, изменения в ИК-спектрах церезиновой смазки при нагревании образцов до 90°C, позволяют сделать вывод о том, что при плавлении кристаллитов происходит сжатие исследуемых образцов.

Обнаруженный эффект, по нашему мнению, объясняется усилением смачивания металлической подложки образцом при плавлении кристаллитов (областей сильного межмолекулярного взаимодействия), а также увеличением площади контакта поверхностей двух материалов. Усиление адгезионного притяжения молекул алканов к алюминиевой подложке может служить причиной сжатия образца.

Список литературы

- [1] *Snyder R.G.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3229.
- [2] *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
- [3] *Грибов Г.А., Дементьев В.А., Тодоровский А.Т.* // Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. М.: Наука. 1986. 496 с.
- [4] *Snyder R.G., Strauss H.L., Elliger C.A.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 26. P. 5145.
- [5] *Casal H.L., Cameron D.G., Mantch H.H.* // Can. J. Chem. 1983. V. 84. N 8. P. 1736.
- [6] *Wong P.T.T., Chagwedera T.E., Mantch H.H.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87.