

УДК 541.64:543.422

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИЭТИЛЕНКЕТОНА В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

© 2001 г. Д. М. Шкрабо*, Г. Н. Жижин*, С. А. Климин*, G. Beitel**

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142190 Троицк Московской обл.

**Infineon Technologies AG
Department MP TF, Otto Hahn Ring 6, D-81730 Munich

Поступила в редакцию 10.07.2000 г.

Принята в печать 04.11.2000 г.

Спектры комбинационного рассеяния света ($120\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и ИК-спектры ($10\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) зарегистрированы для массивных образцов полиэтиленкетона. Для пленок полиэтиленкетона толщиной $5\text{--}12\text{ нм}$ на поверхности золота получены отражательно-абсорбционные ИК-спектры ($500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и спектры поглощения поверхностных электромагнитных волн ($1000\text{--}1450\text{ см}^{-1}$). Проведено отнесение спектральных линий с использованием расчета нормальных колебаний. Установлено, что в пленках толщиной $8\text{--}12\text{ нм}$ на поверхности золота преобладают ламелярные кристаллы со сложными цепями, а в пленках толщиной около 5 нм – кристаллы с вытянутыми цепями. Показано, что межмолекулярные колебания низкотемпературной кристаллической фазы полиэтиленкетона имеют более высокие частоты, чем те же моды высокотемпературной кристаллической фазы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительный интерес вызвало изучение свойств полиэтиленкетона ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$)_n (ПЭК) и его производных, в том числе методами колебательной спектроскопии. Были исследованы проявления в среднем ИК-диапазоне двух кристаллические фаз ПЭК, обозначаемых ПОК- α и ПОК- β [1] (здесь ПОК – полиолефинкетон).

Особый интерес представляет применение методов колебательной спектроскопии для исследования тонких пленок ПЭК на подложках различных типов, в том числе на поверхности металлов, так как использование РСА в этом случае вызывает значительные трудности. Авторами настоящей работы уже проводились исследования сверхтонких пленок ПЭК на поверхности золота с использованием отражательно-абсорбционной (ОА) спектроскопии [2] и метода поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) [3]. Данная статья продолжает эти исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Массивные образцы ПЭК синтезировали по методике [4] и затем спрессовывали в пленки. Пленки нанометровой толщины на поверхности золота готовили путем кристаллизации из раствора в гексафторизопропанол с использованием техники центрифугирования. Слой золота толщиной 1000 \AA наносили на кремниевую подложку толщиной 0.5 мм и диаметром 50 мм . Каплю раствора помещали на поверхность вращающейся подложки. В результате материал распределялся центробежной силой от центра к периферии и в дальнейшем кристаллизовался. После этого пленки отжигали в печи при 100°C в течение 15 мин , чтобы удалить остатки растворителя. Толщину пленок оценивали с помощью атомной силовой микроскопии. Толщина трех образцов оказалась равной 5 (А) , 8 (Б) и 12 нм (В) . Эти величины были подтверждены методом ПЭВ по схеме с использованием двух лезвий в диапазоне слабого селективного поглощения ПЭК. В качестве источника излучения использовали He–Ne-лазер (длина волны 3.39 мкм).

E-mail: shkrabo@isan.troitsk.ru (Шкрабо Дмитрий Михайлович).

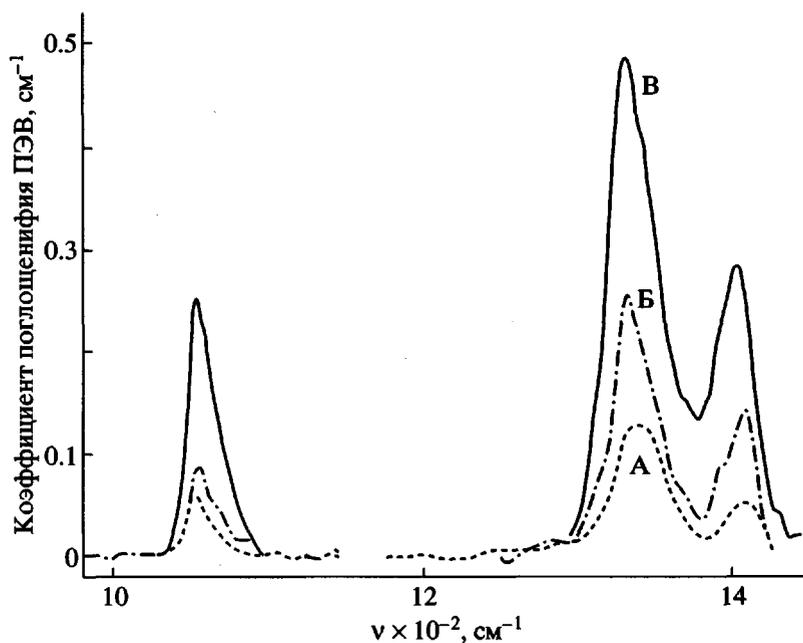


Рис. 1. Спектры поглощения поверхностных электромагнитных волн в пленках ПЭК на поверхности золота.

