

07;12

Исследование структуры тонких слоев гексадекана на металлической подложке 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 15 сентября 1997 г.

При помощи ИК-спектроскопии исследуется структура слоев гексадекана толщиной $0.5\text{--}10\ \mu\text{m}$ на металлической подложке в области $3000\text{--}2800\ \text{cm}^{-1}$. Результаты позволили предположить, что в слоях толщиной от 3 до $10\ \mu\text{m}$ существуют флуктуации плотности, а в более тонких — гексадекан кристаллизуется.

Изучение строения тонких слоев смачивающей жидкости на поверхности твердых тел представляет большой интерес для физики и химии поверхности. В настоящем сообщении будут приведены результаты исследований структуры гексадекана ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) в слоях от ~ 0.5 до $10\ \mu\text{m}$ на поверхности Al при помощи ИК-спектроскопии. (Температура плавления гексадекана при 1 ат равна 18.2°C).

Пластинки Al промывали ацетоном, мягкой кисточкой наносили слой $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и устанавливали в горизонтальном положении в приставку для внешнего отражения, помещенную в кюветном отделении ИК-спектрофотометра Spesord-75 IR. Луч света направлялся на подложку под углом 20° и проходил через слой образца до и после отражения от металла. Спектры регистрировали при 25°C . Толщина слоя определялась при помощи взвешивания и по интенсивности "реперной" полосы $1378\ \text{cm}^{-1}$. Перекрывающиеся полосы разделяли по программе Peakfit.

На рис. 1 показан ИК-спектр слоя гексадекана толщиной $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ области $2800\text{--}3000\ \text{cm}^{-1}$. В исследуемой области присутствуют полосы 2924 и $2855\ \text{cm}^{-1}$, 2959 и $2873\ \text{cm}^{-1}$, приписанные CH_2 и CH_3 анти- и симметричным колебаниям соответственно, а также полоса $\sim 2900\ \text{cm}^{-1}$, приписанная ферми-резонансному взаимодействию CH_2 симметричной моды с обертоном CH_2 ножничной моды [1].

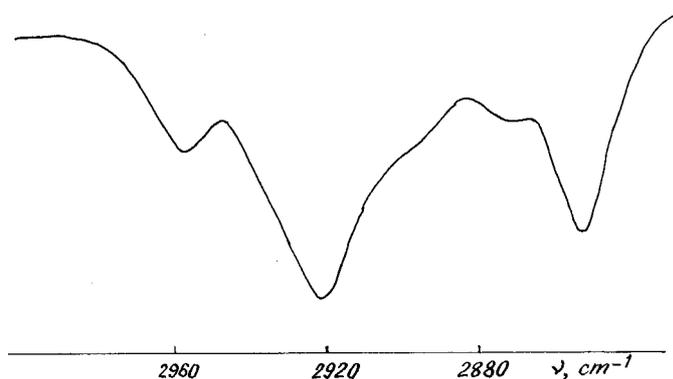


Рис. 1. ИК-спектр тонкого слоя ($0.5 \mu\text{m}$) гексадекана на алюминиевой подложке в интервале $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ширины полос 2924 и 2855 cm^{-1} на высоте 0.75 от максимума для жидкого образца гексадекана, согласно [2], составляют 17 cm^{-1} и 9 cm^{-1} , а измеренные нами в слое $0.5 \mu\text{m}$ на поверхности Al они равны 13 и 7 cm^{-1} соответственно. В [2–4] было показано, что на ширины этих полос оказывают влияние преимущественно три фактора: степень конформационной упорядоченности, вращательное движение молекул и взаимодействие исследуемых колебательных мод с низкочастотными либроторсионными колебаниями метиленовых групп. В [2] исследовали ширины ИК-полос СН-валентных колебаний молекул гексадекана, внедренных в узкие каналы, образованные молекулами мочевины. В этих условиях метиленовые цепи являются полностью конформационно-упорядоченными, однако при комнатной температуре сохраняют возможность вращения вокруг своей оси и либроторсионные степени свободы (поворотные движения CH_2 -групп). Измеренные нами ширины полос валентных колебаний CH_2 -групп на высоте 0.85 от максимальной для тонкого слоя гексадекана оказались несколько меньше (на ≈ 1 и 0.5 cm^{-1} для полос 2924 и 2855 cm^{-1} соответственно), чем приведенные в [2] при 25°C . При полном вымораживании вращательных степеней свободы, однако, ширины исследуемых полос на данной высоте уменьшаются на 4 и 3 cm^{-1} для антисимметричной и симметричной моды соответственно [2]. Эти данные позволяют предположить, что