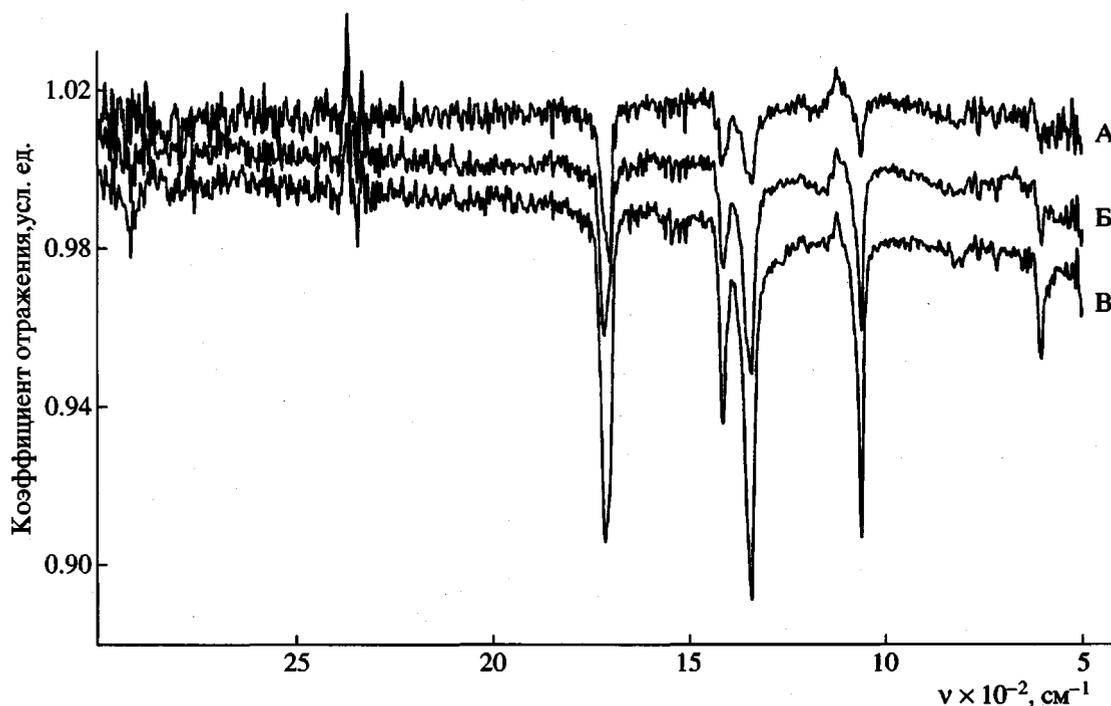


Рис. 2. Отражательно-абсорбционные спектры полиэтиленкетона на поверхности золота.

Часть спектра ПЭВ в диапазоне $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ показана на рис. 1. Отражательно-абсорбционные спектры пленок ПЭК нанометровой толщины в диапазоне $500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ были получены на спектрометре "MICHELSON-110 FTIR (BOMEM)" с раз-

решением 4 см^{-1} . Спектры регистрировали при скользящем угле 88.5° . Они представлены на рис. 2. Нагревание до температуры плавления показало отсутствие сдвигов частот и, следовательно, отсутствие фазовых переходов. Спектры КР в диа-

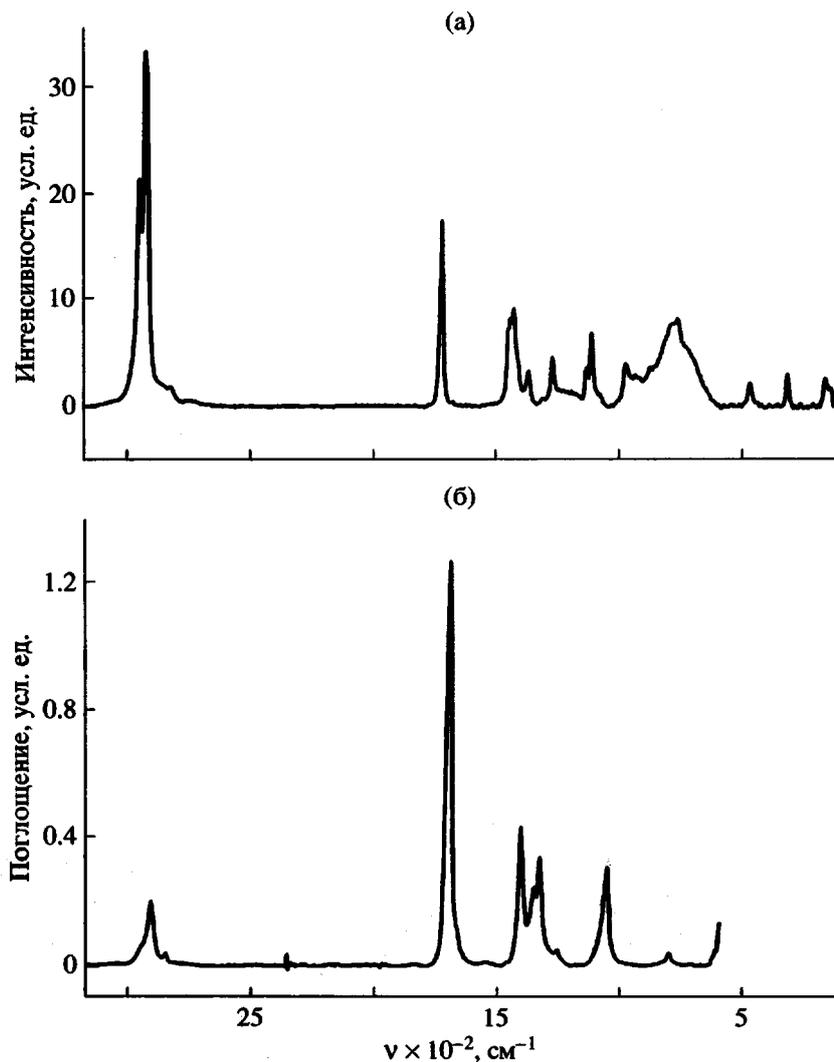


Рис. 3. КР-спектр ПЭК (а) и спектр ПЭК в среднем ИК-диапазоне (б).

пазоне 120–3300 см^{-1} (рис. 3а) и ИК-спектры пропускания в диапазоне 600–3300 см^{-1} (рис. 3б) получали на спектрометре “Bruker IFS 66”, оснащённом приставкой FRA 106. Для получения ИК-спектров пропускания в диапазоне 600–3000 см^{-1} образец прессовали в алмазной ячейке (“наковальне”) высокого давления [5] до толщины ~60 мкм. Все спектры получали с разрешением 4 см^{-1} . При съёмке КР-спектров использовали Nd: YAG-лазер с длиной волны возбуждающего излучения 1.064 нм. ИК-спектры пропускания плёнок толщиной 90 мкм в диапазоне 10–700 см^{-1} (рис. 4) регистрировали на фурье-спектрометре “BOMEM DA3.002”. В интерферометре использовали майларовые светоделители различной толщины, приёмники DTGS (дейтерированный триглицинсульфат) с полиэтиленовым окном и Ge-болومتر для диапа-

зонов 50–700 и 10–350 см^{-1} соответственно. Разрешение для дальнего ИК-диапазона составляло 2 см^{-1} .

ДСК выполняли на термическом анализаторе “DSM v3.0”. Образец массой 18.5 г нагревали от 50°C до 200°C при скорости сканирования 16 град/мин. Для температурной и тепловой калибровки применяли индий. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре “KARD-6” с плоской пропорциональной камерой на линиях быстрой задержки. Использовали излучение CuK_α . Снимки полимерных плёнок на поверхности золота (рис. 5) получали на атомном силовом микроскопе “Nanoscope III” модели mm AFM-2 фирмы “Digital Instruments”.

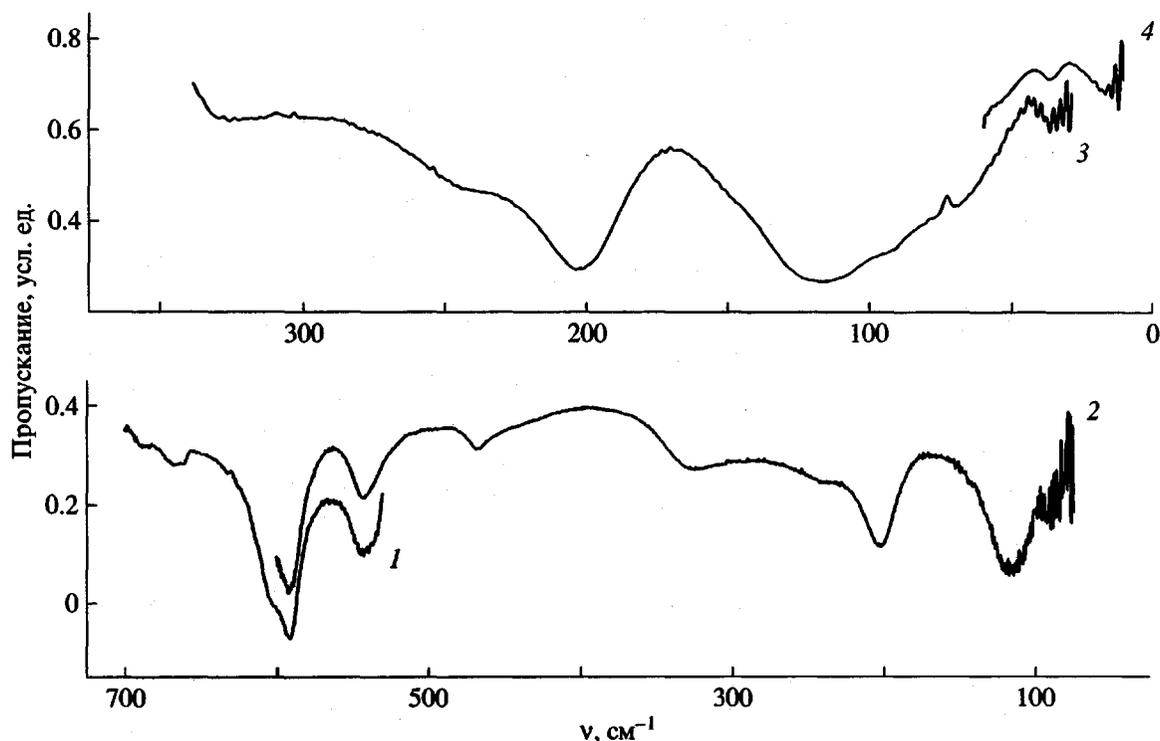


Рис. 4. Спектр пропускания пленок ПЭК толщиной 90 мкм в дальнем ИК-диапазоне. Толщина майларовых светоделителей 3 (1), 6 (2), 6 (3) и 50 мкм (4). Приемник: 1, 2 – DTGS с полиэтиленовым окном, 3, 4 – Ge-боллометр.

Сравнение частоты линии около 1700 см^{-1} в спектре пропускания массивного образца с литературными данными [1] показывает, что в образце присутствуют кристаллические фазы ПОК- α и ПОК- β (табл. 1). Данные рентгенофазового анализа и ДСК дали аналогичный результат [2]: в изучаемом образце присутствует кроме двух упомянутых кристаллических фаз также аморфная фаза. Анализ интенсивностей рентгеновских пиков показал, что фазы ПОК- α и ПОК- β содержатся приблизительно в равном количестве. Параметры решетки исследуемого образца составляют: $a = 6.93$, $b = 5.09$, $c = 7.59\text{ \AA}$ для ПОК- α и $a = 7.93$, $b = 4.78$, $c = 7.59\text{ \AA}$ для ПОК- β . Величина a для ПОК- β близка к значению 7.97 \AA , которое получил Chatani [6] для метастабильного состояния ПОК- β при комнатной температуре.

Метод ДСК показал отсутствие фазовых переходов в диапазоне от 50°C до температуры плавления. Два эндотермических пика, связанных с плавлением, были отмечены при температурах 255.9 и 246°C , которые ниже температуры плавления для образцов с низким содержанием дефектов ($T_{\text{пл}} = 278^\circ\text{C}$). Понижение температуры плавления типично для смеси фаз ПОК- α и ПОК- β [6].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчет нормальных колебаний был выполнен в приближении одиночной бесконечной цепи ПЭК. Расчет проводили для цепи с конформацией плоского зигзага, которую ПЭК имеет в кристаллических фазах ПОК- α и ПОК- β [6]. Фактор-группа цепи ПЭК изоморфна точечной группе D_{2h} . Теоретико-групповой анализ дает следующие колебательные представления: $\Gamma_{\text{колеб}} = 7A_g(\text{КР}) + 5B_{1g}(\text{КР}) + 7B_{2g}(\text{КР}) + 4B_{3g}(\text{КР}) + 4A_u + 6B_{1u}(\text{ИК}) + 5B_{2u}(\text{ИК}) + 6B_{3u}(\text{ИК})$. В скобках обозначена активность в КР- и ИК-спектрах.

Для вычислений использовали обобщенное валентно-силовое поле [7]. Силовые постоянные фрагмента $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ перенесли из неэмпирического силового поля 2-бутанона [8], вычисленного в базе $3-21G$. При этом для частичного учета эффектов ангармонизма валентные и деформационные силовые постоянные масштабировали умножением на 0.9 и 0.8 соответственно, а силовые постоянные взаимодействий – умножением на геометрическое среднее [9]. Величины торсионных постоянных были оставлены без изменений. Силовую постоянную связи $\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})$ перенесли из алканов [10] и приняли равной 4.337 мдин/\AA . Геометрические параметры взяты из неэмпирических вычисле-