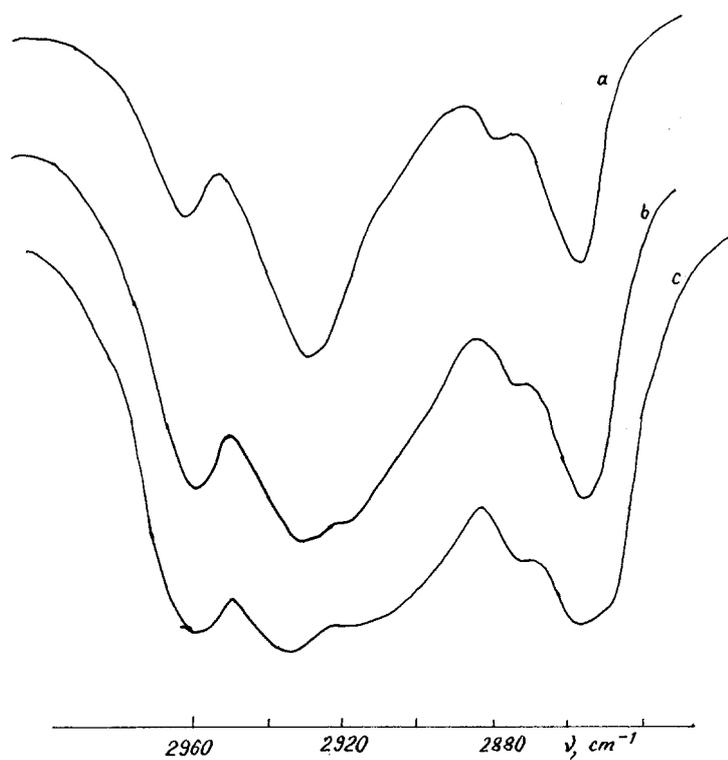


Рис. 2. ИК-спектры слоев гексадекана различной толщины на алюминиевой подложке в интервале $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$. Толщина слоя: $2 \mu\text{m}$ — (a), $5 \mu\text{m}$ — (b), $10 \mu\text{m}$ — (c).

в слое толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$ на подложке из Al молекулы $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ конформационно упорядочены (т.е. не содержат гош-конформеров) и обладают вращательными степенями свободы.

Конформационная упорядоченность цепей и наличие вращательных степеней свободы характерны для высокотемпературной кристаллической фазы алканов, поэтому мы предполагаем, что в тонком слое на поверхности металла гексадекан образует высокотемпературный кристалл с гексагональной симметрией.

При увеличении толщины слоя $C_{16}H_{34}$, начиная с $3 \mu m$, полоса 2924 cm^{-1} расщепляется на две. Величина расщепления растет с увеличением толщины и достигает 20 cm^{-1} (2935 и 2915 cm^{-1}) в спектрах образцов толщиной $10 \mu m$ (рис. 2). В спектрах слоя толщиной $10 \mu m$ наблюдается также расщепление полос 2855 cm^{-1} на 4 cm^{-1} и полосы 2900 cm^{-1} — на 6 cm^{-1} .

Известно [5], что основной причиной сдвигов частот CH_2 валентных колебаний является изменение валентных связей и углов в CH_2 -группе. Деформация связей и углов молекул происходит при сильном сжатии или растяжении образцов [6]: сжатие вызывает смещение в сторону высоких, а растяжение — низких частот, причем эффекты смещения частот для антисимметричных колебаний выражены значительно сильнее, чем для симметричных [5,6]. По этим причинам расщепление указанных полос объясняется существованием флуктуаций плотности.

Вычисленная по сдвигам полос амплитуда флуктуаций плотности в слое $10 \mu m$ составила значительную величину $\approx 5-7\%$. (Параметр Грюнайзена для антисимметричной моды CH_2 -группы был принят равным 0.07 [8]). Известно, что вероятность образования мощных флуктуаций резко увеличивается вблизи точек фазовых переходов [7]. Поэтому наличие мощных флуктуаций может рассматриваться как предвестник кристаллизации гексадекана.

Значение полуширины полосы 2935 cm^{-1} оказалось таким же, как для полосы 2924 cm^{-1} в слое толщиной $0.5 \mu m$, — 24 cm^{-1} , а полуширина полосы 2915 cm^{-1} составила 40 cm^{-1} . Эти данные могут быть объяснены тем, что в областях с высокой плотностью молекулы гексадекана конформационно упорядочены, а в областях с низкой плотностью — разупорядочены.

Обнаруженные эффекты позволяют предположить, что при уменьшении толщины слоя гексадекана на поверхности Al происходит фазовый переход и образуется высокотемпературный кристалл.

Авторы признательны И. Маркович (Иерусалимский университет) за предоставление гексадекана.

Список литературы

- [1] Snyder R.G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3229.
- [2] Kodati V.K., Jastimi R., Lafleur M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12191.
- [3] Wood K.A., Snyder R.G., Strauss H.L. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5255.

- [4] *Lee K.J., Mattice W.L., Snyder R.G.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9138.
- [5] *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 830 с.
- [6] *Wong P.T.T., Chagwedera T.E., Manich H.H.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 4487.
- [7] *Stanley H.E.* // Introduction to phase transitions and critical phenomena. Clarendon Press. Oxford. 1971. 435 p.
- [8] *Wu C.K., Jura G., Shen M.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4348.