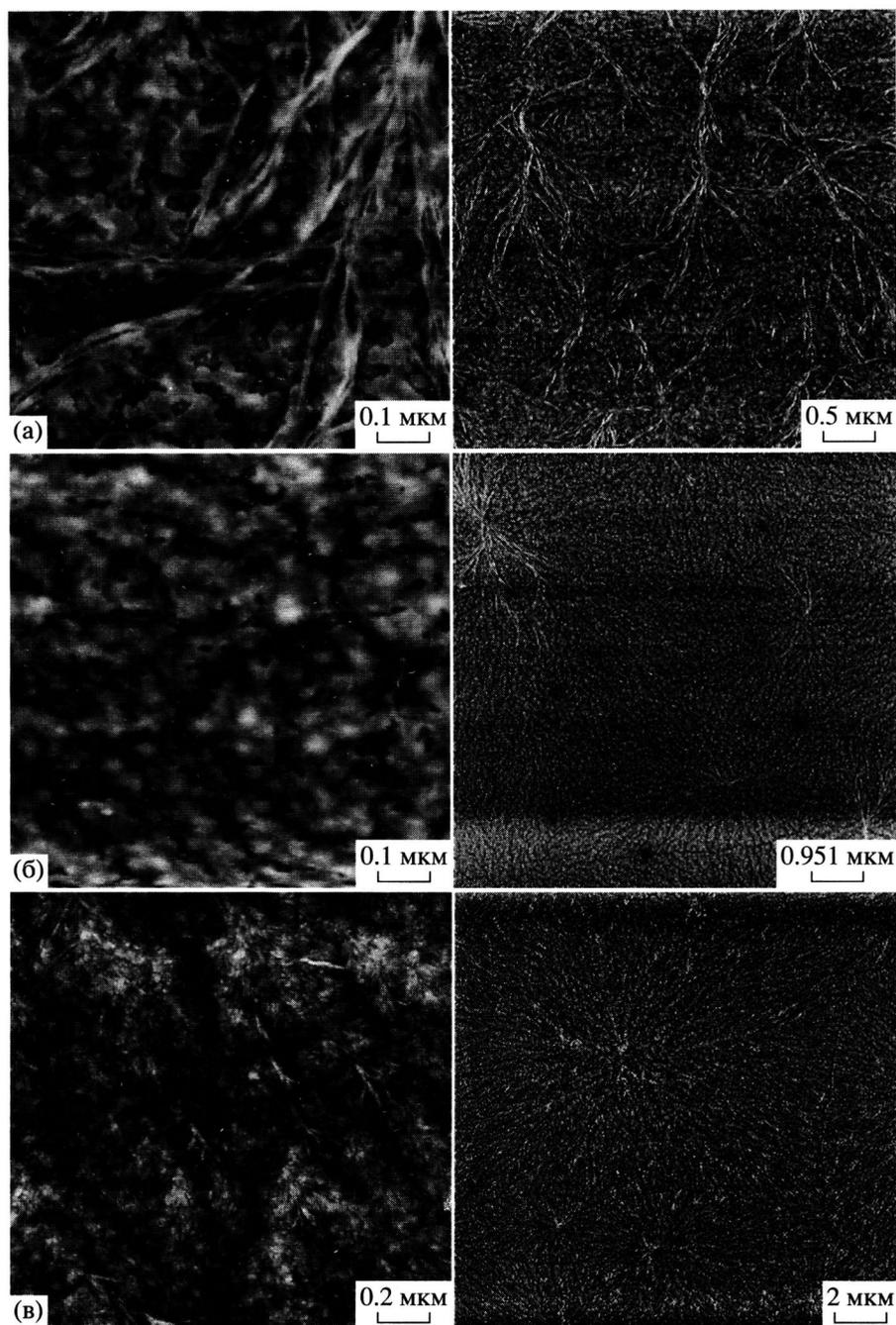


Рис. 5. Фотографии пленок ПЭК на поверхности золота, выполненные в атомном силовом микроскопе. Толщина пленок 5 (а), 8 (б) и 12 нм (в).

ний для тримера $\text{CH}_3-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ с использованием базиса 6-31G*. Для расчетов использовали программу GAMESS [11]. Полученные геометрические параметры равны $r(\text{C}(\text{C}(\text{O}))) = 1.508 \text{ \AA}$, $r(\text{H})\text{C}(\text{H}) = 1.510 \text{ \AA}$, $r(\text{C}=\text{O}) = 1.222 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}) = 1.085 \text{ \AA}$, $\angle\text{CCO} = 121.63^\circ$, $\angle\text{CCC} = 113.04^\circ$, $\angle\text{HCC}(\text{H}) = 110.37^\circ$, $\angle\text{HCC}(\text{O}) = 108.86^\circ$.

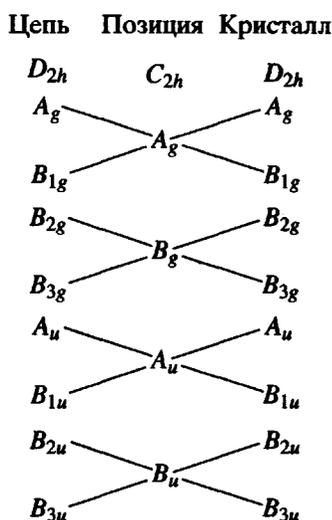
Кристаллические фазы ПЭК, ПОК- α и ПОК- β отличаются пространственной группой и параметрами ячейки [6]. Угол между плоскостью углеродного каркаса и плоскостью элементарной ячейки bc равен 26° в ПОК- α и 40° в ПОК- β . В ПОК- β вторая цепь сдвинута на 0.5 с по сравнению с ПОК- α . Теоретико-групповой анализ дает

Таблица 1. ИК-частоты полиэтиленкетона (см^{-1}) для одиночной цепи и кристаллических фаз ПОК- α и ПОК- β

Эксперимент				Расчет по уравнению (1)			Отнесение
ПОК- α [1]	ПОК- β [1]	расплав, 260 К [1]	смесь	симметрия, частота (см^{-1})			
				ПОК- α	ПОК- β	цепь	
			37		B_{3u} 40.9		Трансляции
			70 пл	B_{3u} 66.8	B_{2u} 59.9		»
			95 пл	B_{2u} 94.1			»
			116	B_{3u} 114.5	B_{2u} 107.6	B_{2u} 82.71	$\tau(\text{CH}_2\text{-CO})$
				B_{2u} 133.5	B_{3u} 113.4		$\tau(\text{CH}_2\text{-CO})$
			205 пл	B_{1u} 174.3	B_{1u} 158.6		$\tau(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$
			240 пл	B_{1u} 218.1	B_{1u} 215.3	B_{1u} 208.23	$\tau(\text{CH}_2\text{-CO})$
			325 ш				
			468	B_{2u} 554.6	B_{2u} 551.3	B_{2u} 546.09	$\rho(\text{C=O})$
				B_{3u} 563.1	B_{3u} 552.3		$\rho(\text{C=O})$
		558	543	B_{2u} 580.0	B_{2u} 578.2	B_{3u} 576.61	$\delta(\text{CC(O)C})$
				B_{3u} 584.5	B_{3u} 580.5		$\delta(\text{CC(O)C})$
		580	592	B_{1u} 597.7	B_{1u} 596.3	B_{1u} 595.51	$\delta(\text{CCO})$
591	603	616	603 пл				
				B_{1u} 743.3	B_{1u} 735.5		$r(\text{CH}_2)$
			794	B_{2u} 806.4	B_{2u} 797.0	B_{2u} 795.71	$\delta(\text{CCO})$
				B_{3u} 807.7	B_{3u} 799.0		$\delta(\text{CCO})$
811	804	806	811	B_{2u} 808.6	B_{3u} 807.1	B_{3u} 806.69	$\nu_{sym}(\text{CC(O)C})$
				B_{3u} 817.4	B_{2u} 808.1		$\nu_{sym}(\text{CC(O)C})$
			835				
1056	1059	1057	1079	B_{1u} 1136.4	B_{1u} 1136.4	B_{1u} 1135.72	$\nu_{asym}(\text{CC(O)C})$
			1195				
				B_{1u} 1234.6	B_{1u} 1220.3		$t(\text{CH}_2)$
1260		1260	1275	B_{3u} 1252.0	B_{3u} 1252.8	B_{2u} 1250.14	$\nu_{asym}(\text{CC(O)C})$
				B_{2u} 1266.0	B_{2u} 1253.1		$\nu_{asym}(\text{CC(O)C})$
1334		1332		B_{2u} 1317.2	B_{3u} 1317.6	B_{3u} 1315.10	$w(\text{CH}_2)$
1354		1356	1358	B_{3u} 1325.0	B_{2u} 1318.8		$w(\text{CH}_2)$
				B_{1u} 1325.4	B_{1u} 1326.2	B_{1u} 1323.56	$w(\text{CH}_2)$
1408	1415	1409	1410	B_{1u} 1481.0	B_{1u} 1476.2	B_{1u} 1473.13	$\delta(\text{CH}_2)$
				B_{2u} 1482.3	B_{2u} 1477.1	B_{3u} 1474.45	$\delta(\text{CH}_2)$
				B_{3u} 1488.8	B_{3u} 1477.5		$\delta(\text{CH}_2)$
1692–1694	1697–1700	1697	1708	B_{3u} 1822.5	B_{2u} 1822.4	B_{3u} 1822.04	$\nu(\text{C=O})$
				B_{2u} 1822.6	B_{3u} 1822.8		$\nu(\text{C=O})$
2910–2912	2917	2913	2911	B_{1u} 3047.0	B_{1u} 3047.0	B_{1u} 3042.70	$\nu_{sym}(\text{CH}_2)$
				B_{2u} 3047.4	B_{2u} 3047.0	B_{3u} 3043.16	$\nu_{sym}(\text{CH}_2)$
				B_{3u} 3056.6	B_{3u} 3047.5		$\nu_{sym}(\text{CH}_2)$
				B_{1u} 3077.1	B_{1u} 3066.7		$\nu_{asym}(\text{CH}_2)$
2948		2942	2925 пл	B_{3u} 3069.8	B_{3u} 3067.4	B_{2u} 3063.93	$\nu_{asym}(\text{CH}_2)$
2957				B_{2u} 3077.8	B_{2u} 3068.1		$\nu_{asym}(\text{CH}_2)$

Примечание. ν – валентные колебания, δ – деформации угла, w – веерные колебания, r – маятниковые колебания, t – крутильно-деформационные колебания, ρ – внеплоскостные деформации, τ – крутильные колебания, sym – симметричный, $asym$ – антисимметричный, пл – плечо, ш – широкий.

следующее представление для этих кристаллических фаз: $\Gamma_{\text{колеб}} = 13A_g(\text{КР}) + 13B_{1g}(\text{КР}) + 11B_{2g}(\text{КР}) + 11B_{3g}(\text{КР}) + 11A_u + 10B_{1u}(\text{ИК}) + 12B_{2u}(\text{ИК}) + 12B_{3u}(\text{ИК})$. Из них к решеточным модам принадлежат: $\Gamma_{\text{решет}} = A_g(\text{либ, КР}) + B_{1g}(\text{либ, КР}) + A_u(\text{тр}) + B_{2u}(\text{тр, ИК}) + B_{3u}(\text{тр, ИК})$, где “тр” и “либ” означают трансляционные и либрационные моды соответственно. Корреляция между модами одиночной цепи и кристаллическими колебаниями приведена ниже.



Межцепные силовые постоянные были получены взятием второй производной по межатомному расстоянию от межмолекулярных потенциальных функций

$$V(r_{ij}) = -A/r_{ij}^6 + B \exp(-Cr_{ij})/r_{ij}^D \quad (1)$$

с параметрами Giglio [12] для веществ, содержащих гетероатомы, и

$$V(r_{ij}) = -A_i A_j / r_{ij}^6 + B_i B_j / r_{ij}^{12} \quad (2)$$

с параметрами Rasmussen [13, 14] для алифатических соединений и циклических кетонов. Здесь r_{ij} обозначает расстояние между атомами i и j различных цепей.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные в предыдущей работе [2] расчеты для цепи конечной длины показали, что колебательные частоты ПЭК практически не меняются после того, как длина цепи превысила 15 повторяющихся звеньев. Колебания с частотами выше 1000 см^{-1} локализованы в повторяющейся группе. Для большинства мод ниже 1000 см^{-1} колебания делокализованы по полимерной цепи.

Расчитанные частоты колебательных мод ПЭК для изолированной бесконечной цепи и для кристаллических фаз ПОК- α и ПОК- β приведены в табл. 1–3. В диапазоне межмолекулярных колебаний расчет с обеими межмолекулярными функциями предсказывает, что для фазы ПОК- α КР-активные либрационные моды A_g и B_{1g} , а также ИК-активные трансляционные колебания B_{2u} и B_{3u} имеют более высокие частоты, чем те же моды для ПОК- β (табл. 2–4). Этот факт может служить критерием для идентификации кристаллических фаз ПЭК. При наличии в образце двух кристаллических фаз в ИК-спектре должны наблюдаться три линии межмолекулярных мод, так как линии трансляционной моды B_{3u} (ПОК- α) и B_{2u} (ПОК- β) близки по частоте. С этими колебаниями в экспериментальных ИК-спектрах толстых пленок ПЭК можно связать слабую линию 37 см^{-1} и плечи 70 и 95 см^{-1} (рис. 4 и табл. 1).

Расчет в целом хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые спектры. В то же время имеются два существенных расхождения с экспериментальными данными: наличие ряда линий в области ниже 1000 см^{-1} и значительное расщепление линий валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$.

В КР-спектре (рис. 3а) наблюдается широкая полоса с максимумом около 750 см^{-1} и несколькими плечами. Для этой же области в ИК-спектре характерно больше линий, чем предсказывается расчетом, из которого следует, что колебания в указанной области относятся к скелетным модам. Такие колебания чувствительны к геометрии цепи. Расхождения между расчетом и экспериментом хорошо согласуются с полученным выше выводом о смешанном составе образца и наличием в нем аморфной составляющей. Линии в диапазоне $700\text{--}850 \text{ см}^{-1}$ могут служить индикатором разупорядоченности образца и степени отклонения цепи полимера от конформации плоского зигзага. Появление в ИК-спектре линии 325 см^{-1} можно связать с появлением в аморфной фазе колебания $\delta(\text{ССО})$, которое для кристаллов активно только в КР-спектрах.

Расчетные частоты для КР-активной моды изолированной цепи валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ выше по сравнению с активными ИК-колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$. Эта же ситуация сохраняется при учете межмолекулярного взаимодействия. В то же время расчет с привлечением одних ван-дер-ваальсовских взаимодействий не может полностью объяснить значительную разницу между ИК- и КР-частотами валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$, а также заметное уширение этих линий. Приведенные факты объясняются наличием да-

Таблица 2. КР-частоты полиэтиленкетона (см^{-1}) для одиночной цепи и кристаллических фаз ПОК- α и ПОК- β

Эксперимент, смесь	Расчет по уравнению (1)						Отнесение	
	симметрия, частота (см^{-1})							
	ПОК- α		ПОК- β		цепь			
155	B_{1g}	59.2	B_{1g}	55.4			Либрации	
	A_g	67.9	A_g	60.3			»	
	A_g	125.8	A_g	118.3	B_{1g}	86.66	$\tau(\text{CH}_2\text{-CO})$	
	B_{1g}	195.0	B_{1g}	126.0			$\tau(\text{CH}_2\text{-CO})$	
	B_{3g}	187.3	B_{2g}	179.2	B_{3g}	152.40	$\tau(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$	
	B_{2g}	237.7	B_{3g}	181.8			$\tau(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$	
	B_{1g}	232.3	B_{1g}	235.2	A_g	224.21	Скелетное	
	A_g	237.6	A_g	241.4			»	
	308	B_{2g}	308.4	B_{2g}	309.5	B_{2g}	306.57	$\delta(\text{CCO})$
		B_{3g}	308.8	B_{3g}	310.8			$\delta(\text{CCO})$
459	B_{1g}	499.7	A_g	493.1	B_{1g}	486.15	$\rho(\text{C=O})$	
	A_g	499.8	B_{1g}	493.8			$\rho(\text{C=O})$	
751 ш	B_{2g}	760.0	B_{3g}	763.8	B_{2g}	757.74	Скелетное	
	B_{3g}	765.5	B_{2g}	764.8			»	
	B_{2g}	881.5	B_{3g}	878.3	B_{3g}	868.41	$r(\text{CH}_2)$	
861	B_{3g}	881.9	B_{2g}	878.5			$r(\text{CH}_2)$	
	B_{3g}	933.4	B_{2g}	933.7	B_{2g}	931.91	Скелетное	
922	B_{2g}	935.6	B_{3g}	933.9			»	
	B_{1g}	935.4	A_g	937.7	A_g	932.88	$\nu_{\text{sym}}(\text{CC(O)C})$	
	A_g	939.5	B_{1g}	939.4			$\nu_{\text{sym}}(\text{CC(O)C})$	
	A_g	965.9	B_{1g}	961.6	B_{1g}	956.25	$r(\text{CH}_2)$	
960	B_{1g}	966.1	A_g	962.0			$r(\text{CH}_2)$	
	A_g	1056.3	A_g	1054.2	A_g	1053.05	$\nu_{\text{sym}}(\text{C(H)C(H)})$	
1099	B_{1g}	1056.8	B_{1g}	1054.3			$\nu_{\text{sym}}(\text{C(H)C(H)})$	
	B_{2g}	1119.0	B_{2g}	1119.6	B_{2g}	1117.79	$\nu_{\text{asym}}(\text{C(H)C(H)})$	
1120	B_{3g}	1122.7	B_{3g}	1119.9			$\nu_{\text{asym}}(\text{C(H)C(H)})$	
	B_{3g}	1222.6	B_{3g}	1227.7	B_{3g}	1219.12	$t(\text{CH}_2)$	
	B_{2g}	1233.8	B_{2g}	1227.9			$t(\text{CH}_2)$	
	A_g	1239.4	B_{1g}	1244.8	B_{1g}	1235.92	$t(\text{CH}_2)$	
1260	B_{1g}	1250.1	A_g	1245.0			$t(\text{CH}_2)$	
	B_{2g}	1336.6	B_{3g}	1340.1	B_{2g}	1334.61	$w(\text{CH}_2)$	
1356	B_{3g}	1343.2	B_{2g}	1340.3			$w(\text{CH}_2)$	
	B_{1g}	1339.2	B_{1g}	1343.2	A_g	1337.31	$w(\text{CH}_2)$	
	A_g	1346.5	A_g	1343.2			$w(\text{CH}_2)$	
	A_g	1457.0	A_g	1453.1	A_g	1449.69	$\delta(\text{CH}_2)$	
1429	B_{1g}	1464.6	B_{1g}	1454.9			$\delta(\text{CH}_2)$	
1437	B_{3g}	1457.0	B_{2g}	1453.3	B_{2g}	1449.80	$\delta(\text{CH}_2)$	
	B_{2g}	1464.9	B_{3g}	1455.0			$\delta(\text{CH}_2)$	
1708	B_{1g}	1823.4	B_{1g}	1823.4	A_g	1823.00	$\nu(\text{C=O})$	
	A_g	1823.5	A_g	1823.8			$\nu(\text{C=O})$	
2917	B_{2g}	3044.4	B_{3g}	3048.5	B_{2g}	3039.84	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	
	B_{3g}	3054.6	B_{2g}	3049.3			$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	
	B_{1g}	3045.0	B_{1g}	3049.0	A_g	3040.43	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	
	A_g	3055.1	A_g	3049.8			$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	
2943	B_{3g}	3063.8	B_{2g}	3072.2	B_{3g}	3057.59	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	
	B_{2g}	3072.6	B_{3g}	3072.6			$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	
	A_g	3063.9	A_g	3072.4	B_{1g}	3057.66	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	
	B_{1g}	3072.7	B_{1g}	3072.8			$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	

Таблица 3. Расчетные частоты оптически неактивных мод кристаллических фаз ПОК- α и ПОК- β для уравнения (1)

Симметрия	Частота, см ⁻¹		Отнесение
	ПОК- α	ПОК- β	
A_u	56.3	35.9	Трансляции
A_u	157.1	160.7	$\tau(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$
A_u	220.6	212.1	$\tau(\text{CH}_2-\text{CO})$
A_u	598.9	596.3	$\delta(\text{CCO})$
A_u	756.0	732.3	$r(\text{CH}_2)$
A_u	1140.4	1136.7	$r(\text{CH}_2)$
A_u	1219.4	1220.6	$r(\text{CH}_2)$
A_u	1331.8	1326.3	$r(\text{CH}_2)$
A_u	1487.4	1475.9	$\delta(\text{CH}_2)$
A_u	3056.1	3046.5	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
A_u	3069.1	3067.3	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$

Таблица 4. Частоты межмолекулярных колебаний, рассчитанные по уравнениям (1) и (2)

Симметрия	Частота (см ⁻¹)				Отнесение	Активность
	ПОК- α		ПОК- β			
	(1)	(2)	(1)	(2)		
A_u	56.3	63.5	35.9	48.6	Трансляции	Неактивно
B_{1g}	59.2	87.7	55.4	82.2	Либрации	КР
B_{3u}	66.8	78.2	40.9	54.7	Трансляции	ИК
A_g	67.9	92.6	60.3	81.1	Либрации	КР
B_{2u}	94.1	126.4	59.9	84.9	Трансляции	ИК

выдвского расщепления, вызываемого обменом энергией между неэквивалентными группами в ячейке путем резонанса между колебаниями. Именно это взаимодействие вызывает расщепление полос во многих карбонилсодержащих соединениях, в том числе в полиглицине [15].

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ПЭК НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

ОА- и ПЭВ-спектры ПЭК и интерпретация колебательных спектров позволяют понять особенности кристаллизации на поверхности золота. Линия валентного колебания группы C=O, доминирующая по интенсивности в ИК-спектрах толстых пленок ПЭК (рис. 3б), больше не доминирует на ОА-спектрах образцов А, Б и В (рис. 2). В последних ее интенсивность близка к интенсивности нескольких других полос. В то же время уменьшение толщины пленки при переходе от образца А к образцам В и Б приводит к уменьшению интенсивности полос валентного $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1713 см⁻¹) и деформационного $\delta(\text{CH}_2)$ (1410 см⁻¹) колебаний относительно линий веерного колебания $\omega(\text{CH}_2)$ (1341 см⁻¹) и асимметричного валентного колебания $\nu_{\text{asym}}(\text{CC}(\text{O})\text{C})$ (1061 см⁻¹). Валентные колебания групп CH₂ (2800–3000 см⁻¹) становятся очень слабыми в ОА-спектрах.

Хорошо известно, что колебательная полоса имеет очень маленькую интенсивность в ОА-спектрах, если дипольный момент перехода этого колебания параллелен поверхности металла [16]. В нашем случае дипольные моменты перехода колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1710 см⁻¹), $\delta(\text{CH}_2)$ (1410 см⁻¹) и $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ (2913 см⁻¹) параллельны друг другу и плоскости, образованной равновесными положениями атомов группы CH₂ (плоскость равновесия групп CH₂, рис. 6). Дипольные моменты перехода мод $\omega(\text{CH}_2)$ (1341 см⁻¹) и $\nu_{\text{asym}}(\text{CC}(\text{O})\text{C})$ (1061 см⁻¹) параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости равновесия групп CH₂. Дипольные моменты перехода колебания $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ (2942 см⁻¹) параллельны той же плоскости, но перпендикулярны дипольным моментам перехода всех упомянутых выше мод. Одновременное уменьшение интенсивностей линий $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ показывает, что большинство групп CH₂ и C=O параллельны поверхности металла.

Такая ситуация возможна только для ламелярных кристаллов со сложными цепями. Оси a и b сложных цепей в ламелях должны быть параллельны поверхности металла (рис. 7а). Из этого следует, что ламелярные кристаллы должны преобладать в пленках ПЭК Б и В. Компонента при 1713 см⁻¹ в сложном контуре линии $\nu(\text{C}=\text{O})$ в таком случае соответствует кристаллам со сложными цепями.

Для пленки ПЭК толщиной 5 нм (А) частота максимума для некоторых полос и отношение интенсивностей линий отличаются от тех, которые наблюдаются для пленок Б и В. При переходе к пленке А частота максимума линии $\nu(\text{C}=\text{O})$ сдвигается

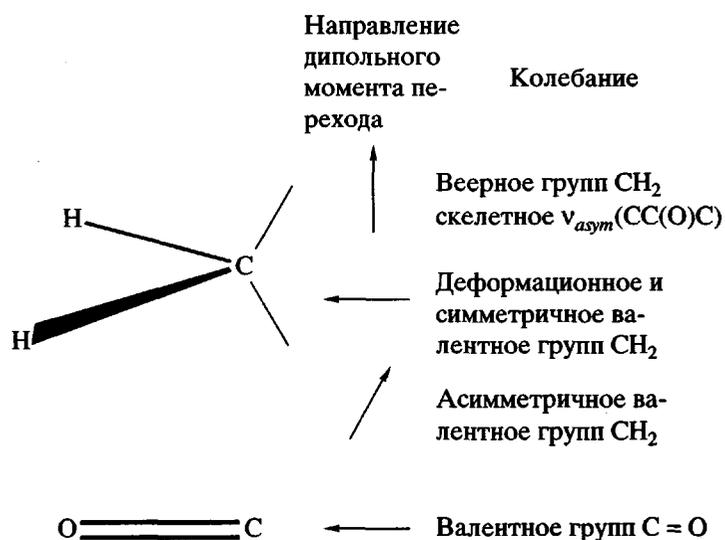


Рис. 6. Смещения атомов и направление дипольного момента перехода при различных колебаниях групп CH_2 и $\text{C}=\text{O}$.

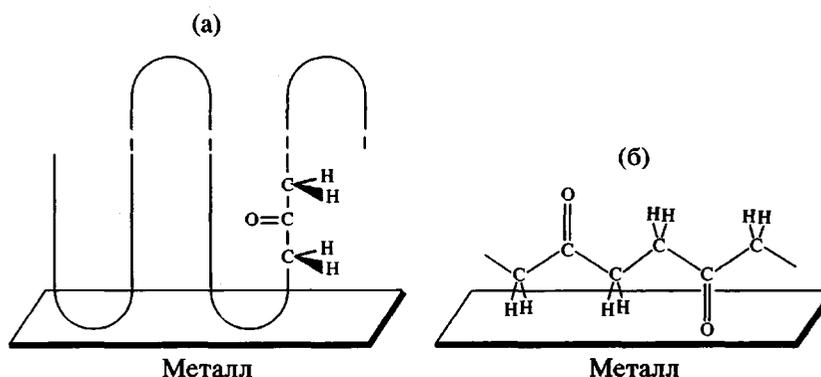


Рис. 7. Ориентация цепей ПЭК относительно поверхности золота в кристаллах со сложенными (а) и с вытянутыми цепями (б).

гается от 1713 до 1699 см^{-1} , частота полосы $\delta(\text{CH}_2)$ – от 1410 до 1415 см^{-1} . Относительные интенсивности этих полос увеличиваются. Значения частот указывают на то, что в пленке А преобладает кристаллическая структура ПОК- β (табл. 1 и работа [1]), состоящая из вытянутых полимерных цепей. Изменения в интенсивностях также можно объяснить изменением конформации цепи ПЭК. Действительно, в кристаллической фазе ПОК- β есть две неэквивалентные цепи на элементарную ячейку. Плоскости углеродного скелета этих цепей образуют друг с другом угол 80° (рис. 8). Видимо, кристаллиты ориентированы относительно поверхности металла таким образом, что для половины цепей оси c и b параллельны, а ось a перпендикулярна поверхности металла. В этом случае дипольные моменты перехода колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{CH}_2)$ перпендикулярны, а дипольные

моменты мод $w(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{asym}}(\text{CC}(\text{O})\text{C})$ и $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ параллельны поверхности металла (рис. 7б). Для второй половины цепей ось c параллельна, ось a почти параллельна, а ось b почти перпендикулярна золотой подложке. В этом случае интенсивность всех отмеченных выше колебаний (за исключением малоинтенсивного $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$) будет мала.

Следует подчеркнуть, что пленки нанометровой толщины имеют сложный состав. Действительно, в спектрах пленок толщиной 8 (Б) и 12 нм (В) полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ имеет плечо около 1699 см^{-1} , которое менее заметно для пленки толщиной 12 нм. Из этого следует, что небольшое количество фазы ПОК- β присутствует в данной пленке. Аналогично, плечо при 1713 см^{-1} в спектре пленки толщиной 5 нм свидетельствует о присутствии небольшого коли-

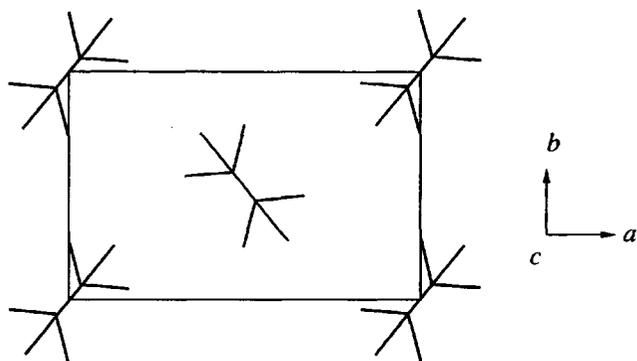


Рис. 8. Проекция ba элементарной ячейки ПЭК для фазы ПОК- β .

чества ламелярных кристаллов в этом образце при преобладании кристаллов с вытянутыми цепями. Последнее может быть вызвано более сильным влиянием взаимодействия многочисленных карбонильных групп ПЭК с поверхностью металла в более тонких пленках. Нужно отметить также отсутствие спектральных проявлений фазы ПОК- α в пленках на поверхности золота. По-видимому, металл препятствует фазовому переходу от ПОК- β к ПОК- α при охлаждении в процессе приготовления образцов.

Данные атомно-силовой микроскопии (рис. 5) показывают, что пленка толщиной 12 нм включает классические сферолиты различного размера с радиально расходящимися лучами. Сферолиты такой толщины содержат ламелярные кристаллы со сложными цепями, что хорошо согласуется с выводами, полученными из ОА-спектров. В пленке толщиной 8 нм также есть сферолиты, но в меньшем количестве. На поверхности находится некоторое количество связей полимерных нитей. В пленке встречаются провалы глубиной 5–6 нм. В пленке толщиной 5 нм нет сплошного полимерного покрытия поверхности металла и нет следов сферолитов. Пленка состоит из полимерных пачек высотой от 2 до 4 нм. На пачках лежат связки полимерных нитей. Сравнение данных атомно-силовой микроскопии и колебательных спектров делает вероятным предположение, что нити являются зародышами лучей сферолитов и состоят из кристаллитов со сложными цепями, в то время как пачки образованы кристаллитами ПОК- β .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали перспективность использования ИК-спектроскопии для идентификации фаз ПОК- α и ПОК- β по линиям межмолекулярных колебаний; для проведения

фазового анализа супертонких пленок ПЭК на поверхности металлов, для выявления характера кристаллизации и ориентации полимерных цепей относительно поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Л.А. Кузик, Е.В. Алиевой, А.Х. Купцову за помощь в проведении экспериментов, компании "Shell Research and Technology Center" (Амстердам) за приготовление образцов полиэтиленкетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Vito S., Ciardelli F., Benedetti E., Bramanti E. // Polym. Adv. Technol. 1997. V. 8. № 1. P. 53.
2. Shkrabo D.M., Zhizhin G.N., Kuzik L.A., Garbuzova I.A. // Vibrat. Spectrosc. 1998. V. 17. № 1. P. 155.
3. Zhizhin G.N., Alieva E.V., Kuzik L.A., Yakovlev V.A., Shkrabo D.M., van der Meer A.F.G., van der Wiel M.J. // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. № 1. P. 1.
4. Drent E., Budzelaar H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 11. P. 663.
5. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Кендалла Д. М.: Мир, 1970.
6. Klop E.A., Lommerts B.J., Veurink J., Aerts J., van Puijebroek R.R. // J. Polym. Sci. B. 1995. V. 33. № 2. P. 315.
7. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
8. Durig J.R., Feng F.S., Wang A., Phan H.V. // Can. J. Chem. 1991. V. 69. № 11. P. 1827.
9. Fogarasi G., Pulay P. // Vibrational Spectra and Structure / Ed. by Durig J.R. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 14. P. 125.
10. Snyder R.G., Schachtsnyder J.H. // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21. № 1. P. 169.
11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Kosebi S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.J. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
12. Тимофеева Т.М., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 966.
13. Engelsen S.B., Fabricius J., Rasmussen K. // Acta Chem. Scand. 1994. V. 48. № 7. P. 553.
14. Jonsdottir S.O., Rasmussen K. // New J. Chem. 1995. V. 19. № 11. P. 1113.
15. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
16. Pearce H.A., Sheppard N. // Surf. Sci. 1976. V. 59. № 1. P. 205.

Vibrational Spectra of Polyethyleneketone in the Bulk and on the Gold Surface

D. M. Shkrabo*, G. N. Zhizhin*, S. A. Klimin*, and G. Beitel**

**Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
Troitsk, Moscow oblast, 142190 Russia*

***Department MP TF, Infineon Technologies,
Otto Hahn Ring 6, Munich, D-81730 Germany*

Abstract—Raman ($120\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) and IR ($10\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) spectra were measured for bulk polyethyleneketone samples. Reflection-absorption spectra ($500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) and absorption spectra of surface electromagnetic waves ($1000\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) were obtained for 5–12-nm thick polyethyleneketone films on the gold surface. The spectral lines were assigned by normal coordinate analysis. It was found that folded-chain lamellar crystals prevailed in 8–12-nm films on the gold surface and extended-chain crystals prevailed in the films of 5 nm thickness. The intermolecular vibrations of the low-temperature crystalline phase of polyethyleneketone were shown to have higher frequencies than the same modes of the high-temperature crystalline phase.